

第6回 開いた系の分布関数

理学部 物理科学科 齊藤 国靖

2025年8月6日

1 熱浴と接触した系

1.1 熱浴

前回までのミクロカノニカル分布はエネルギー E が一定である孤立系^{*1}の微視的状态に対する分布関数である。これに対し、エネルギーではなく温度 T が一定である系の分布関数ほどの様なものか考えてみよう [1]。まず、温度が一定の系を考えるため、第2回の熱的相互作用する2つの部分系 A, A' を用いる。第2回では A, A' の大きさは同程度であり、熱平衡状態において同じ温度になることが示された。ここでは、図1の様に、 A' は A に比べて十分大きく ($A' \gg A$)、

A' の温度は A との熱的相互作用によって全く変化しない

とする。このとき、 A' のことを A に対する**熱浴**という。例えば、温度が T の部屋に冷たい水を入れたコップを放置しておく、やがてコップの水の温度は T になるが、部屋の温度は相変わらず T のままである。つまり、コップの水を A とすると、部屋全体は熱浴 A' の役割を果たす。

1.2 カノニカル分布

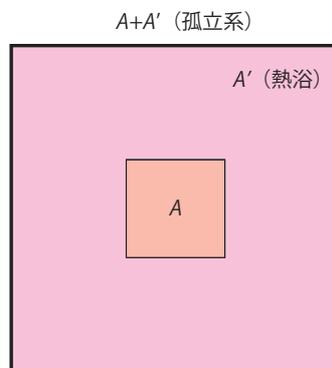


図1

^{*1} またはエネルギーが $E \sim E + \Delta E$ の間にある孤立系。

図1の様に、熱浴 A' と熱的相互作用する系 A のことを**部分系**という。 A' の温度は T であり、 A の有無に関わらず一定である。 また、 A と A' は熱平衡状態にあり、 A の温度は A' と同じ T である。 なお、 A に含まれている分子の数 N や体積 V は変化しないとする*2。 ところで、 A の温度は T に指定されているが、 A のエネルギーは特に指定されていない。 そこで、

A がある微視的状态 r をとったとき、そのエネルギーが E_r になる

とする*3。 このとき、熱浴も含めた結合系 $A + A'$ は孤立系であるから、結合系のエネルギーを E_{tot} とすれば、 A' のエネルギーは $E' = E_{\text{tot}} - E_r$ となる。 また、 A が微視的状态 r をとったとき、 A' はエネルギーが E' である様な微視的状态のいずれかを等確率でとることになる。 従って、 A が微視的状态 r をとる確率 P_r は A' がとり得る微視的状态の数に比例し、

$$\begin{aligned} P_r &= C' W'(E') \\ &= C' W'(E_{\text{tot}} - E_r) \end{aligned} \quad (1)$$

となる。 但し、 C' は比例定数である。 また、部分系 A は熱浴 A' や結合系 $A + A'$ に比べて十分小さいため、 A のエネルギー E_r も全エネルギー E_{tot} に比べて十分小さいはずである。 そこで、

$$E_r \ll E_{\text{tot}}$$

として $W'(E_{\text{tot}} - E_r)$ の対数をテイラー展開の1次までで近似すると

$$\ln W'(E_{\text{tot}} - E_r) \approx \ln W'(E_{\text{tot}}) - \left[\frac{\partial}{\partial E'} \ln W'(E') \right]_{E'=E_{\text{tot}}} E_r \quad (2)$$

となる。 ここで、右辺の第2項の係数は E_r を含んでおらず、逆温度の定義式を使うと*4

$$\left[\frac{\partial}{\partial E'} \ln W'(E') \right]_{E'=E_{\text{tot}}} = \beta \quad (3)$$

である。 但し、 $\beta = 1/k_B T$ の温度 T は、 A' のエネルギーが E_{tot} であるときの温度であり、 A を含まないときの温度である。 しかし、熱浴である A' の温度は A との熱的相互作用によって全く変化しないから、 A と A' が熱平衡状態にあるときの温度 T と同一視しても構わない。 式(2)、(3)を式(1)の対数に代入すると

$$\begin{aligned} \ln P_r &= \ln C' + \ln W'(E_{\text{tot}} - E_r) \\ &\approx \ln C' + \ln W'(E_{\text{tot}}) - \beta E_r \\ &\equiv \ln C - \beta E_r \end{aligned}$$

*2 つまり、 A の分子数 N 、体積 V 、温度 T は一定である。 一方、典型的な孤立系の場合、分子数 N 、体積 V 、エネルギー E が一定である。

*3 エネルギーが E_r である様な微視的状态 r は複数あってもよい。 つまり、微視的状态 r が縮退していても、ここではそのうちの一つの微視的状态について考える。

*4 第3回を参照。

となる。但し、 $C \equiv C'W'(E_{\text{tot}})$ は定数である。よって、 A の微視的状態 r が実現する確率は

$$P_r = Ce^{-\beta E_r} \quad (4)$$

で与えられ、定数 C は P_r の規格化条件

$$\sum_r P_r = 1 \quad (5)$$

で決まり、

$$C \sum_r e^{-\beta E_r} = 1, \quad \therefore C = \frac{1}{\sum_r e^{-\beta E_r}} \quad (6)$$

となる。ここで、

r に関する和 \sum_r は A がとり得る全ての微視的状態に対するもの

であり、エネルギー E_r の値には何ら制限がないことに注意しよう*5。式 (6) を (4) に代入し、

カノニカル分布

$$P_r = \frac{e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}} \quad (7)$$

が得られる。式 (7) は温度が T で与えられる系のマクロな物理量の平均値を求めるのに有用な分布関数であり、分子の $e^{-\beta E_r}$ は第 4 回でも登場したボルツマン因子である。

1.3 ミクロカノニカル分布との関係

A の温度 T は一定であるが、エネルギーは指定されていないため、 A のエネルギーは何らかの分布に従うと考えられる。そこで、 A のエネルギー分布を調べるため、第 2 回で導出した確率

$$P(E) = C'W(E)W'(E_{\text{tot}} - E) \quad (8)$$

を用いる。ここで、 $P(E)$ は A のエネルギーが E となる確率であり、 A のエネルギー分布を表す。また、 $W(E)$ は A のエネルギーが E である様な微視的状態の数、 $W'(E') = W'(E_{\text{tot}} - E)$ は A' のエネルギーが $E' = E_{\text{tot}} - E$ である様な微視的状態の数、 C' は比例定数である。これまでと同様、 $E \ll E_{\text{tot}}$ であるから、式 (2) の様に、式 (8) の対数をテイラー展開の 1 次までで近似すると

$$\begin{aligned} \ln P(E) &= \ln \{C'W(E)\} + \ln W'(E_{\text{tot}} - E) \\ &\approx \ln \{C'W(E)\} + \ln W'(E_{\text{tot}}) - \beta E \\ &\equiv \ln \{CW(E)\} - \beta E \end{aligned}$$

*5 これはミクロカノニカルアンサンブルの場合と対比されるべき点である。孤立系の微視的状態の数を数え上げるとき、エネルギーが $E \sim E + \Delta E$ であるという制限を課さなければならないが、カノニカル分布にはこの様な制限がない。これにより、実際の計算はミクロカノニカル分布よりもカノニカル分布の方がはるかに簡単である。

となる。但し、定数 C の定義は先程と同じである。よって、 A のエネルギーの分布関数は

$$P(E) = CW(E)e^{-\beta E} \quad (9)$$

となる。

第2回で示した様に、 $W(E) \sim E^f$ は E の急激な増加関数である*6。一方、 $e^{-\beta E}$ は E の急激な減少関数であるから、式(9)は増加関数と減少関数の掛け算であり、エネルギーのある値 \bar{E} に鋭いピークを持つ。つまり、 A の温度 T は一定でも、エネルギー E は平均値 \bar{E} の周りで揺らいでいる。この揺らぎの幅は A が大きくなる程ゼロに近づき、 A が巨視的な大きさであれば常に

$$E \approx \bar{E}$$

と考えられる。仮に A が A' との熱的相互作用を断たれて孤立系となり、エネルギーがほぼ \bar{E} で一定になったとしても、 A の状態は元の状態とほとんど変わらない。従って、 A' から切り離される前の A の物理量の値は、 A' から切り離されて孤立系になった後の値とほぼ同じである。つまり、

A の物理量の平均値を計算する上では、温度が T のカノニカル分布を用いても、エネルギーが \bar{E} のミクロカノニカル分布を用いても、結果は等しくなる。

2 物理量と分配関数

2.1 エネルギー

カノニカル分布を用いて部分系 A の物理量の平均値を求めよう。 A が微視的状态 r をとったとき、ある物理量が O_r になる場合を考える。このとき、 O_r の平均値は、式(7)のカノニカル分布を重みとして、 A がとり得る全ての微視的状态 r に対して計算され、

$$\bar{O} = \frac{\sum_r O_r e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}} \quad (10)$$

となる。例えば、物理量がエネルギーであれば、 $O_r = E_r$ として、エネルギーの**平均値**

$$\bar{E} = \frac{\sum_r E_r e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}} \quad (11)$$

が求まる。また、 $O_r = E_r^2$ とすれば、エネルギーの**二乗平均**

$$\overline{E^2} = \frac{\sum_r E_r^2 e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}} \quad (12)$$

が得られる。そこで、これらの平均値を簡単に計算するための便利な関数として

*6 f は A の自由度の数である。

分配関数

$$Z \equiv \sum_r e^{-\beta E_r} \quad (13)$$

を導入しよう。まず、分配関数を逆温度 β で微分すると

$$\begin{aligned} \frac{\partial Z}{\partial \beta} &= \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_r e^{-\beta E_r} \\ &= - \sum_r E_r e^{-\beta E_r} \end{aligned}$$

となる。これは式 (11) の右辺の分子に代入することができ、エネルギーの平均値は

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \frac{1}{\sum_r e^{-\beta E_r}} \left(- \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) \\ &= - \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \\ &= - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \end{aligned} \quad (14)$$

と書き換えられる。但し、式 (13) を代入した。また、分配関数を β で 2 回微分すると

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} &= \frac{\partial}{\partial \beta} \left(- \sum_r E_r e^{-\beta E_r} \right) \\ &= \sum_r E_r^2 e^{-\beta E_r} \end{aligned}$$

となり、式 (12) の右辺の分子に一致する。従って、エネルギーの二乗平均は

$$\begin{aligned} \overline{E^2} &= \frac{1}{\sum_r e^{-\beta E_r}} \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \right) \\ &= \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \end{aligned} \quad (15)$$

となる。但し、式 (13) を代入した。さらに、式 (14) の両辺を β で微分すると

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} &= \frac{\partial}{\partial \beta} \left(- \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \right) \\ &= - \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) \\ &= \frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 - \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \\ &= \left(- \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 - \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \\ &= \bar{E}^2 - \overline{E^2} \end{aligned} \quad (16)$$

となる。但し、式 (14), (15) を用いた。よって、エネルギーの**分散**が

$$\begin{aligned} \overline{(\Delta E)^2} &= \overline{(E - \bar{E})^2} \\ &= \overline{E^2} - \bar{E}^2 \end{aligned}$$

で与えられることを用いると、式 (16) より、

$$\begin{aligned} \overline{(\Delta E)^2} &= -\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \\ &= \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z \end{aligned} \quad (17)$$

となる。但し、式 (14) を代入した。以上、分配関数を用いたエネルギーの平均値と分散に関する表式は次の様にまとめられる。

エネルギーの平均値と分散

$$\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z, \quad \overline{(\Delta E)^2} = \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z$$

2.2 エネルギーの平均値に関する補足

エネルギーの平均値について一点だけ補足しよう。部分系 A の全ての微視的状态のエネルギーが

$$E_r \rightarrow E_r + E_0$$

の様に定数 E_0 だけ変化すると、エネルギーの平均値も E_0 だけ変化するはずである。これを確認するため、式 (13) により新しい分配関数 Z' を計算すると

$$\begin{aligned} Z' &= \sum_r e^{-\beta(E_r + E_0)} \\ &= e^{-\beta E_0} \sum_r e^{-\beta E_r} \\ &= e^{-\beta E_0} Z \end{aligned}$$

となり、元の分配関数 Z に因子 $e^{-\beta E_0}$ を掛けたものとなる。つまり、分配関数の対数は

$$\ln Z' = \ln Z - \beta E_0$$

となる。式 (14) より、 Z' を用いて新しいエネルギーの平均値を計算すると

$$\begin{aligned} \bar{E}' &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z' \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z + E_0 \\ &= \bar{E} + E_0 \end{aligned}$$

となり、確かにエネルギーの平均値も E_0 だけ変化することが解る。

2.3 熱容量

分配関数 Z を用いて、熱容量の表式も導出しておこう。エネルギーの分散の表式 (17) にエネルギーの平均値の表式 (14) を代入すると

$$\begin{aligned} \overline{(\Delta E)^2} &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \right) \\ &= -\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \end{aligned} \quad (18)$$

となる。ここで、温度は $T = 1/k_B\beta$ であることを利用して、 β の微分を

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \beta} &= \frac{\partial T}{\partial \beta} \frac{\partial}{\partial T} \\ &= \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{k_B\beta} \right) \frac{\partial}{\partial T} \\ &= -\frac{1}{k_B\beta^2} \frac{\partial}{\partial T} \\ &= -k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \end{aligned} \quad (19)$$

の様に T の微分に変換すると、式 (18) は

$$\begin{aligned} \overline{(\Delta E)^2} &= k_B T^2 \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \\ &= k_B T^2 C \end{aligned}$$

となる。ここで、 $\partial \bar{E} / \partial T$ は体積一定の下で行われ、 C は定積熱容量である。つまり、

定積熱容量

$$C = \frac{1}{k_B T^2} \overline{(\Delta E)^2} \quad (20)$$

式 (20) は熱容量とエネルギーの分散が比例関係にあること

$$C \propto \overline{(\Delta E)^2}$$

を示している。熱容量は、与えられた熱に対して A の温度がどの程度変化するかを測る量なので、 A の応答を表す量であるという。一方、エネルギーの分散は A に内在する揺らぎを測る量であり、 A の微視的状态の様子を表す量である。従って、式 (20) は A の応答と揺らぎを関係づけており、**揺動散逸定理**と呼ばれるものの一つである。なお、分散は常に正 $\overline{(\Delta E)^2} > 0$ なので、式 (20) によって熱容量も正 $C > 0$ であることが保証される。

2.4 圧力

次に、 A の微視的状態 r がある外部パラメータ x によって変化する場合を考えよう。このとき、 A のエネルギー E_r も x に依存し、外部パラメータが $x \rightarrow x + dx$ に変化すると、エネルギーは

$$dE_r = \frac{\partial E_r}{\partial x} dx \quad (21)$$

だけ変化する。一般に、エネルギーの勾配に負符号をつけたものは力を表すため、

$$X_r \equiv -\frac{\partial E_r}{\partial x} \quad (22)$$

を一般化力と定義する。また、熱の出入りではなく、外部パラメータによるエネルギーの変化 dE_r は系になされた仕事である。従って、 A が外にする仕事は（符号に気を付けて考えると）

$$d'W_r = -dE_r$$

で与えられ、式 (21), (22) を用いると

$$\begin{aligned} d'W_r &= -\frac{\partial E_r}{\partial x} dx \\ &= X_r dx \end{aligned} \quad (23)$$

となる。但し、 d' の記号は A がする仕事が微小であることを示すだけで、仕事の差を意味する訳ではないので注意。

ところで、 $d'W_r$ は A がある微視的状態 r にあるときの仕事であり、 A が別の微視的状態 r' にあるときの仕事 $d'W_{r'}$ とは異なる。一方、熱力学における仕事 $d'W$ は外部パラメータの変化に対して一義的に決まり、従って式 (23) の統計平均として与えられるべきものである。つまり、

$$\begin{aligned} d'W &= \overline{d'W_r} \\ &= \bar{X} dx \end{aligned} \quad (24)$$

である。ここで、一般化力の平均値 \bar{X} の求め方は、外部パラメータがどの様に変化するかによって決まる。例えば、外部パラメータが変化する間、 A の熱平衡状態が保たれる様な準静的過程の場合、 \bar{X} は A の微視的状態がカノニカル分布に従うとして計算した平均値に等しい。つまり、式 (10) を用いると

$$\begin{aligned} \bar{X} &= \frac{\sum_r X_r e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}} \\ &= \frac{\sum_r \left(-\frac{\partial E_r}{\partial x}\right) e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}} \end{aligned} \quad (25)$$

である。但し、式 (22) を代入した。式 (25) の最後の表式は分配関数を用いて書き換えることができる。実際、式 (13) を外部パラメータ x で微分すると

$$\begin{aligned}\frac{\partial Z}{\partial x} &= \frac{\partial}{\partial x} \sum_r e^{-\beta E_r} \\ &= \beta \sum_r \left(-\frac{\partial E_r}{\partial x} \right) e^{-\beta E_r}\end{aligned}$$

となるから*7, これを式 (25) の右辺の分子に代入すると

$$\begin{aligned}\bar{X} &= \frac{1}{\sum_r e^{-\beta E_r}} \frac{1}{\beta} \frac{\partial Z}{\partial x} \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial x} \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial x} \ln Z\end{aligned}\tag{26}$$

となる。但し、式 (13) を代入した。

例として、外部パラメータ x が A の体積 V である場合を考えよう。 $x = V$ なので、式 (24) は

$$d'W = \bar{X} dV$$

となり、この場合の一般化力の平均値 \bar{X} は A の圧力 p であることが解る。つまり、

$$d'W = p dV$$

であり、 $x = V$, $\bar{X} = p$ と式 (26) より

圧力

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z\tag{27}$$

が得られる。ここで、上式の右辺は β (あるいは温度 T) と V の関数である。従って、式 (27) は p, T, V の間の関係を与える**状態方程式**となる。

2.5 エントロピー

前述のとおり、分配関数 Z は β と V の関数であるから*8, その対数の微小変化は

$$d \ln Z = \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \right) d\beta + \left(\frac{\partial}{\partial V} \ln Z \right) dV$$

*7 明らかに、温度 T および逆温度 β は外部パラメータ x と独立である。

*8 一般に分布関数は β と外部パラメータ x の関数であるが、ここでは $x = V$ に限って話を進める。

となる。式 (11), (27) を代入すると

$$d \ln Z = -\bar{E}d\beta + \beta pdV$$

となる。ここで、右辺の第 1 項を積の微分

$$d(\beta\bar{E}) = \bar{E}d\beta + \beta d\bar{E}$$

を使って書き換え、第 2 項で $pdV = d'W$ とすると

$$\begin{aligned} d \ln Z &= -d(\beta\bar{E}) + \beta d\bar{E} + \beta d'W \\ \therefore d(\ln Z + \beta\bar{E}) &= \beta(d\bar{E} + d'W) \end{aligned} \quad (28)$$

となる。熱力学第 1 法則より、

$$d'Q = d\bar{E} + d'W$$

であるから、式 (28) の右辺を書き換えて

$$\begin{aligned} d(\ln Z + \beta\bar{E}) &= \beta d'Q \\ \therefore k_B d(\ln Z + \beta\bar{E}) &= \frac{d'Q}{T} \end{aligned} \quad (29)$$

となる。さらに、熱力学第 2 法則より、

$$dS = \frac{d'Q}{T}$$

であるから、式 (29) は最終的に

$$\begin{aligned} k_B d(\ln Z + \beta\bar{E}) &= dS \\ \therefore d\left(k_B \ln Z + \frac{\bar{E}}{T}\right) &= dS \end{aligned}$$

となる。よって、定数分の違いを無視して微小変化の中身を比べれば、

エントロピー I

$$S = k_B \ln Z + \frac{\bar{E}}{T} \quad (30)$$

が得られる。なお、式 (30) は分配関数によるエントロピーの表式であるが、カノニカル分布による表式については付録 A を参照してほしい。

2.6 ヘルムホルツの自由エネルギー

式 (30) の両辺に T を掛けると

$$TS = k_B T \ln Z + \bar{E}$$

$$\therefore \bar{E} - TS = -k_B T \ln Z$$

が得られる。上式の左辺はヘルムホルツの自由エネルギー

$$F = \bar{E} - TS$$

であるから、

ヘルムホルツの自由エネルギー

$$F = -k_B T \ln Z \quad (31)$$

である。上式を用いれば、圧力とエントロピーの式 (27), (30) はそれぞれ、熱力学的な関係式

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T, \quad S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$$

によって導くことができる*9。

式 (31) は、ヘルムホルツの自由エネルギーが分配関数の対数で与えられるという簡単な結論以上に重要な結果である。まず、熱力学的な関係式により

$$F = \bar{E} - TS$$

が成立する。式 (31) より、これは

$$-k_B T \ln Z = \bar{E} - TS \quad (32)$$

と書くこともでき、右辺の \bar{E} と S は A' と熱的相互作用をしているときの A のエネルギーの平均値とエントロピーである。ところで、 A が巨視的な大きさであれば、 A の物理量はカノニカル分布を用いても、ミクロカノニカル分布を用いても、結果は同じであるから、式 (32) の右辺のエントロピーをボルツマンのエントロピー

$$S = k_B \ln W(\bar{E})$$

に置き換えても差し支えない。よって、

$$-k_B T \ln Z = \bar{E} - k_B T \ln W(\bar{E})$$

$$\therefore \ln W(\bar{E}) = \ln Z + \beta \bar{E}$$

*9 式 (30) を確認するには、式 (19) を用いればよい。

となり，次の関係が得られる*10．

微視的状態の数と分配関数の関係

$$\ln W(\bar{E}) = \ln Z + \beta \bar{E}$$

3 グランドカノニカル分布

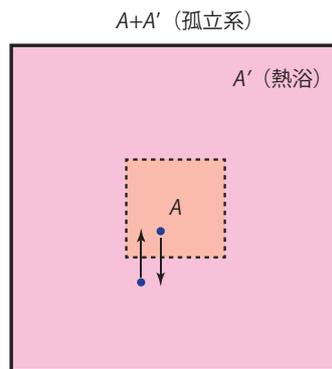


図 2

カノニカル分布を拡張し，熱浴と熱だけでなく分子も交換できる系の分布関数を求めよう．この様な系は，例えば熱平衡状態にある気体の一部分を仮想的な仕切りで囲むことで出来る．図 2 の様に，熱浴 A' と熱的相互作用だけでなく分子も交換できる部分系 A を考えよう．ここでも結合系 $A + A'$ は孤立系であり，結合系のエネルギーと分子数をそれぞれ $E_{\text{tot}}, N_{\text{tot}}$ とする．そこで，

A がある微視的状态 r をとり，エネルギーと分子数がそれぞれ E_r, N_r になった

とする．このとき， A' のエネルギーと分子数をそれぞれ E', N' とすると

$$\begin{aligned} E_{\text{tot}} &= E_r + E' \\ N_{\text{tot}} &= N_r + N' \end{aligned}$$

が成り立つ．また， A が A' と分子を交換できる場合でも， A' はエネルギーと分子数がそれぞれ

$$\begin{aligned} E' &= E_{\text{tot}} - E_r \\ N' &= N_{\text{tot}} - N_r \end{aligned}$$

である様な微視的状态のいずれかを等確率でとることができる．従って， A が微視的状态 r をとる確率 P_r は， A' がとり得る微視的状态の数に比例し，

$$\begin{aligned} P_r &= C' W'(E', N') \\ &= C' W'(E_{\text{tot}} - E_r, N_{\text{tot}} - N_r) \end{aligned} \quad (33)$$

*10 これは式 (30) のエントロピーの表式とボルツマンのエントロピー $S = k_B \ln W(\bar{E})$ を比較しても得られる．

となる。但し、 C' は比例定数であり、 A' の微視的状態の数 $W'(E', N')$ は分子数にも依存している。さらに、 A は A' や $A + A'$ に比べて十分小さいため

$$\begin{aligned} E_r &\ll E_{\text{tot}} \\ N_r &\ll N_{\text{tot}} \end{aligned}$$

であるから、 $W'(E_{\text{tot}} - E_r, N_{\text{tot}} - N_r)$ の対数をテイラー展開の1次までで近似すると

$$\begin{aligned} \ln W'(E_{\text{tot}} - E_r, N_{\text{tot}} - N_r) &\approx \ln W'(E_{\text{tot}}, N_{\text{tot}}) \\ &\quad - \left[\frac{\partial}{\partial E'} \ln W'(E', N') \right]_{\text{tot}} E_r - \left[\frac{\partial}{\partial N'} \ln W'(E', N') \right]_{\text{tot}} N_r \end{aligned} \quad (34)$$

となる。ここで、右辺の第2, 3項の係数は $E' = E_{\text{tot}}, N' = N_{\text{tot}}$ として計算されたものであり、いずれも E_r, N_r を含んでいない。また、第2項の係数は式(3)と同様、 A' の逆温度 β であり、第3項の係数を

$$\alpha \equiv \left[\frac{\partial}{\partial N'} \ln W'(E', N') \right]_{\text{tot}} \quad (35)$$

と置けば、式(33)の対数は

$$\begin{aligned} \ln P_r &= \ln C' + \ln W'(E_{\text{tot}} - E_r, N_{\text{tot}} - N_r) \\ &\approx \ln C' + \ln W'(E_{\text{tot}}, N_{\text{tot}}) - \beta E_r - \alpha N_r \\ &= \ln C - \beta E_r - \alpha N_r \end{aligned}$$

となる。但し、 $C \equiv C' W'(E_{\text{tot}}, N_{\text{tot}})$ は定数である。よって、 A の微視的状態 r の実現確率は

$$P_r = C e^{-\beta E_r - \alpha N_r} \quad (36)$$

となる。ここで、化学ポテンシャル μ を

$$\mu \equiv -\frac{\alpha}{\beta}$$

で定義すると、式(36)は

グランドカノニカル分布

$$P_r = C e^{-\beta(E_r - \mu N_r)} \quad (37)$$

となる。上式の定数 C は P_r の規格化条件によって決まるが、後に詳しく調べるとして、ここでは求めないことにする*11。

いま導出したグランドカノニカル分布とこれまでの分布関数の関係について補足しておこう。もし A が巨視的な大きさの部分系であれば、 A のエネルギーと分子数の値は常に平均値 \bar{E}, \bar{N} とほぼ同じである。従って、仮に A が A' との分子の交換を断たれ、分子数がほぼ \bar{N} で一定になったと

*11 C の逆数は大分配関数と呼ばれるものである。

しても、 A の状態はほとんど変わらない。さらに、 A' との熱的相互作用も断たれて孤立系となり、エネルギーがほぼ \bar{E} で一定になったとしても、やはり A の状態はほとんど変わらない。つまり、 A の物理量の値は、 A' との熱や分子のやり取りが断たれたとしてもほぼ同じままである。従って、

A の物理量の平均値を計算する上では、ミクロカノニカル分布を用いても、カノニカル分布を用いても、あるいはグランドカノニカル分布を用いても、結果は等しくなる。

4 運動する系の分布関数

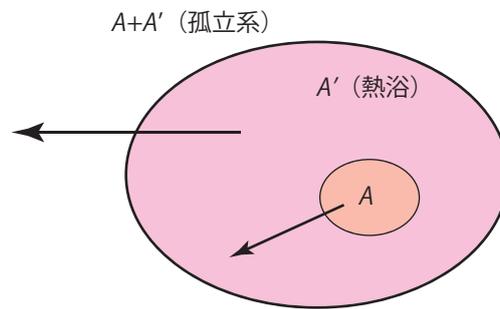


図 3

最後に、重心が運動する系の分布関数を求めよう。図 3 の様に、熱浴 A' と熱的相互作用する部分系 A を考え、 A, A' のそれぞれの重心が運動しているとする。ここでも結合系 $A + A'$ は孤立系であり、結合系のエネルギー ϵ_{tot} は一定であるとする。但し、 ϵ_{tot} は運動する A, A' の運動エネルギーも含めた全エネルギーである。そこで、

A がある微視的状态 r をとり、エネルギーと運動量がそれぞれ E_r, \mathbf{p}_r になった

とする^{*12}。このとき、 A' のエネルギーと運動量をそれぞれ E', \mathbf{p}' とし、 A, A' の質量をそれぞれ M, M' とすると、運動エネルギーも含めた A, A' の全エネルギーはそれぞれ

$$\epsilon_r = E_r + \frac{\mathbf{p}_r^2}{2M} \quad (38)$$

$$\epsilon' = E' + \frac{\mathbf{p}'^2}{2M'} \quad (39)$$

で与えられる。つまり、 $A + A'$ の全エネルギーは

$$\epsilon_{\text{tot}} = \epsilon_r + \epsilon'$$

である。また、 $A + A'$ の運動量を

$$\mathbf{p}_{\text{tot}} = \mathbf{p}_r + \mathbf{p}'$$

^{*12} A の運動エネルギーと区別し、 E_r は A の内部エネルギーと呼ばれる。同様に、 E' は A' の内部エネルギーである。

とすれば, A' の運動エネルギーは

$$\begin{aligned}\frac{\mathbf{p}'^2}{2M'} &= \frac{1}{2M'} (\mathbf{p}_{\text{tot}} - \mathbf{p}_r)^2 \\ &= \frac{1}{2M'} \mathbf{p}_{\text{tot}}^2 - \frac{1}{M'} \mathbf{p}_{\text{tot}} \cdot \mathbf{p}_r + \frac{1}{2M'} \mathbf{p}_r^2\end{aligned}\quad (40)$$

となる. ここで, $A \ll A'$ なので $M \ll M'$ であり, $A + A'$ の速度は

$$\begin{aligned}\mathbf{v}_{\text{tot}} &= \frac{\mathbf{p}_{\text{tot}}}{M + M'} \\ &\approx \frac{\mathbf{p}_{\text{tot}}}{M'}\end{aligned}$$

と近似できる. また, $M \ll M + M'$ より $|\mathbf{p}_r| \ll |\mathbf{p}_{\text{tot}}|$ であるから, 式 (40) の右辺にある \mathbf{p}_r の 2 次の項は他の項に比べて無視することができ, A' の運動エネルギーは

$$\frac{\mathbf{p}'^2}{2M'} \approx \frac{1}{2M'} \mathbf{p}_{\text{tot}}^2 - \mathbf{v}_{\text{tot}} \cdot \mathbf{p}_r \quad (41)$$

と近似できる. よって, 式 (39), (41) より, A' のエネルギーを求めると

$$\begin{aligned}E' &= \epsilon' - \frac{\mathbf{p}'^2}{2M'} \\ &\approx \epsilon_{\text{tot}} - \epsilon_r - \frac{1}{2M'} \mathbf{p}_{\text{tot}}^2 + \mathbf{v}_{\text{tot}} \cdot \mathbf{p}_r \\ &= \left(\epsilon_{\text{tot}} - \frac{1}{2M'} \mathbf{p}_{\text{tot}}^2 \right) - (\epsilon_r - \mathbf{v}_{\text{tot}} \cdot \mathbf{p}_r)\end{aligned}\quad (42)$$

となる. これまでと同様, A が微視的状态 r をとる確率 P_r は A' の微視的状态の数 $W'(E')$ に比例する. 従って, $\epsilon_r, |\mathbf{p}_r|$ が微小であることを用いると

$$\begin{aligned}\ln P_r &\propto \ln W'(E') \\ &\approx \ln W' \left(\epsilon_{\text{tot}} - \frac{1}{2M'} \mathbf{p}_{\text{tot}}^2 \right) - \beta (\epsilon_r - \mathbf{v}_{\text{tot}} \cdot \mathbf{p}_r)\end{aligned}$$

である. よって, A の微視的状态 r の実現確率として次が得られる.

運動する系の分布関数

$$P_r = C e^{-\beta(\epsilon_r - \mathbf{v}_{\text{tot}} \cdot \mathbf{p}_r)} \quad (43)$$

式 (43) の例として, 理想気体 A' 中の一つの気体分子 A を考え, 気体全体 $A + A'$ は速度 \mathbf{v}_{tot} で運動しているものとする. そこで, A の微視的状态を気体分子の速度 \mathbf{v} で区別すると, A の全エネルギーと運動量はそれぞれ

$$\epsilon_r = \frac{m}{2} \mathbf{v}^2, \quad \mathbf{p}_r = m\mathbf{v}$$

となる*13. このとき,

$$\begin{aligned}\epsilon_r - \mathbf{v}_{\text{tot}} \cdot \mathbf{p}_r &= \frac{m}{2} \mathbf{v}^2 - \mathbf{v}_{\text{tot}} \cdot (m\mathbf{v}) \\ &= \frac{m}{2} (\mathbf{v}^2 - 2\mathbf{v}_{\text{tot}} \cdot \mathbf{v}) \\ &= \frac{m}{2} (\mathbf{v} - \mathbf{v}_{\text{tot}})^2 - \frac{m}{2} \mathbf{v}_{\text{tot}}^2\end{aligned}$$

と計算できるので, 式 (43) は

$$\begin{aligned}P_r &= C e^{-\beta \frac{m}{2} (\mathbf{v} - \mathbf{v}_{\text{tot}})^2} e^{\beta \frac{m}{2} \mathbf{v}_{\text{tot}}^2} \\ &\propto \exp \left[-\beta \frac{m}{2} (\mathbf{v} - \mathbf{v}_{\text{tot}})^2 \right]\end{aligned}$$

となる. よって, 気体分子の速度が \mathbf{v} で与えられる確率は重心に対する相対速度 $\mathbf{v} - \mathbf{v}_{\text{tot}}$ のマクスウェル-ボルツマン分布に従うことが解る.

付録 A カノニカル分布を用いたエントロピーの表式

分配関数の表式 (13) をカノニカル分布の表式 (7) に代入すると, 次の関係が得られる.

$$P_r = \frac{e^{-\beta E_r}}{Z} \quad \therefore e^{-\beta E_r} = Z P_r \quad \therefore -\beta E_r = \ln(Z P_r)$$

つまり, 逆温度 $\beta = 1/k_B T$ であるから

$$\frac{E_r}{T} = -k_B \ln(Z P_r) \quad (44)$$

となる. 一方, エネルギーの平均値は, 定義により

$$\bar{E} = \sum_r E_r P_r$$

と書くことができるから, これをエントロピーの表式 (30) に代入すると

$$\begin{aligned}S &= k_B \ln Z + \frac{\bar{E}}{T} \\ &= k_B \ln Z + \sum_r \frac{E_r}{T} P_r\end{aligned}$$

が得られる. そこで, 上式の右辺の第 2 項に式 (44) を代入し, 式を整理すると

$$\begin{aligned}S &= k_B \ln Z - k_B \sum_r P_r \ln(Z P_r) \\ &= k_B \left\{ \ln Z - \sum_r P_r (\ln Z + \ln P_r) \right\} \\ &= k_B \left\{ \ln Z - (\ln Z) \sum_r P_r - \sum_r P_r \ln P_r \right\}\end{aligned} \quad (45)$$

*13 A は一つの気体分子なので, 内部エネルギーはゼロ $E_r = 0$ であり, A のエネルギーは運動エネルギーだけである.

となる。よって、式 (5) にある P_r の規格化条件を使うと、式 (45) は

エントロピー II

$$S = -k_B \sum_r P_r \ln P_r \quad (46)$$

となる。これはカノニカル分布 (A の微視的状態 r の実現確率) P_r を用いたエントロピーの表式であり、**情報理論**における**シャノン・エントロピー**と同様の表式である点に注意しよう。

参考文献

- [1] ライフ. 統計熱物理学の基礎 (上). 吉岡書店, 2006.