### 材料科学特別講義：統計力学とその応用

### §1. 前回の復習：ボルツマン分布と分配関数

ボルツマン分布によれば、ある粒子がエネルギー を持つ状態 に存在する確率は、状態 の他の性質にはよらず、そのエネルギー のみの関数として決まります。具体的には、その確率は指数関数 に比例します。ここで、 であり、 はボルツマン定数、 は絶対温度です。

確率分布関数 は以下のように書けます。

この式に含まれる規格化定数 は、確率の総和が1になるように定めるための定数です。

この は、すべての状態についてのボルツマン因子 の和であることから**状態和**、あるいは物理的に非常に重要な意味を持つことから**分配関数 (Partition Function)** と呼ばれます。

### §2. 分配関数の熱力学的な意味

さて、この分配関数 にはなぜ特別な名前が付けられているのでしょうか。それは、分配関数を計算することで、その系の様々な熱力学的な物理量を導き出すことができる、非常に便利な量だからです。

#### 2.1 内部エネルギーとの関係

まず、系のマクロなエネルギーである**内部エネルギー**  と分配関数の関係を見ていきましょう。 個の独立な粒子からなる系を考えます。この系の全分配関数 は、後ほど詳しく説明する**分配関数の乗法原理**により、1粒子の分配関数 の 乗で与えられます。

この全分配関数の自然対数 を で微分してみましょう。

ここで、 の定義式 を で微分すると、

となります。これを上の式に代入すると、

右辺の括弧の中は、**1粒子のエネルギーの期待値（平均値）** を表しています。

系の内部エネルギー は、 個の粒子のエネルギーの期待値の総和ですから、 となります。よって、次の重要な関係式が得られます。

さらに、 の関係を使うと、微分変数を温度 に変換できます。 なので、

この式が示すように、系の分配関数 が分かれば、それを温度で微分することで内部エネルギー を計算できるのです。

#### 2.2 ヘルムホルツの自由エネルギーとの関係

分配関数の重要性は内部エネルギーに留まりません。熱力学におけるもう一つの重要な状態量である**ヘルムホルツの自由エネルギー**  とも密接な関係があります。

熱力学における**ギブス-ヘルムホルツの式**を思い出してみましょう。

一方、先ほど導出した内部エネルギーの式 を変形すると、

となります。この二つの式を比較すると、積分定数の違いを除いて、

という関係が導かれます。すなわち、

が得られます。系の微視的な状態（エネルギー準位など）の情報から計算される分配関数 の対数をとり、 を掛けるだけで、マクロな熱力学量であるヘルムホルツの自由エネルギーが直接得られるということです。

自由エネルギー が分かれば、エントロピー も の関係から求めることができます。

このように、分配関数は統計力学と熱力学を繋ぐ架け橋となる、極めて中心的な役割を担っています。

### §3. ボルツマンの原理：エントロピーの統計力学的描像

次に、統計力学と熱力学を結びつけるもう一つの重要な原理、**ボルツマンの原理**について説明します。これは、熱力学では現象論的に導入された「エントロピー」という謎多き量に、統計力学的な意味を与えるものです。

ボルツマン分布が実現されるのは、配置数 が最大となるときでした。この最大配置数の対数 を計算してみましょう。配置数の定義式とスターリングの公式（）を用いると、

ここに、ボルツマン分布の関係式 を代入します。

これを の式に代入して整理すると、

ここで （全粒子数）、（内部エネルギー）ですから、

この両辺にボルツマン定数 を掛けて、 と の関係を用いると、

熱力学におけるエントロピーの定義 と比較すると、

という、非常にシンプルで美しい関係式が導かれます。これが**ボルツマンの原理**です。

この式は、19世紀末に物理学者のルートヴィッヒ・ボルツマンによって提唱されました。彼の墓石にも刻まれているこの式は、**エントロピー というマクロな量が、そのマクロな状態を実現する微視的な状態の数（配置数 ）の対数に比例する**ことを示しています。熱力学第二法則が示す「エントロピーは増大する」という現象は、統計力学的には「系はより実現されやすい（＝配置数の大きい）状態へ自発的に移行していく」という、確率論的な法則として理解できるのです。これまで実体の掴みにくかったエントロピーに、明確な物理的描像が与えられた瞬間でした。

### §4. 分配関数の乗法原理

講義の前半で、N粒子系の全分配関数を と天下り的に用いましたが、ここでその根拠となる**分配関数の乗法原理**について詳しく説明します。

#### 4.1 N粒子系への応用

相互作用のないN個の独立な粒子からなる系を考えます。粒子 () がとりうる微視的な状態を とし、その時のエネルギーを とします。 系全体の状態は、各粒子の状態の組み合わせ によって決まり、その時の全エネルギー は、各粒子のエネルギーの単純な和で与えられます。

系の全分配関数 は、系がとりうる**すべての状態の組み合わせ**  について、ボルツマン因子を足し合わせることで得られます。

指数関数の性質 を用いると、指数関数の中の和は、指数関数の積に変換できます。

ここが重要な点です。「すべての組み合わせについての和」と「各要素の積」という演算は、その順序を交換することができます。プログラミングで言えば、多重ループのネスト構造を入れ替えるような操作に相当します。

括弧の中身は、粒子 の1粒子分配関数 の定義そのものです。

したがって、

という関係が導かれます。これが**分配関数の乗法原理**です。系の全分配関数は、独立な部分系の分配関数の積で表されるのです。 特に、考えている粒子がすべて同種で区別がない場合、各粒子の分配関数はすべて同じ となりますから、

となり、最初に用いた関係式が証明されました。

#### 4.2 独立な自由度への応用

乗法原理は、独立な「粒子」だけでなく、独立な「自由度」に対しても適用できます。 例えば、ある1つの粒子が、並進運動と振動運動という2つの独立な自由度を持つとします。「独立」とは、粒子の全エネルギー が、並進運動のエネルギー と振動運動のエネルギー の単純な和で書けることを意味します。

このとき、この粒子の分配関数 は、

和と積の順序を交換すると、

となり、全分配関数は、並進運動の分配関数 と振動運動の分配関数 の積として表せます。

#### 4.3 計算論的な利点

この乗法原理は、単に数学的にエレガントであるだけでなく、計算上、極めて大きな利点をもたらします。 もし乗法原理を知らずに、すべての状態の組み合わせについて和を計算しようとすると、状態数が 、粒子数が の場合、 回もの膨大な計算が必要になります。これは粒子数が少し増えるだけで、いわゆる「組み合わせ爆発」を起こし、計算が事実上不可能になります。 しかし、乗法原理を用いれば、まず1粒子の分配関数（ 回の計算）を求め、それを 乗するだけで済みます。これにより、計算量を劇的に削減できるのです。

*参考: Webで公開しているプログラム state\_sum.py は、この二つの計算方法の結果が一致することと、計算量の違いを体験するためのものです。*

### §5. 古典統計力学の応用：単原子分子理想気体

それでは、これまで学んだ道具を使って、具体的な系である**単原子分子理想気体**の性質を導出してみましょう。

#### 5.1 １粒子分配関数の導出（和から積分へ）

理想気体では粒子間の相互作用は無視できるので、乗法原理が使えます。まず、1粒子の分配関数 を計算します。 単原子分子のエネルギーは、その運動エネルギーのみと考えます。

ここで問題となるのは、運動量 や位置 は連続的な値をとるため、状態についての「和」 をどう扱うかです。 ここで**位相空間**という概念を思い出します。位相空間は、系のすべての粒子の位置と運動量を座標軸とする空間です。古典統計力学では、この連続的な位相空間を微小な体積要素 で分割し、その一つ一つを微視的状態とみなすことで、和を積分に置き換えます。

この の値は古典論の範囲では決められませんが、幸いなことに多くの物理量の計算では最終的に消去されます。（ちなみに、量子力学統計力学では、はプランク定数 の3乗、 に対応することが知られています）

この置き換えを用いて、1粒子分配関数 を計算します。

位置に関する積分は、分子が体積 の中に存在することから、単純に となります。運動量に関する積分は、3つの独立なガウス積分の積です。 ガウス積分の公式 を用いると、

についても同様なので、3つの積を考えると、

これが単原子分子理想気体の1粒子分配関数です。

#### 5.2 ヘルムホルツエネルギーと理想気体の状態方程式

粒子系の全分配関数は です。

ここからヘルムホルツエネルギー を計算します。

熱力学の関係式 を用いて、気体の圧力 を求めてみましょう。

これは、まさしく**理想気体の状態方程式**です。ミクロな粒子の運動から出発して、マクロな気体の法則を導出することができました。

#### 5.3 エネルギーの期待値とエネルギー等分配則

次に、1粒子のエネルギーの期待値 を計算します。 の関係を使います。

これを で微分すると、

を代入すると、

これは、**単原子分子1個あたりの平均エネルギーが である**ことを示しています。 この結果はさらに深い意味を持っています。運動エネルギーは という3つの独立な運動の自由度から成り立っています。系の対称性から、各方向のエネルギーの期待値は等しいはずです。

したがって、

となります。これは、**エネルギーが運動の自由度１つあたり ずつ均等に分配される**ことを意味しており、**エネルギー等分配則**と呼ばれます。これは古典統計力学が適用できる系において、広く成り立つ重要な法則です。

### §6. ギブスのパラドックスと修正ボルツマン統計

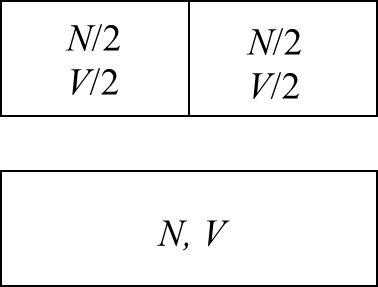
これまでの議論で、古典統計力学は理想気体の性質を見事に説明できることが分かりました。しかし、この理論には一つ、深刻な問題が潜んでいました。それが**ギブスのパラドックス**です。

#### 6.1 ギブスのパラドックスとは

先ほど導出したヘルムホルツエネルギー や、そこから計算されるエントロピー をよく見てみましょう。

ここで、エントロピーやエネルギーのような熱力学量は、系のサイズに比例する**示量性 (extensive quantity)** を持つべきです。つまり、系の体積 と粒子数 を同時に2倍にすれば、エントロピー も2倍になるはずです。 しかし、上の式の対数の中を見てください。 という項が含まれています。 とすると、この項のためにエントロピーは単純に2倍になりません。これは熱力学の要請と矛盾します。

この矛盾は、次のような思考実験でより明確になります。 体積 の容器を中央の仕切りで二つに分け、それぞれの部屋（体積 ）に同種の気体分子を 個ずつ入れます。



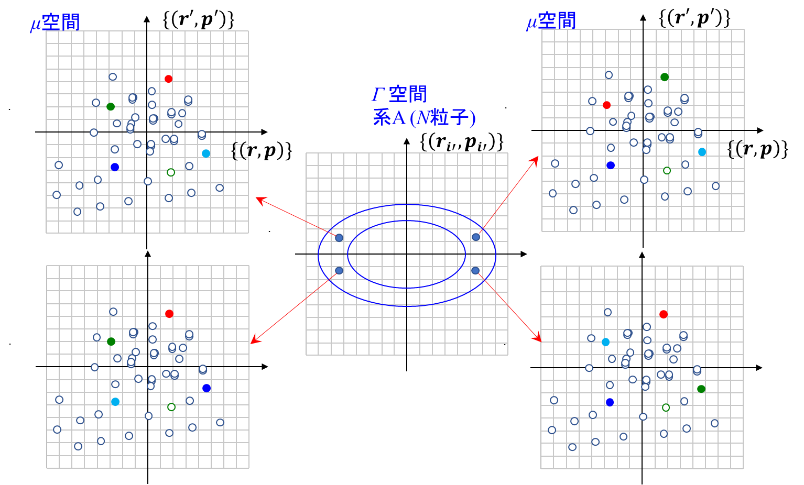
このときの全エントロピー は、片方の部屋のエントロピーの2倍です。

次に、この仕切りをそっと取り除きます。粒子は同種なので、見た目には何も変化は起こらず、熱力学的な状態は変わらないはずです。よってエントロピーも変化しないはずです。 しかし、我々の式で計算すると、仕切りを外した後の状態は「 個の粒子が体積 を占める状態」なので、そのエントロピー は、

となり、 とは異なってしまいます。仕切りという本質的でないものの有無によってエントロピーが変わってしまう。これが**ギブスのパラドックス**です。

#### 6.2 原因：同種粒子の不可弁別性

このパラドックスはなぜ生じたのでしょうか。結論から言うと、**同種の粒子を区別できるものとして数え上げてしまった**ことが原因です。 我々が配置数や分配関数を計算する際、例えば粒子Aが位置 に、粒子Bが位置 にいる状態と、粒子Bが位置 に、粒子Aが位置 にいる状態を、別々の状態としてカウントしていました。 しかし、量子力学の世界では、電子や原子のような同種の粒子は原理的に**区別不可能（不可弁別）**であるとされています。粒子Aと粒子Bを入れ替えただけの状態は、元の状態と全く同一の微視的状態であり、二重に数えてはならなかったのです。



*N*個の同種の粒子の*Γ* 空間: 粒子に番号を付けて区別している

=> *Γ* 空間中には、粒子を入れ替えても同じ微視的状態 (下の4つのμ空間) の点がある

#### 6.3 修正ボルツマン分布と分配関数の修正

個の同種の粒子を区別して数え上げた場合、粒子の入れ替えの組み合わせである 通りだけ、状態を過剰に数えていることになります。 そこで、この過剰計算を補正するために、これまで計算してきた分配関数 と配置数 を で割るという修正を行います。

,

このように修正された統計を**修正ボルツマン分布**と呼びます。

この修正された分配関数を用いて、ヘルムホルツエネルギー を再計算してみましょう。

ここで、スターリングの公式 を用います。

対数の性質 を用いて整理すると、

この式からエントロピー を求めると、

これは**サッカー・テトローデの式**として知られています。

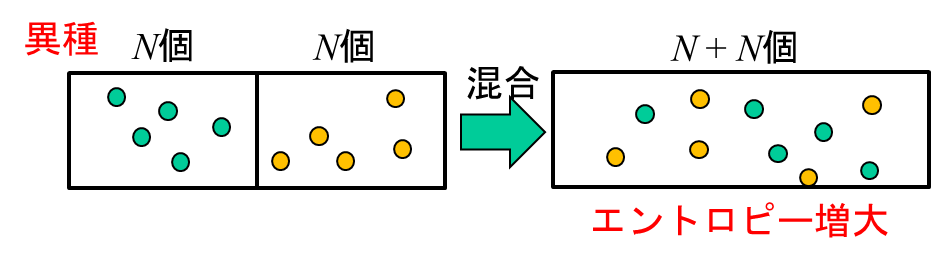
#### 6.4 パラドックスの解消

修正されたエントロピーの式 を見てください。対数の中が、以前は だったのに対し、今度は となっています。 は粒子一個あたりの体積であり、これは系のサイズに依らない**示強性 (intensive quantity)** の量です。 系のサイズを2倍に、つまり としても、 の値は変わりません。式の先頭に が掛かっているため、エントロピー はきちんと2倍になります。

これにより、エントロピーの示量性が回復し、ギブスのパラドックスは解消されます。古典統計力学の困難は、量子力学的な粒子の性質である「不可弁別性」を先取りして導入することで、見事に解決されたのです。

#### 6.5 混合エントロピー

最後に、異種の気体を混合した場合を考えてみましょう。仕切りの両側に、異なる種類の分子が 個ずつ、体積 の部屋に入っているとします。



この時のエントロピーは

です。

仕切りを外すと、それぞれの種類の分子は体積 の空間に広がります。 このときのエントロピー変化は、それぞれの気体のエントロピー増加の和になります。

分子Aのエントロピーは の変化により だけ増加し、分子Bについても同様です。したがって、全エントロピーは だけ増加します。これは**混合のエントロピー**と呼ばれ、不可逆な混合過程でエントロピーが増大するという熱力学の法則と一致します。

このように、同種の粒子は区別できないという修正は、示量性の問題を解決するだけでなく、混合現象に関する我々の直観とも一致する結果を与えるのです。