

18. 統計熱力学における古典統計と 量子統計の関係

統計熱力学における古典統計と量子統計の関係

§0 はじめに

物理化学の教科書には、エンタルピー、エントロピー、Gibbs エネルギーなどの熱力学関数が解説されている“マクロな”熱力学の章と、分子のエネルギー準位構造や量子状態へのエネルギー分布などが解説されている“ミクロな”熱力学、つまり統計熱力学の章がある。後者は、量子力学に従うミクロな世界の粒子(分子)の力学的性質にもとづいて、身近に観測される(多分子系の)熱力学的性質を導き出すための論理体系を理解する章であり、物理化学の集大成的な意義をもっている。しかし、(化学の)統計熱力学のより深い理解を目指して(物理学の)統計力学の解説書を開くも、まず「小正準集団」や「正準集団」などの集団(アンサンブル)の概念に出鼻をくじかれ¹、「分子分配関数」や「正準集団分配関数」といった用語が紙面を賑わす頃には混乱の渦中、という経験をもつ初学者は多いのではなかろうか(実は、筆者は学生時代にその状態に陥った)。たとえば、小正準集団は「小」が付くから正準集団より小さい集団だろうと思っていると²、正準集団がたくさん集まって小正準集団になったり、エネルギーが一定で温度の話が出てこない小正準集団に関する展開をたどっていたはずなのに、温度 T に依存する分子分配関数が導出されたりと、混乱の種は尽きない。ただし、これらの混乱は、必ずしも読者自身の問題ではなく、テキストの著者自身が混乱している場合もある(ように思える³)。統計(熱)力学の議論においては、「分布」や「配置」のような日常的な言葉もそれらの定義に従って正しく慎重に使う必要があり、「巨視状態」や「微視状態」などの基本用語についても意味が曖昧にならないよう注意する必要がある⁴。また、統計力学のテキストには量子統計(Bose-Einstein 統計と Fermi-Dirac 統計)が必ず解説されているが、物理化学のテキスト(つまり、統計熱力学)では Maxwell-Boltzmann 統計(Boltzmann 分布)のみが論じられ、量子統計が扱われることはほとんどない。このため、化学系(学科)の学生は、これら3種の統計の適用対象や相互の関係を理解する機会を逸しやすく、「気体に対して Maxwell-Boltzmann 統計を適用することは厳密には正しくない」という表現によって大きな落胆と混乱を経験することになる(これも、筆者の学生時代の経験)。本書は、統計熱力学の基礎を理解し、「分配関数」によってミクロとマクロを接続する作業を“楽しむ”ことを支援するために書かれた monograph である。

¹ そもそも「正準」という言葉が日常的に使われる言葉ではないことが、理解への障壁を高くする要因の1つとなっている。英和辞典には、「canon」が「(キリスト教)教会法, 教会法令集, 規範, 基準」, 「canonical」が「正典の(と認められた), 教会法に基づく, 規準的な, 標準的な」と訳されており、比較的宗教色が濃い言葉であるが、統計(熱)力学で使用される際にこれらの意味に結びつけて考える必要はない。なお、映像機器メーカーの「Canon」の由来は「観音」で、最初のカメラ製品の名称は「KWANON(カンノン)」であったそうですが、canon の意味が規範や基準という精密機器メーカーに適した意味をもつことも社名に採用された理由のようです。

² 「小」は micro を訳したものであるが、集団を構成する要素や集団の中に含まれる分子の数が少ないという意味ではない。

³ あくまで、筆者個人の感想です。

⁴ テキストによって定義が異なる場合もあるので、定義をよく理解して解説を読み進める必要がある。

§1 巨視状態と微視状態

図1に示す離散的なエネルギー状態に分子を配置することを考えてみよう(ϵ は各状態のエネルギー)。現実の系(たとえば, 室温(300 K)において圧力1 bar で体積 $\approx 22 \text{ dm}^3$ の気体)を考えるには, Avogadro 数個($\approx 6 \times 10^{23}$)のオーダーの分子を扱う必要があるが¹, いきなり膨大な数の分子を扱うのは大変なので², まず同種分子3個で考えてみる³。分子にそれぞれ名前(a, b, c)を付け, 適当に置いた様子を図2に示す。図2では, $\epsilon = 0$ の状態に2個の分子(aとb)があり, $\epsilon = 2$ の状態に1個の分子(c)があるが, 今, それぞれの分子に名前を付けて区別しているから, $\epsilon = 0$ に2個, $\epsilon = 2$ に1個という同じパターンであっても別の置き方(図3および図4)も可能となる。分子の置き換えを行う際の注意点は, たとえば, 図2において分子aとbを置き換えても新しい置き方にはならない, ということである。

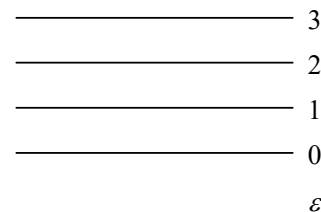


図1. エネルギー準位図

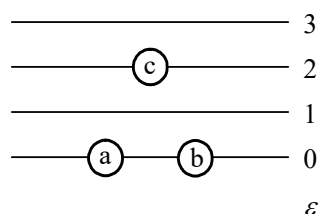


図2. 3分子の例-1

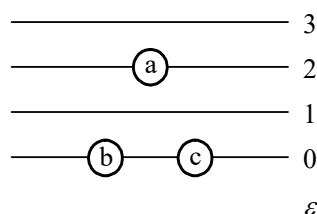


図3. 3分子の例-2

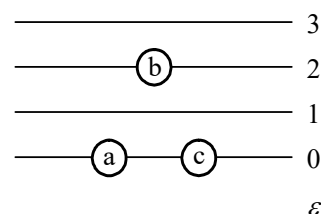


図4. 3分子の例-3

このようにして, $\epsilon = 0$ に2個, $\epsilon = 2$ に1個という置き方を探すと, 図2~4に示した3種が見つかる。図2~4の置き方をまとめて(各分子を単に黒丸で表して)図5のように描いたものを「巨視状態」(macrostate)と呼ぶ⁴。巨視状態を「配置」(configuration)あるいは「分布」(distribution)と呼んでいる成書も多い⁵。一方, 分子に名前を付けて置き方を区別したもの(図2~4)を, 1つの巨視状態(図5)を構成する「微視状態」(microstate)と呼ぶ⁶。上で述べたように,

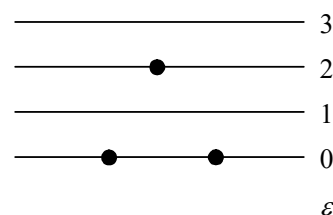


図5. 3分子系の巨視状態
(2, 0, 1, 0)

¹ Avogadro 定数は $6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ という物理量であるが, Avogadro 数は 6.022×10^{23} という数値(=無次元)である。

² 紙面に 6×10^{23} 個の○を書くのは大変である。

³ 「 6×10^{23} 個が多すぎるのはわかるが, 3個は少なすぎないか」と思われるかもしれないが, ここでは, エネルギー準位への分子の配置の仕方を理解することが目的であるから, 3個でも問題はない。

⁴ 文献11は「マクロ状態」と呼んでいる。巨視的状态と呼ぶテキストもある。なお, 本書とは異なる意味で巨視状態という用語を用いている成書もある。すべての配置(たとえば, 図6~10)をまとめて巨視状態と呼んでいたり, エネルギー準位への分子の配置ではなく, 単に, 温度, 圧力, 体積といった巨視的な物理量で表されるマクロな状態を巨視状態と呼ぶ場合もある。

⁵ 図2~4も「配置」と呼びたくなるが, 厳密には配置と微視状態は区別すべきである。

⁶ 文献11は「マイクロ状態」あるいは「コンプレクシオン(complexion; 位相細胞)」と呼んでいる。微視的状态と呼ぶテキストもある。Boltzmann は「コンプレクシオン」という語を状態の分配の数の意味に用いていた。なお,

1つの巨視状態に含まれる微視状態の数をカウントする際には次のルール¹を適用する。

- 異なるエネルギー状態にある分子の入れ替えを行うと、新しい微視状態が生じる。
- 1つのエネルギー状態の中で分子を入れ替えても新しい微視状態は生じない。

1つの巨視状態は各状態上の分子数で表記することができ、たとえば、図5の場合は(2, 0, 1, 0)と表される。カッコの中の数値は、左から順番にエネルギー(ϵ)が0, 1, 2, 3の状態上にある分子数に対応している。

次に、もう少し分子の数が多い系を考えてみよう。分子数を7個とし($N=7$)、同時に全系のエネルギーを4に固定($E=4$)して考える。この $N=7$ 、 $E=4$ の条件を満たす巨視状態には、図6~10に示した5種があるが、これら5種の巨視状態はすべて出現確率が同じであろうか、あるいは、巨視状態ごとに出現確率が異なるだろうか。これを考えるために、それぞれの巨視状態を構成する微視状態の数を比較する。先に示した3分子の場合は、図5に描かれた巨視状態を構成する微視状態として、具体的に図2~4を描いて微視状態の数が3個であることを知ったが、 N や E が大きくなると微視状態図を書き上げることが大変になる²。そこで、1つの巨

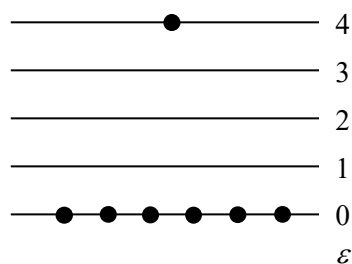


図6. 7分子系の巨視状態1
(6, 0, 0, 0, 1)

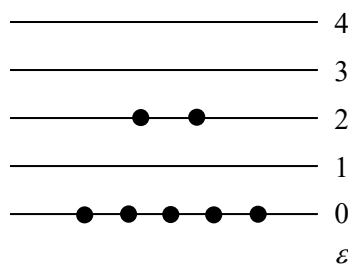


図7. 7分子系の巨視状態2
(5, 0, 2, 0, 0)

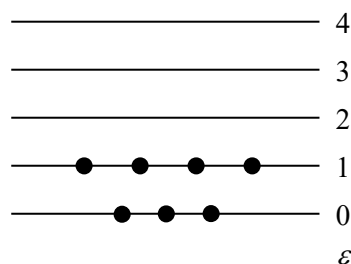


図8. 7分子系の巨視状態3
(3, 4, 0, 0, 0)

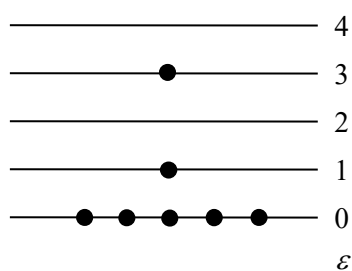


図9. 7分子系の巨視状態4
(5, 1, 0, 1, 0)

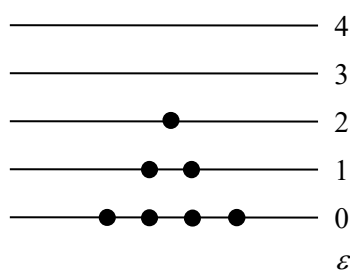


図10. 7分子系の巨視状態5
(4, 2, 1, 0, 0)

微視状態についても、本書の定義とは異なる意味で用いている成書もある。巨視状態(配置)を構成する置き方1つ1つではなく、すべての置き方(表1の210個)をまとめて微視状態と呼ぶ成書もあれば、系がもつ量子的なエネルギー状態を微視状態と呼ぶ場合もある。このように、巨視状態および微視状態という用語の定義はやや曖昧であるから、成書ごとの定義を明確に把握する必要がある。

¹ このルールが Maxwell-Boltzmann 統計の微視状態数カウントの基本ルールである。

² 分子数が多くなると、微視状態を紙と鉛筆で書くには時間も忍耐も必要となる(Avogadro 数でなく100個程度でもやる気がしない)。

視状態に含まれる微視状態数をカウントする方法を考えてみる。たとえば、図6の配置の場合、7個の分子を置き換える方法は順列として7!通りある。しかし、 $\varepsilon=0$ 上の6個を置き換えても新しい微視状態は生じないから(カウント方法のルール2)、微視状態の数は全部で7個となる¹($\varepsilon=4$ 上の1個として7個のうちの1個が使われる)。このことを数学的に表現すると(重複を許す順列であるから)、

$$\frac{7!}{1!6!} = 7 \quad (1)$$

となる。この、1つの巨視状態がもつ微視状態の数を「熱力学的縮重度」(thermodynamic degeneracy)あるいは「重み」(weight)と呼び W_k と表す²。添字 k は巨視状態に付けた番号で、巨視状態1(6,0,0,0,1)については $W_1=7$ である。同様に、図7の巨視状態2(5,0,2,0,0)の場合は、

$$\frac{7!}{2!5!} = 21 \quad (2)$$

個の微視状態がある($W_2=21$)。これら2例だけからでも、全分子数 N および全系のエネルギー E が同じであるにもかかわらず、それぞれの巨視状態を構成する微視状態数に(かなり)差があることがわかる。上記の例で示したように、巨視状態 k を構成する微視状態の個数は

$$W_k = \frac{N!}{n_{k1}!n_{k2}!\cdots} = \frac{N!}{\prod_i n_{ki}!} \quad (3)$$

で与えられる。 n_{ki} は巨視状態 k のエネルギー準位 i 上にある分子数である。図1~10は各準位に状態が1つしかない無縮重準位であるが、1つの準位に2つ以上の状態がある場合には、同じ準位内であっても異なる状態として扱うから、縮重状態間での分子の置き換えにより新しい微視状態が生じる。したがって、縮重度 g_i の準位 i に n_i 個の分子がある場合には、準位 i に関して $(g_i)^{n_i}$ 倍の新たな置き方が生じることになる。したがって、縮重度まで含めて W_k を表すと、

$$W_k = \frac{N!}{n_{k1}!n_{k2}!\cdots} (g_{k1})^{n_{k1}} (g_{k2})^{n_{k2}} \cdots \quad (4-1)$$

$$= \frac{N!}{\prod_i n_{ki}!} \prod_i (g_{ki})^{n_{ki}} = N! \prod_i \frac{(g_{ki})^{n_{ki}}}{n_{ki}!} \quad (4-2)$$

となる。その他の巨視状態に含まれている微視状態の数を式(4)を用いて計算すると、巨視状態3(3,4,0,0,0)は35個、巨視状態4(5,1,0,1,0)は42個、巨視状態5(4,2,1,0,0)は105個となる。先に示した巨視状態1および2と合わせて結果をまとめたものが表1である。

¹ 肉眼で分子を見ることはできないので図6も巨視とは呼べないと思われるかもしれないが、実験によってエネルギー準位上の分子数を測定することはできる(巨視状態同士は区別できる)という意味で巨視状態と呼ぶ。一方、微視状態同士は実験によって区別することができないので微視状態と呼ぶ。

² 「熱力学的重率」あるいは「配置数」と呼んでいる成書もある。 W_k の W は重み(weight)の w に由来している。

表1. $N=7, E=4$ での各配置の熱力学的縮重度 W_k と割合 p_k

k	名称	配置(巨視状態)	W_k	$p_k = W_k/\Omega$ ※
1	A	(6, 0, 0, 0, 1)	7	7/210 = 0.033
2	B	(5, 0, 2, 0, 0)	21	21/210 = 0.100
3	C	(3, 4, 0, 0, 0)	35	35/210 = 0.167
4	D	(5, 1, 0, 1, 0)	42	42/210 = 0.200
5	E	(4, 2, 1, 0, 0)	105	105/210 = 0.500
合計			$\Omega = 210$	1.000

※ Ω は微視状態の総数

ここまでの話を現実系(たとえば, 気体)に対応させると, 7個の分子が全エネルギー4(一定)の状態にあるとき, 我々が観測する系の性質は, 巨視状態1から5のうちの特定の(1つの)巨視状態に対応するものではなく, 巨視状態1~5の平均的な分布を反映したものであると考えられる。巨視状態ごとに各エネルギー準位上の分子数が異なっているから, 各準位上にある平均分子数 \bar{n}_i ($i=0\sim 4$)を計算する必要がある。平均とはいっても, 巨視状態1~5が同じ重みで, それぞれ1/5ずつ寄与すると考えるのは不自然である。すでに見たように, 各巨視状態に含まれる微視状態の数(W_k)は異なっており, 微視状態数の多い巨視状態ほど生じやすいと考えるのが自然であろう。しかし, 巨視状態2($W_2 = 21$)が巨視状態1($W_1 = 7$)よりも3倍生じやすいという保証はない。なぜならば, もし, 微視状態の生じやすさに差があると, 巨視状態間の生じやすさを微視状態の数だけにもとづいて評価することができないからである。巨視状態間の生じやすさの比が, 巨視状態に含まれている微視状態数の比に等しくするには, すべての微視状態(210個)の生じやすさが等しくなければならない。残念ながら, 微視状態間の生じやすさを評価する方法はなく, 理論的にも実験的にも実証することはできないが, 微視状態の生じやすさはすべて同じであると考えるのが妥当, というのが物理学の結論である。つまり,

『同じ粒子数とエネルギーをもつ微視状態はすべて同じ確率で出現する』

と仮定するのである¹。この仮定は「等先験確率の原理」(Principle of equal a priori probabilities)と呼ばれ², 統計力学の基盤となる超重要原理の1つである³。この原理のおかげで, 巨視状態2は巨視状態1よりも $W_2/W_1 = 3$ 倍生じやすいといえるのである。 $N=7, E=4$ の場合, 全体で微視状態が210個あるが, この微視状態総数を Ω で表すと,

¹ それにしても恐ろしく単純な仮定である。

² 「等重率の原理」あるいは「等確率の原理」とも呼ばれる。

³ もし, この原理が正しくなければ統計力学は崩壊する。

$$\Omega = \sum_k W_k \quad (5)$$

と書くことができる。 Ω を、パラメータまで含めてより厳密に表すと $\Omega(N, V, E)$ となる¹。表1からわかるように、巨視状態5は全微視状態の半分を占めており、最も生じやすい巨視状態である。この、最も多い微視状態をもつ巨視状態(配置)を「最確配置」と呼ぶ²。

各巨視状態の生じやすさが評価できるようになったので、全分子数 N および全系のエネルギー E が一定の条件下で、各準位を占有する平均分子数 \bar{n}_i 、つまり各エネルギー準位上の分子数(=準位占有数³; population)の平均値(期待値)を計算してみよう。等先験確率の原理によりすべての微視状態が同じ確率で生じるとしてよいから、 \bar{n}_i は、それぞれの巨視状態の各エネルギー準位上にある分子数 n_{ki} にそれぞれの巨視状態の出現確率 W_k/Ω をかけて巨視状態全体について和をとればよい⁴。これを式で表すと

$$\bar{n}_i = \sum_k \left(n_{ki} \frac{W_k}{\Omega} \right) = \sum_k n_{ki} p_k \quad (6)$$

となる。上式に従って各準位上の分子数の平均値 \bar{n}_i を計算すると、

$$\text{準位0: } \bar{n}_0 = \left(6 \times \frac{7}{210} \right) + \left(5 \times \frac{21}{210} \right) + \left(3 \times \frac{35}{210} \right) + \left(5 \times \frac{42}{210} \right) + \left(4 \times \frac{105}{210} \right) = 4.20 \quad [0.60] \quad (7)$$

$$\text{準位1: } \bar{n}_1 = \left(0 \times \frac{7}{210} \right) + \left(0 \times \frac{21}{210} \right) + \left(4 \times \frac{35}{210} \right) + \left(1 \times \frac{42}{210} \right) + \left(2 \times \frac{105}{210} \right) = 1.87 \quad [0.27] \quad (8)$$

$$\text{準位2: } \bar{n}_2 = \left(0 \times \frac{7}{210} \right) + \left(2 \times \frac{21}{210} \right) + \left(0 \times \frac{35}{210} \right) + \left(0 \times \frac{42}{210} \right) + \left(1 \times \frac{105}{210} \right) = 0.70 \quad [0.10] \quad (9)$$

$$\text{準位3: } \bar{n}_3 = \left(0 \times \frac{7}{210} \right) + \left(0 \times \frac{21}{210} \right) + \left(0 \times \frac{35}{210} \right) + \left(1 \times \frac{42}{210} \right) + \left(0 \times \frac{105}{210} \right) = 0.20 \quad [0.03] \quad (10)$$

$$\text{準位4: } \bar{n}_4 = \left(1 \times \frac{7}{210} \right) + \left(0 \times \frac{21}{210} \right) + \left(0 \times \frac{35}{210} \right) + \left(0 \times \frac{42}{210} \right) + \left(0 \times \frac{105}{210} \right) = 0.03 \quad [\sim 0.00] \quad (11)$$

が得られる(式末尾の[]内の数値は各準位の確率⁵を表す)。当然ながら、各準位の平均分子数の和は、

$$\sum_i \bar{n}_i = 4.20 + 1.87 + 0.70 + 0.20 + 0.03 = 7.0 \quad (12)$$

であり、 N に等しい。また、各準位の確率の和は、

¹ ここで扱っている例では $\Omega(N=7, V, E=4)$ である。

² 「最確分布」とも呼ばれる。

³ 「占拠数」(occupation number)と呼ぶ成書もある。

⁴ 巨視状態全体にわたる準位占有数の期待値である。

⁵ 1個の分子が各準位上にある確率である。

$$\sum_i p_i = \sum_i \frac{\bar{n}_i}{N} = 0.60 + 0.27 + 0.10 + 0.03 + 0.00 = 1.0 \quad (13)$$

となり、(ちゃんと)1に規格化されている¹。 \bar{n}_i を準位エネルギーに対してプロットしたものが図11である²。この図から、準位エネルギーの増加とともに(ほぼ)指数関数的に占有数が減少していることがわかる³。

現実の系に対しては、 N が Avogadro 数オーダー($\approx 10^{23}$)の場合について同様の計算を行って \bar{n}_i を決めなければならないが、それは大変手間がかかる作業であり⁴、とても現実的ではない。そこで、式(6)のように巨視状態全体について和をとる代わりに、最確配置に相当する巨視状態の W_m を与える n_{mi} を \bar{n}_i の代用とすることを考える⁵。この措置は、式(5)を

$$\Omega = \sum_k W_k \approx W_m \quad (14)$$

と近似し、式(6)を

$$\bar{n}_i = \sum_k n_{ki} \frac{W_k}{\Omega} \approx n_{mi} \frac{W_m}{W_m} = n_{mi} \quad (15)$$

とすることに対応している。実は、 N が大きくなるにつれて⁶ W_m/Ω は減少し、最確配置の優位性は(一見)低下する。ところが、 $\ln W_m/\ln \Omega$ は N の増加とともに1に近づく。つまり、 $\Omega \approx W_m$ という置き換え(式(14))は正しくないが、 $\ln \Omega \approx \ln W_m$ はきわめてよい近似で成立する⁷。したがって、 \bar{n}_i を得るためには、 $\ln W_k$ の最大

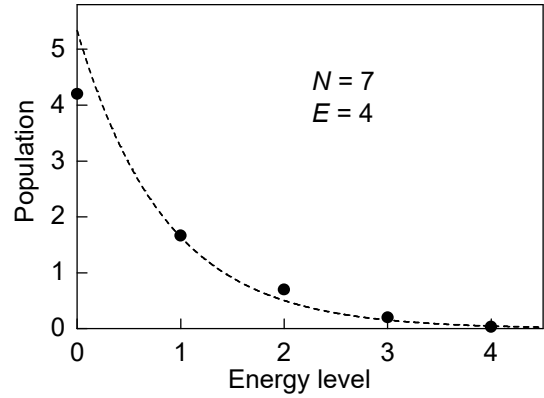


図11. $N=7, E=4$ 系の平均準位占有数
破線は指数関数による回帰線

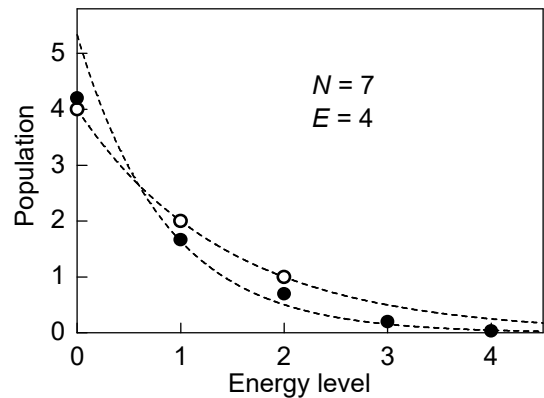


図12. $N=7, E=4$ 系の \bar{n}_i (●)と n_{mi} (○)の比較
(破線は指数関数による回帰線。 n_{mi} は図11に対応している)

¹ 全体が1に規格化されているから p_i は分布関数である。
² 今考えている系では、エネルギー準位が等間隔であるので、準位番号が準位のエネルギーに等しい。
³ Boltzmann 分布を知る人はすでに気が付いているであろうが、Avogadro 定数よりもはるかに小さい $N=7$ という全分子数で考えているにもかかわらず、Boltzmann 分布に近い分布が実現されている。低エネルギー側でのずれは、系の分子数が少なすぎるのが原因である。
⁴ すべての微視状態を見つけるのにあまりにも手間がかかりすぎ、扱う系によっては、全微視状態数を計算できない場合もある。
⁵ 「そんなことして大丈夫なのか？」と思うほど大胆かつ横着な措置であるが、分子数 N が 10^{23} というような大きくなるときわめて精度の高い近似となる。
⁶ N が十分大きい($\sim 10^{23}$)ことが $\Omega \approx W_m$ が成り立つ大前提であることは重要な点である。
⁷ この事実に関する解説は、本書付録7、文献1, pp 25~28, 文献2, pp 21~32, 文献3, pp 56~60および pp 77~80などを参照のこと。

値 $\ln W_m$ を与える n_{ki} つまり n_{mi} を計算すればよい¹。試しに、上述した $N=7$, $E=4$ 系における最確配置である巨視状態5(4, 2, 1, 0, 0)を図11で示した \bar{n}_i と比較すると図12のようになる。わずかに7分子の系であるにもかかわらず、すべての巨視状態にわたって平均をとった準位占有数 \bar{n}_i (●)に(案外)近い分布を最確配置の n_{mi} (○)が与えていることがわかる。

図6~10のうち、最確配置は図10(巨視状態5)であり、 $\{n_{mi}\}$ が(4, 2, 1, 0, 0)であることは、表1からわかるが、図に描くような方法ではなく、 $\ln W_k$ の最大値を与える n_{mi} を式(3)にもとづいて数学的に決定する方法を考えてみよう。全粒子数(N)一定で考えるから、式(3)の分子²は定数である。したがって、分母を最小にする条件を考えればよい。分母が最小になるのは n_{ki} がすべて1のときであり、 W_k が最大値として $N!$ をとることは容易にわかる。つまり、各準位に1個ずつ分子を配置すれば W_k が最大になる。しかし、この配置(n_i がすべて1)では系全体のエネルギー E が $N(N-1)/2$ となり³, $N=7$ の場合は $E=21$ となって、 $E=4$ という条件を満足しない。したがって、 n_{mi} を得るには、全分子数だけではなく全エネルギーも固定して計算する必要がある。つまり、

$$\sum_i n_i = N \quad (\text{全分子数}) \quad (16)$$

$$\sum_i \varepsilon_i n_i = E \quad (\text{全エネルギー}) \quad (17)$$

を束縛条件⁴として $\ln W$ を最大にする n_i (つまり、 n_0, n_1, \dots の組 $\{n_i\}$) を計算する必要がある(ここでは、特定の巨視状態を考えているわけではないので添字 k を除いた)。この極値問題は、Lagrange の未定乗数法⁵で解くことができ、物理化学のほとんどの教科書にその計算過程が記されている(付録1参照)。

図11および図12に示したような(指数関数的な)分布は、2つの傾向の“せめぎ合い”の結果とみることができる。1つは、熱力学的縮重度 W_k をできる限り大きくしようとする傾向であり、これにより、分子はできる限り高い準位まで(できれば、各準位に1個ずつ)配置しようとする。しかし、全エネルギーが特定の値に固定されているため、高い準位まで勝手に分子を配置しようとする傾向が抑えられることになり、結果的に図11に示したように、ある程度の数の分子がエネルギーの高い準位にいる占有数分布が平均的配置としてできあがるのである。

¹ $\ln W_k$ の最大値を与える n_{ki} を求める理由を「対数をとれば Stirling の公式が使えるから」と書いている成書や、「 $\ln W_k$ は W_k が最大になるところで最大値をとるから、 W_k の最大値を与える n_{ki} を得る代わりに $\ln W_k$ の最大値を与える n_{ki} を計算すればよい」と述べている成書を見かけるが、正しくは、 $\ln W_k$ の最大値 $\ln W_m$ が $\ln \Omega$ の代用となるから $\ln W_k$ の最大値を与える n_{ki} を求めるのである。また、 $\Omega \approx W_m$ が成り立たないことに落胆する必要はない。熱力学関数は Ω ではなく $\ln \Omega$ を用いて表されるので(付録2参照)、 $\ln \Omega \approx \ln W_m$ が成り立つことは熱力学関数の計算にとって非常に有効である。

² この「分子」は molecule の意味ではなく numerator の意味である。

³ 等差級数 $0+1+2+\dots+N-1=N(N-1)/2$ である。扱っている現実の系の状態(温度)を反映するためには、1分子あたりのエネルギー E/N が一定でなければならないから E が N に比例する必要がある。(詳細は後述)

⁴ 拘束条件とも呼ぶ。

⁵ 「未定係数法」と呼ぶこともある。

§2 小正準集団と正準集団

§1の議論は多くのテキストに書かれている記述とほぼ同じであるが、その中身を統計力学における「集団」(ensemble; アンサンブル)の考え方と照合しながら見てみよう¹。まず、§1の議論に関係が深い集団を整理しておく。

「小正準集団」(microcanonical ensemble; ミクロカノニカルアンサンブル)

集団を構成する系(要素)それぞれの「分子数 N , 体積 V , エネルギー E 」がすべて同じである集団。個々の系は孤立系であり、系間でのエネルギー交換はない。

「正準集団」(canonical ensemble; カノニカルアンサンブル)

集団を構成する系(要素)それぞれの「分子数 N , 体積 V , 温度 T 」がすべて同じである集団。この集団では、系間でのエネルギー交換が許されているので、集団全体が温度 T の平衡状態にあるが、集団を構成している各系のエネルギー E は必ずしも同じではなく、 E は系1つあたりの平均エネルギー $\langle E \rangle$ のまわりをゆらいでいる。この系1つあたりの平均エネルギー $\langle E \rangle$ は系の温度 T で決まる一定値である。

これらの集団²の考え方は1900年に Gibbs によって導入されたものである³。Avogadro 数個の分子を含む系の任意の力学変数の時間平均値を知りたいが、これは現実には不可能な作業⁴である。そこで、注目している系の多数の複製(replica)からなる集団を用意し⁵、力学変数の集団平均値を系の力学変数の時間平均値に等しいとするのである⁶。先に述べたように、エネルギーが等しい系(正確には N, V, E が等しい系)の微視状態(つまり小正準集団の構成要素)はすべて同じ確率で出現すると仮定する「等先験確率」と、ここで述べた「集団平均値=時間平均値」の原理が統計力学の屋台骨を支える2大原理である。

¹ 筆者個人の感想であるが、最近、集団(アンサンブル)を解説した物理化学のテキストがほとんど見あたらないように思う。理論の基盤を与える概念を学ぶ機会が失われるのは残念である。

² 3つ目の集団として「大正準集団」(grandcanonical ensemble; グランドカノニカルアンサンブル)があり、分子数の変化を許す系(反応や相変化など)の議論において有効である。大正準集団の分布式や分配関数については付録8-2で扱う。原理的には、ある系に対して、どの集団を適用しても(分子数が十分大きい数であれば)注目している系について同じ結果が得られるが、最適な集団を用いることで計算の手間を格段に減らすことができる。

³ 成書の形としては、J. W. Gibbs, *Elementary Principles in Statistical Mechanics, developed with especial reference to the rational foundations of thermodynamics*, C. Scribner's sons, New York, 1902. において初めて示された。「statistical mechanics」(統計力学)という言葉を用いたのも Gibbs が最初であり、同書の序文において「物質の構造についての仮定(原子構造など)は一応あきらめて、統計学的立場をとる」と述べている。しかし、この意義は約20年後の量子力学成立期まで重視されなかった(文献14)。

⁴ これを実行するためには、Avogadro 数本の(Newton または Schrödinger)運動方程式を同時に解かなければならない。

⁵ N, V, T が同じ系をたくさん複製して正準集団を作り、正準集団を要素とする小正準集団を作って物理量の平均値を得る方法は Gibbs により導入された画期的な方法であり、Gibbs の統計熱力学上の偉大な功績の1つである。さいころにたとえると、系の時間平均を観測することは、1個のさいころを何度も(たとえば、1,000回)投げて出た目を記録することに相当し、複製した系の集団平均をとることは、同じさいころを複製し(たとえば、1,000個)、一度に全部投げて出た目を記録することに等しい(文献9などに解説あり)。Gibbs の方法は後者の方法を採用したものである。系の「複製」は優れた工夫ポイントであり、統計熱力学の理解において超重要なキーワードである。統計力学では、複製により作られた集団を統計集団と呼ぶ。

⁶ 集団平均と時間平均が等しいとする仮説はエルゴード仮説(ergodic hypothesis)と呼ばれ、現在でもその正当性が議論されているが、この仮説を否定する実験的事実は得られていない。Ergodic(エルゴード性)は、Boltzmann 自身がギリシャ語の ergon(エルゴン=仕事)と ods(オドス=道)を組み合わせで作った言葉である。

では、先に示した $N=7$, $E=4$ の例(図6~10)を「集団」に関連する用語を使って記述してみよう。ここでは、理想気体分子(=衝突によるエネルギー交換はあるが引力や斥力による分子間相互作用はない)を想定する¹。今、1個の分子を複製して²まったく同じ分子を7個作り、それぞれに名前を付けて温度 T の環境に置く³。7個の分子のエネルギーの和を $E=4$ としているので、分子1個あたりの平均エネルギー $\langle \varepsilon \rangle$ は $4/7(=0.571)$ となるが⁴、7個の分子すべてが1分子あたりの平均エネルギーに等しいエネルギーをもつわけではなく⁵、ある分子は平均値以上のエネルギーをもち、別の分子は平均値以下のエネルギーをもつ⁶。1個の分子は自分以外の6個の分子からなる温度 T の熱浴中にあると考えられるから⁷、今、対象としている系は1個の分子、つまり、個数($N=1$)、体積 V 、温度 T の系であり、複製してできた7個が1つの集団の構成要素である。 N, V, T が同じである系の集まりは正準集団であるから、1つの微視状態に対応する分子7個のセットは正準集団である。まず、図6の巨視状態1(名称 A)に含まれる1つ目の正準集団 A_1 と呼ぶことにする。配置 $\{n_i\}$ が同じでも、異なるエネルギー状態間では名前を付けた分子の置き換えが許されるので、この置き換えにより別の置き方(微視状態)が生じる。この新しい置き方も個数($N=1$)、体積 V 、温度 T が同じ系が7個集まった正準集団であるから、正準集団 A_2 と呼ぶ。このように、§1で示した微視状態の1つが1つの正準集団に対応している。

1つの配置 $\{n_i\}$ から生じる正準集団の数は、1つの巨視状態を構成する微視状態の数に等しいから式(4)-2で計算することができる(ここでは、1個の分子が1つの系であるから $N=1$ と記しているが、式(4)-2中の N は複製した分子数であるから、式(4)-2には $N=7$ を代入する⁸)。7個の分子の配置 $\{n_i\}$ が $(6, 0, 0, 0, 1)$ の場合(図6)は正準集団が7個できる(A_1, A_2, \dots, A_7)。別の配置 $(5, 0, 2, 0, 0)$ の場合(図7)は正準集団が21個できる(B_1, B_2, \dots, B_{21})。7個の分子が全体でエネルギー4をもつ配置すべてについてカウントすると、(表1に従って)5種類の配置に対してそれぞれ正準集団が形成され、配置ごとに名称(A, B, C, D, E)を付けて書き下すと、

¹ 分子間相互作用がなければ、1個の分子がもつエネルギー準位構造は分子の個数によらず同じであるから、複数の分子を扱う場合でも、準備すべきエネルギー準位構造は単独の分子1個のものだけでよい。

² いつも1個の分子を複製すればよいわけではない。 n 個の分子からなる n 分子系を1つの系としてエネルギー準位構造を考える場合は、 n 分子系を複製する必要がある。本来、膨大な数(たとえば、Avogadro 数)の複製を行う必要があるが、ここでは§1で扱った分子数7個の場合に対応させて記述しているので、複製数が7個となっている。

³ 図6~10において、分子が7個あるとして考え始めたが、その7個は、実は、元になる分子1個を複製して作った7個だったのである。なお、7個作った複製で配置を考えているが、元の1個はどこに行ったのだろう、と心配する必要はない(笑)。通常、Avogadro 数オーダーの複製を作ることを想定するから、元の1個の所在は気にしなくてよい。

⁴ 分子1個あたりの平均エネルギーが切りの悪い数値になったのは、7個の分子が全体で4というエネルギーをもつという(割り切れない数字での)設定の結果であり、特別な意図があるわけではない。

⁵ もともと、図6~10に $\varepsilon=0.571$ というエネルギー準位はないので、7個のうちどの分子も1分子あたりの平均エネルギーと同じエネルギーをもつことはできない。分子1個あたりの平均エネルギーとちょうど同じエネルギー値の準位がないことはごく普通のことである。

⁶ 気体中の1個の分子のエネルギーが時間とともに変化することに対応して、ここで考えている7個の分子それぞれのエネルギーも、分子1個あたりの平均エネルギー以上であったり以下であったりする。

⁷ 熱力学の用語としての「熱浴」は熱の流入・流出があっても温度が変化しない(無限大の熱容量をもつ)周囲を指すので、現実には、分子6個が熱浴になるのは難しいが、ここでは7分子を Avogadro 定数オーダーの数のモデルとして考えているので、注目分子の周囲の分子6個を熱浴と考える。

⁸ 1つの系に含まれている分子数と複製数の両方に文字 N が使われることが多いので、混同しないように注意する必要がある。(重要!)

$(A_1, A_2, \dots, A_7) \equiv A$	7個
$(B_1, B_2, \dots, B_{21}) \equiv B$	21個
$(C_1, C_2, \dots, C_{35}) \equiv C$	35個
$(D_1, D_2, \dots, D_{42}) \equiv D$	42個
$(E_1, E_2, \dots, E_{210}) \equiv E$	105個

となり、全体で210個の正準集団が存在することになる。どの正準集団も、分子数($7N = 7$ 個)、体積($7V$)、エネルギー($E = 4$)が同じであるから小正準集団の構成要素となる¹。以上で、温度 T のもとで体積 V 中にある気体分子1個を1つの系として考え、この分子の複製を7個作って形成された正準集団210個からなる小正準集団ができあがった²。

熱力学的な平衡系を扱う場合、どの集団を用いても得られる熱力学量は同じはずである。はじめに、小正準集団の取扱いを進めてみよう。統計熱力学で有名な Boltzmann の式

$$S = k \ln \Omega \quad (18)$$

によりエントロピーを計算すると、 $S = k \ln(210) = 5.35k$ が得られるが、これは複製系(7個)全体のエントロピーであるから、注目している系($N = 1$)1つあたりのエントロピーは $5.35k/7 = 0.76k$ となる。図を用いて Ω を計算したので、 Ω とエネルギー E の関係式は得られていないが、 Ω とエネルギー E の関係がわかっているならば S を E で表すことができ、 $(\partial S / \partial E)_V = 1/T$ の関係から温度がわかり、温度がわかれば $A = E - TS$ から Helmholtz エネルギーが得られ・・・という展開で次々と熱力学関数を計算することができる³。しかし！前述したように、すべての微視状態を見つけるのは大変手間がかかる作業である。特に問題なのは、図6~10でも見られるように、巨視状態が複数存在するために配置 $\{n_i\}$ が1組に決まらず、 $\{\bar{n}_i\}$ を得るために、式(6)、つまり、式(7)~(11)の平均値(期待値)計算を行わなければならない点である。小正準集団の方法の難点の要因は全配置を対象にすることであるから、問題を回避するには1組の代表的な配置 $\{n_i\}$ を得るための工夫が必要になる。そこで登場するのが正準集団の取扱いである。

微視状態全体(小正準集団)を利用して n_i の平均値 \bar{n}_i を計算する代わりに、複数の配置(巨視状態)の中から最も優勢な配置(最確配置)1つを選び、その配置の n_i を \bar{n}_i の代わりに用いるのである。等先験確率の原理により、小正準集団の要素はすべて同じ出現確率をもっているの、最も多くの微視状態をもつ配置(前述の例では配置5)が最確配置となる⁴。 Ω の代わりに最確配置5の $W = 105$ を用いると、複製系のエントロピーは $S = k \ln(105) = 4.65k$ となり、系1つ

¹ 「小」が付くから小正準集団は正準集団より小さいとか、小正準集団が集まって正準集団を形成すると考えてはならない。

² 小正準集団としての要素と正準集団としての要素の相違に注意する必要がある。小正準集団の要素は1つの微視状態であり、(図6~10の例では)210個の要素がすべて同じエネルギー($E = 4$)をもっている。正準集団の要素は1つの系(ここでは分子1個)であり、個々の要素のエネルギーは同じではないが、すべての要素は同じ温度条件下にあり、1つの正準集団を構成する要素1つあたりの平均エネルギー $\langle \epsilon \rangle = 0.571$ は、すべての正準集団で同じである(1つの正準集団の要素全体のエネルギー($E = 4$)も、すべての正準集団で同じである)。正準集団が集まって小正準集団を作る(=正準集団が小正準集団の構成要素になっている)点が非常に重要である。

³ この展開が小正準集団による扱いの典型的な流れである。

⁴ 最確配置が他の配置を圧倒する(つまり、最確配置を分布の代表とできる)のは、複製した系の数が多いほど実現しやすい(∞ 個の複製を行えば完璧である)。付録7参照。

あたりのエントロピーとして $0.66k$ を得る。小正準集団の扱いで得た(正確な)系1つあたりのエントロピーは $0.76k$ であったから、大きい誤差(約15%)が生じていると感じられるかもしれない。しかし、Avogadro 定数ほどある分子をわずか7個のモデルで扱っていることと、かかる手間が劇的に減ったことを合わせ考えると、むしろ驚異的な一致といえる¹。

最確配置を見出すためにすべての微視状態を書き上げたのでは改善にならないので、§1終盤に記した数学的な方法で最確配置を得るのが最善の方法である。復習も兼ねて手順をまとめておくと、1つの巨視状態に含まれる微視状態数

$$W = N! \prod_i \frac{(g_i)^{n_i}}{n_i!} \quad (19)$$

を次の2つの束縛条件

$$\sum_i n_i = N \quad (20)$$

$$\sum_i \varepsilon_i n_i = E \quad (21)$$

のもとで最大にする $\{n_i\}$ を(Lagrange 未定乗数法により)決定すれば、最確配置において、複製した全分子のうち準位 i を占有している分子の割合($p_i = n_i/N$)²、言い換えると、分子1個が準位 i にある確率を与える式(=Boltzmann 分布式)

$$p_i = \frac{n_i}{N} = \frac{g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum_{i=\text{準位}} g_i e^{-\varepsilon_i/kT}} \quad (22)$$

が得られる(付録1参照)。式(22)の右辺分母

$$q = \sum_{i=\text{準位}} g_i e^{-\varepsilon_i/kT} \quad (23)$$

を「分子分配関数」(molecular partition function)と呼び³、変数まで記せば $q(V,T)$ となる。

¹ (やや主観を入れて表現すると)全微視状態を使って手間がかかっても“真っ向勝負”するのが小正準集団の取扱いであり、小正準集団の条件(すべての要素のエネルギーが一定)を緩くし、最確配置を利用して効率的に進めるのが正準集団の取扱いといえる(と思う)。

² この N は複製数である。

³ 1粒子分配関数, 1分子分配関数, 単位分配関数と呼ばれることもある。記号としては、比較的以前は z で記されることが多かったが、最近では q と書かれることが多い(IUPACのGreen Book(文献16)は両方とも認めている)。“ z ”の由来は、ドイツ語のZustandssumme (= sum over states; 状態和)であるが、日本語では「状態数」の意味に誤解しやすいので注意が必要である。

最確配置を計算する際の束縛条件である式(20)と式(21)はあらゆるテキストに書かれているが、混乱を招きやすい式である。なぜならば、式(20)と式(21)を独立な2つの束縛条件ととらえ、 N と E が別々に指定できると考えてしまう(可能性がある)からである¹。 N と E を固定することは、 E/N 、つまり、1分子あたりの平均エネルギー $\langle \varepsilon \rangle (= E/N)$ が固定(指定)されることを意味する。上述の例では、 $N=7$ 、 $E=4$ という値に固定したので、1分子あたりの平均エネルギーは $\langle \varepsilon \rangle = E/N = 4/7 = 0.571$ であるが、仮に、 E を $E=4$ に固定したまま N を2倍に増やして $N=14$ とすると、当然ながら、1分子あたりの平均エネルギーは半分($\langle \varepsilon \rangle = 4/14 = 0.286$)に減少してしまう。1分子あたりの平均エネルギーの低下(変化)は気体の温度の低下(変化)を意味するので、 N と E をバラバラに指定したのでは、対象として考えているマクロな物質(たとえば、300 Kで1 barの気体)の状態に対応しない状態を(束縛)条件として課してしまうことになる(それはマズイ)。言い換えると、 N と E をそれぞれ独立に設定することはできず、常に、その比 E/N で決まる1分子あたりの平均エネルギー $\langle \varepsilon \rangle$ が一定値になるように(N と E を連動させて)設定しなければならないのである。 N と E で $\langle \varepsilon \rangle$ が決まる以上、「 N と E の固定」を「 $\langle \varepsilon \rangle$ の固定」と言い換えても、単なる言い換えにすぎずメリットがないように思われるかもしれない。しかし、束縛条件の意味を理解するには、「 N と E の固定」よりも「 $\langle \varepsilon \rangle$ の固定」の方が適切であり重要である。

束縛条件を、1分子あたりの平均エネルギーを固定する、という表現に合わせるには、式(21)の両辺を複製数 N で割って、

$$\sum_i \varepsilon_i \frac{n_i}{N} = \frac{E}{N} = \langle \varepsilon \rangle \quad (24)$$

と表せばよい。左辺の n_i/N は全複製分子中のうち準位 i にある分子の割合、つまり、1個の分子が準位 i にある確率であるから、これを p_i で表すと、式(24)は

$$\sum_i \varepsilon_i p_i = \langle \varepsilon \rangle \quad (25)$$

と書くことができる。エネルギーに関する束縛条件を式(25)の形で表せば、 N と E を連動させて設定することを意識しなくても、指定した $\langle \varepsilon \rangle$ を実現するように任意の N (あるいは E)に対して自動的に E (あるいは N)が決まることになる。

N と E が連動して設定されることを1つの式(25)で表すことができるので、束縛条件は式(25)だけでよいように思える(かもしれない)。しかし、式(25)だけでは、 n_i に代わって新たに変数となった p_i が満たすべき条件が指定されないままになってしまう。そこで、式(20)の両辺を N で割ると、

$$\sum_i \frac{n_i}{N} = \frac{N}{N} = 1 \quad (26)$$

つまり、

$$\sum_i p_i = 1 \quad (27)$$

となり、確率の和が1という、当然満たされるべき束縛条件が得られる。図6~10は、「エネルギーが $\varepsilon = 0, 1, 2, \dots$ である準位に $N=7$ 、 $E=4$ の条件で分子を配置させた」図であるが、式(20)と式(21)の条件で最確配置を計算する際の設定としては、「エネルギーが $\varepsilon = 0, 1, 2, \dots$ である準位に、 $N=7$ で、1分子あたりの平均エネルギーが $\langle \varepsilon \rangle = 4/7 = 0.571$ である状況を考えて」と表現した方が適切である。式(25)と式(27)を束縛条件として $\ln W$ を最大にする p_0, p_1, \dots の組 $\{p_i\}$ を得るプロセスは付録8に示す。

もう1つの注意点は、束縛条件(式(20)と式(21))は1つの正準集団が小正準集団を構成する要素として満たすべき条件を示しているが、正準集団の取扱いをしているにもかかわらず、「エネルギー

¹ こう考えてしまったのは、(学生時代の)筆者だけかもしれない。

一定」(式(21))という条件が小正準集団の定義に見えてしまうために、小正準集団として扱っていると誤解する可能性がある¹。2つの束縛条件を式(25)と式(27)で表せば、(小正準集団ではなく)正準集団として扱っていることを“実感”できる。

分子分配関数 q は単独の分子1個がもつエネルギー準位構造(つまり、 g_i と ε_i)と温度 T にもとづいて計算することができ、複製数 N には依存しない。複製数 N を変えた場合、複製分子全体がもつエネルギー E が N に比例して変わるが、これは、分子1個あたりのエネルギー $\langle \varepsilon \rangle = E/N$ が温度 T によって決まるからである。つまり、複製数 N を変化させても、 E が連動して変化して $\langle \varepsilon \rangle$ が一定値に保たれ、 $\langle \varepsilon \rangle$ が変化しなければ温度 T も変化しないから、 g_i と ε_i と温度 T で決まる分子分配関数 q は変化しない。

§3 N 分子系エネルギーと正準集団分配関数²

以上の議論では分子間相互作用がないことを前提として議論を進めたが、現実にはすべての分子は相互作用する。言い換えると、2個以上の分子が存在するとき、(別の分子の存在によって)個々の分子のエネルギーは変化し、1分子としてのエネルギー準位構造を表すことが不可能となるから、厳密には、 N 分子全体を1つの系とするエネルギー準位構造を考えなければならぬ。このことを以下で具体的に扱ってみよう。

1分子の3次元並進運動エネルギー

$$\varepsilon = \frac{h^2}{8mV^{2/3}}(i_x^2 + i_y^2 + i_z^2) \quad (28)$$

を考える³。ここで、 h は Planck 定数、 m は分子の質量、 V は分子が運動している空間の体積(立方体とする)、 i_x, i_y, i_z は x, y, z 軸方向の並進運動に対応する量子数であり⁴($1 \leq i_x, i_y, i_z$)、3つの量子数 i_x, i_y, i_z に1組の値を与えることで、エネルギー準位を指定することができる。最低エネルギー準位($i=0$)は $(i_x, i_y, i_z) = (1, 1, 1)$ で与えられ、 $C \equiv h^2/(8mV^{2/3})$ と書くと、最低準位

4	—————	12C	1
3	————— —————	11C	3
2	————— —————	9C	3
1	————— —————	6C	3
0	—————	3C	1
i		ε_i	g_i

図13. 1分子の並進運動エネルギー準位

¹ この誤解も、筆者だけのものかもしれない。

² 本節の議論は、主に、文献2, pp 117~123, 文献6, pp 180~191を基本にしている。

³ N 分子系のエネルギーを考えるとっておきながら、結局、1分子かと落胆されるかもしれないが、1分子を基本にして複数分子系を扱うことと、複数分子系をそのまま複数分子系として扱うことの関係や意味を理解するための最初のプロセスとして御理解いただきたい。

⁴ 並進運動の量子数には通常 n が用いられるが、本書では n を占有数として用いているので、代わりに i を用いる。

エネルギーは $\varepsilon_0 = 3C$ となる。次のエネルギー準位 ($i=1$) は $(i_x, i_y, i_z) = (2, 1, 1)$ であり、そのエネルギーは $\varepsilon_1 = 6C$ であるが、同じエネルギーが $(i_x, i_y, i_z) = (1, 2, 1)$ および $(1, 1, 2)$ によっても与えられるから、準位 $i=1$ の縮重度は $g_1 = 3$ となる。準位 $i=2$ は $(i_x, i_y, i_z) = (2, 2, 1)$ であり、そのエネルギーは $\varepsilon_2 = 9C$ である。この準位も、 (i_x, i_y, i_z) の割り振り方が3種類あるから縮重度 $g_2 = 3$ となる。さらに上の準位 $i=3$ は $(i_x, i_y, i_z) = (3, 1, 1)$ で、エネルギーが $\varepsilon_3 = 11C$ 、縮重度は $g_3 = 3$ である。準位 $i=4$ は $(i_x, i_y, i_z) = (2, 2, 2)$ で、エネルギーが $\varepsilon_4 = 12C$ であるが、すべての量子数が同じ値であるから量子数の交換による新しい配置が生じないので縮重度は $g_4 = 1$ である。このようにしてできあがる1分子エネルギー準位構造を示したものが図13である。

次に、1分子エネルギー準位(図13)をもとにして2分子系のエネルギーを考えてみる。まず最低エネルギーは $n_0 = 2$ (1分子エネルギー準位の $i=0$ に分子が2個あるという意味) の場合であり、系のエネルギーは $E_0 = 3C + 3C = 6C$ である。次に高いエネルギーには $n_0 = 1, n_1 = 1$ が対応し、 $E_1 = 3C + 6C = 9C$ となる。ここで、1分子エネルギー準位 $i=1$ は縮重度 $g_1 = 3$ であり、 $i=0$ と $i=1$ 上の分子を区別して扱うから、 $n_0 = 1, n_1 = 1$ という配置の縮重度は $G_1 = (2!/(1!1!)) \times (1^1)(3^1) = 6$ となる (G_i は§1で述べた熱力学的縮重度に対応するものであるから¹、式(4)を使えば簡単に計算することができる)。さらに次に高いエネルギー状態は $n_0 = 1, n_2 = 1$ および $n_1 = 2$ に対応するものであり、それぞれのエネルギーが $3C + 9C = 12C$ と $6C + 6C = 12C$ であるから、両方の配置が $E_2 = 12C$ を与える。ただし、 $n_0 = 1, n_2 = 1$ は $g_0 = 1, g_2 = 3$ より縮重度が $(2!/(1!1!)) \times (1^1)(3^1) = 6$ 、 $n_1 = 2$ は $g_1 = 3$ であるから縮重度が $(2!/(2!)) \times (3^2) = 9$ となり、両方の和から $G_2 = 15$ となる。さらにもう1つ高いエネルギーをもつ配置は、 $n_0 = 1, n_3 = 1$ であり、エネルギーは $3C + 11C = 14C$ である。この配置の縮重度は $g_0 = 1, g_3 = 3$ より $G_3 = (2!/(1!1!)) \times (1^1)(3^1) = 6$ となる。このようにして構築した2分子系のエネルギー準位を示すと図14のようになり、当然ながら1分子エネルギー準位構造(図13)とはまったく異なる。

次にいよいよ、(真正面から)2分子系のエネルギーを考える。2分子間の相互作用まで考慮に入れた2分子系全体のエネルギーは

3 —————	14C	6
2 —————	12C	15
1 —————	9C	6
0 —	6C	1
i	E_i	G_i

図14. 2分子系の並進運動エネルギー準位
(相互作用なし, MB統計)

¹ N 分子系 ($N \geq 2$) のエネルギーおよび縮重度は1分子系の ε_i および g_i と区別して E_i および G_i で表す。 N 分子系のエネルギー準位 E_i の縮重度 G_i を、1分子系のエネルギー準位 ε_i の縮重度 g_i と区別して「多粒子縮重度」と呼ぶことがある。(文献2, p 118)

$$E = \frac{h^2}{8mV^{2/3}}(i_{1x}^2 + i_{1y}^2 + i_{1z}^2 + i_{2x}^2 + i_{2y}^2 + i_{2z}^2) + U(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2) \quad (29)$$

と書ける。ここで、 U は分子間相互作用を表すポテンシャルエネルギーであり、量子数や変数に付けた下付添字1または2はそれぞれの分子の番号(名前)である。 E の値を計算するためには U の具体的な関数形が必要であり、さらに、 U は2分子の座標(=相対位置)にも依存するため話が非常に複雑になる。そこで、一旦、 U を無視し¹($U=0$)、右辺第1項だけで2分子系エネルギーを考える。分子間相互作用を無視して²($U=0$)式(29)から得られる2分子系のエネルギー準位構造は、1分子エネルギー準位に2分子を配置して得られたエネルギー準位構造(図14)に一致するはずであるが、それをまず確認しておく³。

式(29)で表される2分子系エネルギーは量子数($i_{1x}, i_{1y}, i_{1z}, i_{2x}, i_{2y}, i_{2z}$)を指定することで与えられる。まず、最低エネルギー準位は、全量子数が最小値1、つまり($i_{1x}, i_{1y}, i_{1z}, i_{2x}, i_{2y}, i_{2z}$) = (1, 1, 1, 1, 1, 1)に対応しており、全系(2分子系)エネルギーは $E_0 = 6C$ である。次に高い全系エネルギー準位は、6つの量子数のうちの1つが2になった場合に相当し、たとえば、(2, 1, 1, 1, 1, 1)がそれにあたる。この場合、全系エネルギーは $E_1 = 9C$ であるが、(1, 2, 1, 1, 1, 1)という量子数の組み合わせも同じ全系エネルギー $9C$ を与える。このような量子数のうち1つが2をとる場合の数は $6!/(1!5!) = 6$ 通りであるから、2分子系エネルギー $E_1 = 9C$ の縮重度は $G_1 = 6$ となる。次に高いエネルギーは、たとえば、(2, 2, 1, 1, 1, 1)のような配置の場合であり、全系のエネルギーは $E_2 = 12C$ となる。このとき、6個の量子数のうち2つが2をとり、残りの量子数が1である組み合わせは $6!/(2!4!) = 15$ となるから縮重度は $G_2 = 15$ である。さらに高い全系エネルギーは(3, 1, 1, 1, 1, 1)の量子数の組み合わせに対応し、全系エネルギーは $E_3 = 14C$ 、縮重度は $G_3 = 6!/(1!5!) = 6$ となる。以上で2分子系エネルギー準位構造が、(非相互作用系としたので、当然ながら)1分子エネルギー準位に2分子を配置したエネルギー準位構造(図14)と同じであることが確認できた。繰り返しになるが、以上の議論で重要な点は、巨視的な系⁴(N 分子系)全体のエネルギー準位構造(E_1, E_2, \dots)(図14)は、たとえ分子間力を無視しても、個々の分子のエネルギー準位構造($\epsilon_1, \epsilon_2, \dots$)(図13)とは異なるという点である。また、独立系の場合、各分子のエネルギー準位構造($\epsilon_1, \epsilon_2, \dots$)と縮重度 g_i は系の分子数 N に依存しないが、 N 分子系では、エネルギー準位構造(E_1, E_2, \dots)も縮重度 G_i も N に依存するから、厳密には $G_i(N)$ と書くべきである。

上記の例では、2分子系エネルギーを計算する際に、分子間相互作用を無視($U=0$)したために、1分子エネルギー準位構造にもとづいて2分子系のエネルギー準位構造と縮重度を得るこ

¹ 結局、ここでも相互作用を無視するのか、と落胆されるかもしれないが、相互作用(ポテンシャルエネルギー)項がなくても、1分子エネルギー準位構造と2分子系エネルギー準位構造の相違を理解するのに支障はないと思います。

² 「分子間相互作用がない」ことは、成書によっていろいろな表現をされており、「弱い相互作用」(文献2)、「独立系」(文献3)、「理想系」(文献5)、「相互作用のない」(文献4, 6)、などがあるが、これらはすべて同じ意味である。

³ そういうクドイ確認は不要であるとお考えの読者は、読み飛ばして先に進まれても結構です。

⁴ 巨視的な系というのは、必ずしも、肉眼で見えるサイズという意味ではないが、ここで考えた2分子系の扱いを Avogadro 数分子系に適用すれば、肉眼で見えるようになる。

とができたが¹、分子間相互作用が無視できない場合には、 N 分子系の中の1つの分子のエネルギー準位を式表現することは不可能となり、式(29)のポテンシャル項を無視しない2粒子系エネルギーを使って系のエネルギーを扱わなければならない。

N 分子系(体積を V とする)のある物理量の平均値を得るためには、 N 分子系のその物理量を長時間観測した時間平均値を知る必要があるが、先に示した、集団平均を時間平均に等しいとおく統計力学の基本原理を利用して、 N 分子系がもつさまざまな物理量の平均値を計算することを考えてみる。今、すでに、(1分子系エネルギー準位構造ではなく、式(29)および図14の意味での) N 分子系としてのエネルギー準位構造が得られているとすると、あるエネルギーをもつ1つの N 粒子系を(図14のような)エネルギー準位図上に1つの「●」として表すことができる(図6~10に描かれた図に類似したものであるが、1つの「●」が1個の分子ではなく1つの N 分子系を表していることに注意)。

今、集団平均を得るために、 N 分子系を \tilde{M} 個複製する(図15参照)²。複製の際に完全にコピーするものは「1つの系が含む分子数 N , 1つの系の体積 V , 1つの系の温度 T 」であり、複製された系それぞれのエネルギーは異なってもよい³。その理由は、1つの N 分子系は $\tilde{M}-1$ 個の分子からなる温度 T の熱浴に囲まれているから(=エネルギー交換という相互作用をしているから)温度 T は一定であるが⁴、エネルギーは N 分子系1つあたりの平均エネルギー以上または以下の値をとりうるからである。図15中に書かれた①, ②, ③はそれぞれ(1個の分子ではなく⁵) N 分子系を表しており、図中に①, ②, ③3個しか書かれていないが、実際には複製した数(\tilde{M} 個)の N 分子系がある⁶。

1つ1つの N 分子系のエネルギーが決まれば、 N 分子系エネルギー準位構造(たとえば、2分子系エネルギー準位構造：図14)の E_1, E_2, \dots に総数 \tilde{M} 個の N 分子系を割り振った個数 M_1, M_2, \dots の組⁷、つまり配置 $\{M_i\}$ が決まる。 M_1, M_2, \dots の数が異なる配置もあるので、配置に番号を付ける。1という番号を付けた配置は $\{M_{1i}\}$ で表し、2という番号を付けた配置は

¹ 分子間相互作用がない場合は、1分子エネルギー準位構造だけから N 分子系エネルギーを知ることができる。このことを、(あの)Schrödinger は「自分だけのエネルギー(private energy)をもっているかのように扱う」と述べている(文献4, p 965)。Schrödinger は量子力学の業績でありにも有名な人物であるが、*Statistical Thermodynamics*, Cambridge University Press, 1946という本を著している。Fermi も、1936年の Columbia 大での講義をまとめた *Thermodynamics* という本を1937年に書き、また、Pauli も、講義をまとめた *Statistical Mechanics (Pauli Lectures on Physics Vol.4)* という本を書いている。これらの事実からも、熱力学や統計力学が量子力学の着想の基本であることがわかるであろう。

² 旧版では「 \tilde{N} 個複製する」と記していましたが、 N 分子系の意味の N と複製数の \tilde{N} に同じ文字 N を使うと混乱しやすいので、第12版より、複製数を \tilde{M} で書くことにしました。

³ N 分子系のエネルギー準位構造(例：図14)を複製するのであり、複製された N 分子系1つ1つがもっているエネルギー自体は同じである必要はない。 N 分子系のエネルギー準位構造が同じであるためには、分子の個数 N と体積 V が同じでなければならないので、複製された系1つ1つに含まれる分子数 N と体積 V はすべて等しい。また、 N 分子系が相互にエネルギー交換を行っているから温度 T も等しい。 N は扱う系自身で決まるが、 \tilde{M} は(人が)複製する数で決まる。

⁴ 温度が T である1つの系を \tilde{M} 個複製してそれらを集めても、 \tilde{M} 個全体の温度は T のままである。

⁵ 「1個の分子ではない」を何度も書いて申し訳ありません。

⁶ \tilde{M} 個複製すると元の1個と合わせて $\tilde{M}+1$ 個の N 分子系ができるので、厳密には $\tilde{M}-1$ 個複製するというべきかもしれないが、通常、 \tilde{M} は Avogadro 定数レベルの膨大な数($\tilde{M} \gg 1$)であるから、ここでは、複製した個数も元の1個と合わせた全個数も \tilde{M} 個と表現する。

⁷ M_i は分子の数ではなく、 N 分子系としてのエネルギー E_i をもつ「系の数」(1つの系は N 分子からなる)であることに注意。

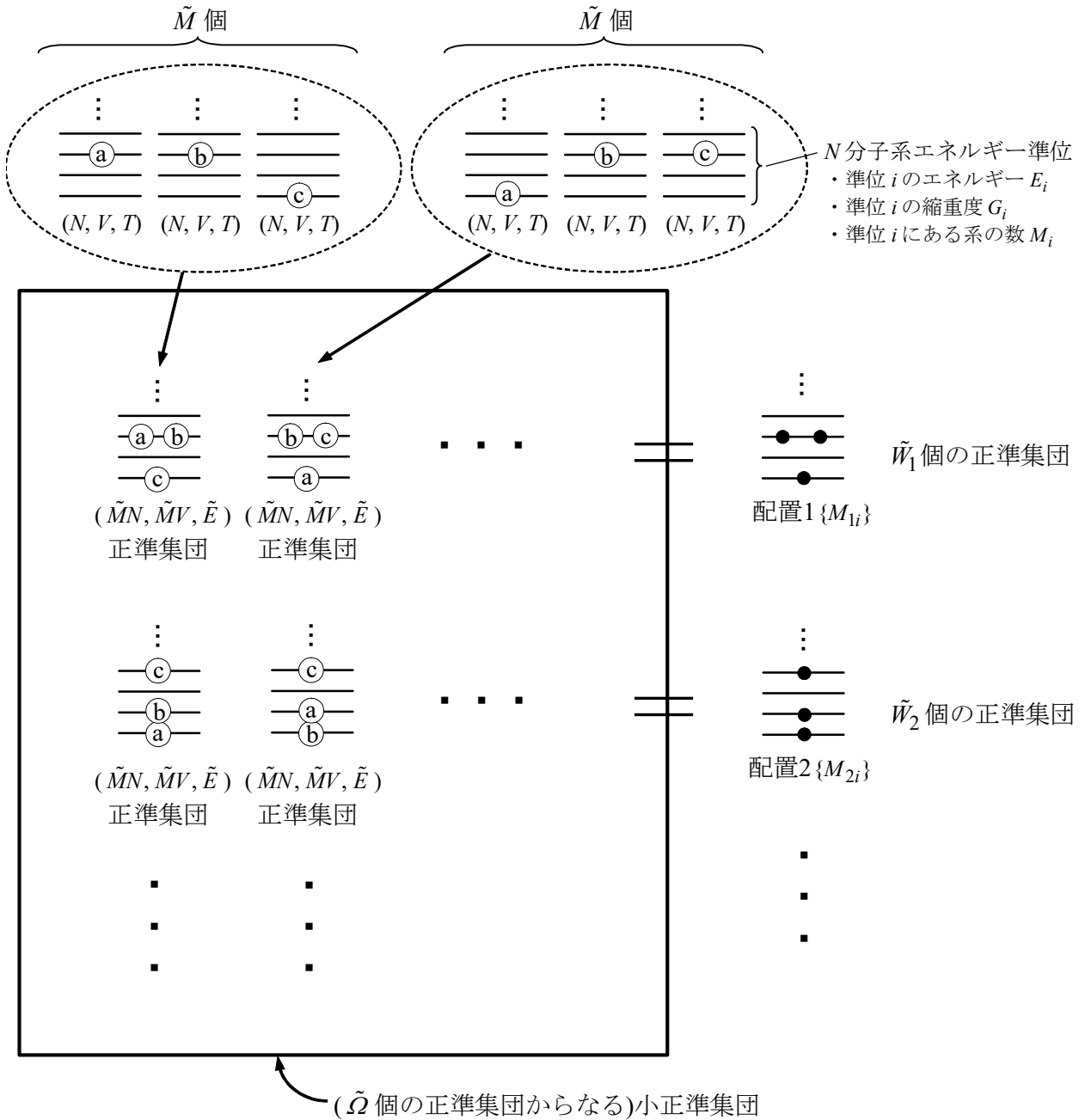


図15. N 分子系正準集団と小正準集団による取扱い概念図

$\{M_{2i}\}$ で表す。1つの N 分子系は N, V, T が一定であるから N 分子系 \tilde{M} 個のセットは正準集団を形成し、1つの正準集団内の分子数は $\tilde{M}N$ 個、体積は $\tilde{M}V$ である。 N 分子系1つ1つは異なるエネルギーをもっているが、正準集団自身は外部とエネルギーのやりとりをしない孤立系であるから一定のエネルギーをもっており、これを \tilde{E} と表す。 \tilde{E} は複製した個数 \tilde{M} に依存するが¹、 N 分子系1つあたりの平均エネルギー ($\langle E \rangle = \tilde{E}/\tilde{M}$) は決まっているから、複製する個数が同じ (\tilde{M}) である限り、 N 分子系 \tilde{M} 個のセット (正準集団) はすべて同じエネルギー \tilde{E} をもつ²。同じ配置1 $\{M_{1i}\}$ でも、異なるエネルギー準位の間で N 分子系を入れ替えることにより (図15で配置は同じままで、異なる準位にある①, ②, ③を入れ替えることに相当する) 新しい \tilde{M} 個のセットが生じる。この新しいセットも N, V, T が同じ N 分子系が \tilde{M} 個集まった正準集団であり、エネルギー \tilde{E} をもっている。1つの配置 k の中で N 分子系を入れ替えることにより生じる正準集団の数 \tilde{W}_k は次式 (式(4)-2に酷似) で計算することができる。

$$\tilde{W}_k = \frac{\tilde{M}!}{\prod_i M_{ki}!} \prod_i (G_{ki})^{M_{ki}} = \tilde{M}! \prod_i \frac{(G_{ki})^{M_{ki}}}{M_{ki}!} \quad (30)$$

なお、 G_{ki} は配置 k での N 分子系エネルギー準位 i の縮重度である。別の配置2 $\{M_{2i}\}$ についても、 \tilde{M} 個の N 分子系からなる正準集団ができ、異なるエネルギー状態間で N 分子系を入れ替えることにより新しい正準集団ができるが、このようにしてできる正準集団の数 \tilde{W}_2 は配置1 $\{M_{1i}\}$ に属している正準集団の数 \tilde{W}_1 とは異なる。以上のようにして形成されたすべての正準集団は、配置 $\{M_{ki}\}$ にかかわらず同じ分子数 ($\tilde{M}N$)、同じ体積 ($\tilde{M}V$)、同じエネルギー (\tilde{E}) をもっているので、小正準集団の構成要素となる³。

今知りたいのは、 N 分子系のエネルギー準位 E_i 上にある系の数 M_i の平均値 \bar{M}_i である。小正準集団の取扱いによって \bar{M}_i を得るには、(小正準集団の構成要素である) 全正準集団にわたる M_i の平均値を計算する必要がある (例：式(7)~(11))。すべての正準集団のエネルギー (\tilde{E}) は同じであるから、等先験確率の原理により、(図15の大きな四角い枠で囲まれた $\tilde{\Omega}$ 個の) すべての正準集団の出現確率は等しい。したがって、 \bar{M}_i は次式で計算することができる。

$$\bar{M}_i = \sum_k \left(M_{ki} \frac{\tilde{W}_k}{\tilde{\Omega}} \right) = \frac{1}{\tilde{\Omega}} \sum_k M_{ki} \tilde{W}_k \quad (31)$$

ここで、 $\tilde{\Omega}$ は小正準集団の構成要素としての正準集団の総数

$$\tilde{\Omega} = \sum_k \tilde{W}_k \quad (32)$$

であり、 \tilde{W}_k は式(30)で示した1つの配置を構成する正準集団の数である。また、式(31)中の $\tilde{W}_k/\tilde{\Omega}$ は配置 k の重み (出現確率) である。しかし、§1で述べたように、 $\tilde{\Omega}$ を得るためには膨

¹ \tilde{M} の増加にともなって \tilde{E} は増加する。

² どの正準集団にも N 分子系が \tilde{M} 個あり、正準集団1つがエネルギー \tilde{E} をもっているため、 N 分子系1つあたりの平均エネルギー $\langle E \rangle$ は \tilde{E}/\tilde{M} に等しい。

³ (クドイほど繰り返すが) 正準集団が集まって小正準集団を作る (= 正準集団が小正準集団の構成要素になる) 点が非常に重要である。

大な手間がかかるので、正準集団の取扱いで M_1, M_2, \dots の組 $\{M_i\}$ を計算する。小正準集団の構成要素数が膨大な数になれば¹、特定の配置が圧倒的に優勢になるのですべての構成要素を考慮する必要がなくなり、最確配置のみを考えればよくなる。そこで、束縛条件

$$\sum_i M_i = \tilde{M} \quad (33)$$

$$\sum_i E_i M_i = \tilde{E} \quad (34)$$

のもとで、 \tilde{W}_k の最大値を与える $\{M_i\}$ を決定すればよい。式(33)の \tilde{M} は1つの正準集団の構成要素(N 分子系)の数、式(34)の \tilde{E} は1つの正準集団(= N 分子系 \tilde{M} 個分)のエネルギーである。式(22)を導いたのとほとんど同じ数学的手順(付録1)によって²、

$$\tilde{p}_i = \frac{M_i}{\tilde{M}} = \frac{G_i e^{-E_i/kT}}{\sum_{i=\text{準位}} G_i e^{-E_i/kT}} \quad (35)$$

が得られる。なお、 \tilde{p}_i は N 分子系1つが N 分子系のエネルギー準位 E_i 上にある確率を表しており、 $\tilde{p}_1, \tilde{p}_2, \dots$ の組 $\{\tilde{p}_i\}$ は確率分布を表している³。式(35)の右辺分母

$$Q = \sum_{i=\text{準位}} G_i e^{-E_i/kT} \quad (36)$$

が「正準集団分配関数」 $Q(N, V, T)$ であり⁴、 N 分子系の分配関数である。 \tilde{p}_i も Q も \tilde{M} に依存しない⁵。正準集団分配関数が得られれば、式(35)、つまり、温度 T での N 分子系エネルギー準位に関する確率分布(正準分布⁶) $\{\tilde{p}_i\}$ がわかり、温度 T で正準集団のエネルギー準位 E_i がもつ物理量 X_i の正準集団全体にわたる平均値(期待値) $\langle X \rangle = \tilde{X}/\tilde{M}$ を⁷

¹ たとえ、対象としている系の分子数 N が小さくても ($N=1$ でも)、複製する数 \tilde{M} を大きくすれば、小正準集団としての構成要素の数を大きくすることができ、最確配置の圧倒的優勢性が利用できるので、正準集団を扱う方法は非常に有効である。

² この事実を、(あの)Schrödinger は「同じ数学的結果の異なった適用」と述べている。(文献4, p 967)

³ \tilde{p}_i は確率なので1に規格化されている(i で和をとると1)。

⁴ 「分子分配関数」に対する意味で「集合分配関数」(文献5, 10), 「体系の状態和」(文献3), あるいはそのまま「カノニカル分配関数」と呼ばれることがある。

⁵ 分子分配関数 q が分子数 N に依存しないことは、正準集団分配関数 Q が \tilde{M} に依存しないことの反映である。

⁶ 成書によっては、ここで得られた分布式も Boltzmann 分布と呼ぶものもあるが、ここでは、1分子ではなく「 N 分子系」ということを意識して、Boltzmann 分布ではなく正準分布と呼ぶ。Boltzmann 分布も正準分布の1つである。

⁷ 難しく表現したが、要するに、 N 分子系1つあたりの物理量 X (たとえば、エネルギー、圧力、エントロピー、化学ポテンシャルなど)の平均値 $\langle X \rangle$ の意味である。物理量の平均値 $\langle X \rangle$ と正準集団分配関数 Q の関係は付録2で示す。

$$\langle X \rangle = \frac{\tilde{X}}{\tilde{M}} = \sum_i X_i \tilde{p}_i = \sum_i X_i \frac{M_i}{\tilde{M}} = \sum_i X_i \frac{G_i e^{-E_i/kT}}{\sum_i G_i e^{-E_i/kT}} = \frac{\sum_i X_i G_i e^{-E_i/kT}}{Q} \quad (37)$$

により得ることができる。この意味で、多くのテキストが「分配関数がわかればすべての熱力学量を知ることができる」と述べている。なお、 \tilde{X} は N 分子系 \tilde{M} 個がもつ物理量 X の値である。

先述したように、式(34)が「エネルギー一定」という小正準集団の定義であると誤解してしまわないように、式(33)と式(34)を、正準集団を構成している N 分子系1つが満たすべき条件として、

$$\sum_i \tilde{p}_i = 1 \quad (38)$$

$$\sum_i E_i \tilde{p}_i = \langle E \rangle \quad (39)$$

と記せば、正準集団を扱っていることを“実感”できる。

§1で扱った式と本節の式(30)~(36)の間には次のような対応関係がある。

	1分子系	↔	N 分子系	
式(4)-2	$W_k = N! \prod_i \frac{(g_{ki})^{n_{ki}}}{n_{ki}!}$	↔	$\tilde{W}_k = \tilde{M}! \prod_i \frac{(G_{ki})^{M_{ki}}}{M_{ki}!}$	式(30)
式(5)	$\Omega = \sum_k W_k$	↔	$\tilde{\Omega} = \sum_k \tilde{W}_k$	式(32)
式(6)	$\bar{n}_i = \frac{1}{\Omega} \sum_k n_{ki} W_k$	↔	$\bar{M}_i = \frac{1}{\tilde{\Omega}} \sum_k M_{ki} \tilde{W}_k$	式(31)
式(16)	$\sum_i n_i = N$	↔	$\sum_i M_i = \tilde{M}$	式(33)
式(17)	$\sum_i \varepsilon_i n_i = E$	↔	$\sum_i E_i M_i = \tilde{E}$	式(34)
式(22)	$p_i = \frac{n_i}{N} = \frac{g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}$	↔	$\tilde{p}_i = \frac{M_i}{\tilde{M}} = \frac{G_i e^{-E_i/kT}}{\sum_i G_i e^{-E_i/kT}}$	式(35)
式(23)	$q = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT}$	↔	$Q = \sum_i G_i e^{-E_i/kT}$	式(36)

また、1つの系が準位 i にある確率と系1つあたりの平均エネルギーの対応は下記のように表される。

	1分子系	↔	N 分子系	
式(27)	$\sum_i p_i = 1$	↔	$\sum_i \tilde{p}_i = 1$	式(38)
式(25)	$\sum_i \varepsilon_i p_i = \langle \varepsilon \rangle$	↔	$\sum_i E_i \tilde{p}_i = \langle E \rangle$	式(39)

以上、物理量ごとに、 $W_k \leftrightarrow \tilde{W}_k$, $g_{ki} \leftrightarrow G_{ki}$ ($g_i \leftrightarrow G_i$), $n_{ki} \leftrightarrow M_{ki}$ ($n_i \leftrightarrow M_i$), $\Omega \leftrightarrow \tilde{\Omega}$, $\bar{n}_i \leftrightarrow \bar{M}_i$, $N \leftrightarrow \tilde{M}$, $E \leftrightarrow \tilde{E}$, $p_i \leftrightarrow \tilde{p}_i$, $\varepsilon_i \leftrightarrow E_i$, $q \leftrightarrow Q$, $\langle \varepsilon \rangle \leftrightarrow \langle E \rangle$ という対応になっている。上記の対応からも、分子分配関数(式(23))は正準集団分配関数(の1つ)であり、 $q(V,T) = Q(N=1,V,T)$ と表せることがわかる¹。式(22)と式(35)の構造を共通の言葉でまとめると、

- 中辺分母=複製した系の数
- 中辺分子=複製した系のうち、系のエネルギー準位 i にある系の数
- 右辺分母=分配関数(全エネルギー準位 i について右辺分子の和をとったもの)
- 右辺分子=系の各エネルギー準位 i の縮重度と各準位 i の Boltzmann 因子²

となる。なお、1分子系と N 分子系の取扱いの共通点および相違点を表したものが図16と図17である。

上記の対応で注意すべきことは、左列で複製分子の総数を表す N と右列で1つの系に含まれる分子数を表す N に同じ文字 N が使われるために、左列と右列の N が同じものを表していると勘違いすることがあるという点である(右列の N に相当する数値は左列では1である)。たとえば、§1の図6~10や§2が7分子系を扱っていると考えてしてしまうことがあるが、1つの系が7分子からなる7分子系のエネルギー準位構造にもとづいて考えたわけではなく、分子1個の系のエネルギー準位構造だけを用いて1個の分子を7個複製して($\tilde{M}=7$)、7個の分子を扱ったのである。§2での左列の取扱いを右列の変数で表すと、 $N=1$, $\tilde{M}=7$, $\tilde{E}=4$ ($\tilde{E}/\tilde{M} = 4/7 = 0.571$)となる。また、式(22)中辺分母に分子数 N があるために、式(23)の分配関数を N 分子系の正準集団分配関数であると解釈してしまう場合もあるがこれも誤りである(正しくは、1分子系の正準集団分配関数、つまり、

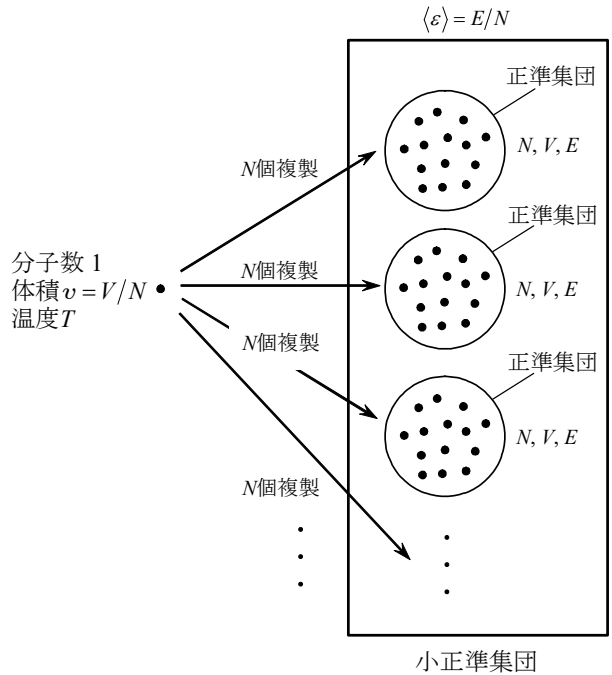


図16. 1分子系の統計集団の取扱い (1粒子状態近似)

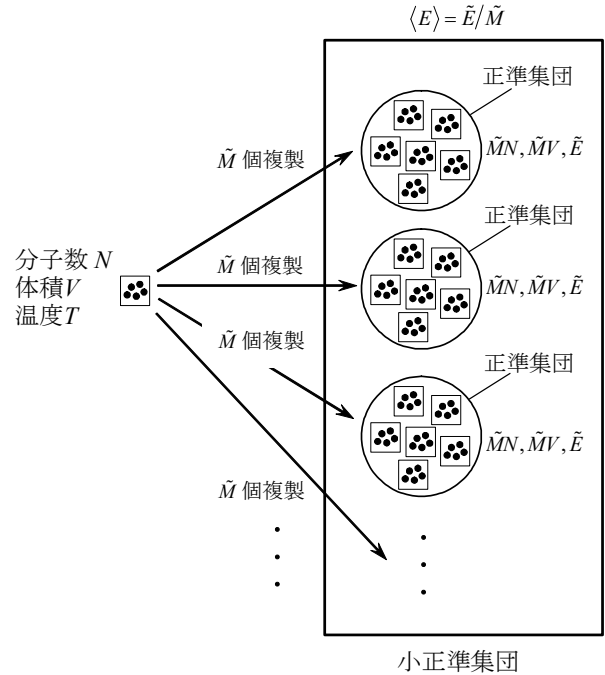


図17. N 分子の統計集団の取扱い

¹ $N=1$ の場合でも“集団”と呼ぶことに違和感を抱くかもしれないが、 N 分子系1つを指して集団と呼んでいるわけではなく、 N 分子系($N \geq 1$)を \tilde{M} 個複製することで作った正準“集団”を利用して得られた分配関数という意味である。

² エネルギー準位 i の Boltzmann 因子とは「 $e^{-(\text{準位}i\text{のエネルギー})/kT}$ 」である。

分子分配関数である)。なお、系内の分子数が1($N = 1$)の場合を「1粒子状態近似」(または「1粒子近似」)と呼ぶ¹。

その他、1粒子近似の分配関数である分子分配関数を小正準集団分配関数であると誤解してしまう場合がある。誤解の原因は、分子分配関数の導入において、「分子数、体積、温度」が「1(個)、 V 、 T 」という一定値であるがエネルギーは異なる系を N 個複製し、正準集団としての取扱いを進め、最確配置を求める段階で、「系の全分子数が N に、系の全エネルギーが E に固定されている」という表現とともに式(16)と式(17)が束縛条件として示されると、「 N と E が固定 = 小正準集団」と“条件反射”してしまい、得られる分配関数(=分子分配関数)が小正準集団の分配関数であると考えてしまうためである。これは、正準集団の構成要素個々のエネルギーは異なっても温度 T は同じなので、構成要素1つ(1分子)あたりの平均エネルギー $\langle \varepsilon \rangle = E/N$ がどの正準集団でも同じであり、1つの正準集団には同じ数 N の要素(分子)が含まれているから、1つの正準集団のエネルギー E は一定値である、という論理をフォローしにくいからである。式(16)と式(17)の束縛条件の意味を正しく理解するには、「正準集団は小正準集団の構成要素となる」ことを理解する必要がある²。すでに述べたが、束縛条件として小正準集団の定義を持ち出してきたように見えなくするには、2つの束縛条件を、確率の規格化条件である式(27)と系1つあたりの平均エネルギーが一定という条件である式(25)として理解するとよい。

さらなる誤解の例として、言葉のイメージによる勝手な連想「分子分配関数 → 1分子系 → 小さい系 → 小正準集団分配関数」によって、分子分配関数が小正準集団分配関数であると勘違いすることがある。多くのテキストで、正準集団という言葉が出てくる前に分子分配関数が導かれることが多く、解説が、小正準集団 → 正準集団 → 大正準集団という展開で書かれている(であろう)という思い込みから、分子分配関数が小正準集団分配関数であると誤解してしまうのである³。なお、小正準集団分配関数⁴=微視状態総数 $\Omega(N, V, E)$ であり、分子分配関数とはまったく異なるものである(付録8参照)。

§4 分子分配関数 $q(V, T)$ と正準集団分配関数 $Q(N, V, T)$

分子間には必ず相互作用があるから、厳密な意味で現実の複数分子系に分子分配関数なるものは存在せず⁵、正準集団分配関数が系の正しい分配関数である。しかし、式(29)からもわかるように、分子間相互作用を含めて正準集団分配関数を計算しようとする、分子間ポテンシャル U 由来の(U が \exp の指数部に入った)「配置分配関数⁶」と呼ばれる因子を計算する必要が生じ、計算を行うための工夫や近似が必要になる⁷。したがって、分子間相互作用が無視できない場合には1分子エネルギーを表現することができないが、(室温で低圧の気体を理想気体であるとみなしても構わないのと同様に)相互作用が小さい系においては、すべての分子が同じ1分子エネルギー準位をもつと近似することができる。以下では、分子間相互作用が無視できる場合に、正準集団分配関数 Q と分子分配関数 q がどのような関係で結ばれるかを考える。

¹ 1粒子状態近似での複製数は N で表すことが多い。

² 文献6は「正準集団はそれ自身 N, V, E 一定の系であり、したがって小正準集団の一員であることに注目しよう」(p 189)と書いている。(さすが名著である)

³ ここで紹介した誤解や勘違いは、(恥ずかしながら)すべて筆者自身が学生時代に陥ったものです。

⁴ 小正準集団の場合、分配関数とは呼ばず、単に(微視)状態数という場合が多い。

⁵ 「複数分子 ≠ 1分子」であるから分子分配関数がないと述べているわけではない。複数の分子を扱う場合でも、分子間相互作用がなければ(独立系であれば)、分子分配関数は計算することができる。

⁶ 古典論的に積分で計算する際には「配置積分」とも呼ばれる。

⁷ この工夫や近似は凝縮相化学の理論的取扱いにおける重要なテーマである。

まず, 図14に示した2分子系エネルギー準位にもとづいて正準集団分配関数 $Q(N=2, V, T)$ を与える式を考えると,

$$Q(N=2, V, T) = \sum_i G_i e^{-E_i/kT} \quad (40)-1$$

$$= e^{-6C/kT} + 6e^{-9C/kT} + 15e^{-12C/kT} + 6e^{-14C/kT} + \dots \quad (40)-2$$

となる。一方, 分子分配関数 $q(V, T)$ は, 図13に示した1分子エネルギー準位から計算することができる。

$$q(V, T) = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT} \quad (41)-1$$

$$= e^{-3C/kT} + 3e^{-6C/kT} + 3e^{-9C/kT} + 3e^{-11C/kT} + \dots \quad (41)-2$$

ここで, q^2 を計算してみると,

$$q^2 = (e^{-3C/kT} + 3e^{-6C/kT} + 3e^{-9C/kT} + 3e^{-11C/kT} + \dots)(e^{-3C/kT} + 3e^{-6C/kT} + 3e^{-9C/kT} + 3e^{-11C/kT} + \dots) \quad (42)-1$$

$$= e^{-6C/kT} + (2 \times 3)e^{-9C/kT} + (2 \times 3 + 9)e^{-12C/kT} + (2 \times 3)e^{-14C/kT} + \dots \quad (42)-2$$

$$= e^{-6C/kT} + 6e^{-9C/kT} + 15e^{-12C/kT} + 6e^{-14C/kT} + \dots \quad (42)-3$$

となり, これは式(40)の Q に等しい。つまり, $Q(N=2, V, T) = [q(V, T)]^2$ が成立する。この関係を N 粒子系に拡張するには次式で表される多項定理を用いればよい。

$$(x_1 + x_2 + x_3 \dots)^N = \left(\sum_j x_j \right)^N = \sum_{\{n_j\}} \frac{N!}{\prod_j n_j!} \prod_j (x_j)^{n_j} \quad (\text{ただし, } \sum_j n_j = N) \quad (43)$$

式(43)第3式の和は, $\sum_j n_j = N$ を満たすすべての n_1, n_2, \dots の組 $\{n_j\}$ について和をとることを意味している。式(41)-1を N 乗すると,

$$[q(V, T)]^N = \left(\sum_j g_j \exp(-\varepsilon_j/kT) \right)^N \quad (44)-1$$

$$= \sum_{\{n_j\}} \frac{N!}{\prod_j n_j!} \prod_j [g_j \exp(-\varepsilon_j/kT)]^{n_j} \quad (44)-2$$

$$= \sum_{\{n_j\}} \frac{N!}{\prod_j n_j!} \left(\prod_j (g_j)^{n_j} \right) \left(\prod_j \exp(-\varepsilon_j n_j / kT) \right) \quad (44)-3$$

$$= \sum_{\{n_j\}} \left(N! \prod_j \frac{(g_j)^{n_j}}{n_j!} \right) \exp(-\sum_j \varepsilon_j n_j / kT) \quad (44)-4$$

が得られる。式(44)-4の中の

$$N! \prod_j \frac{(g_j)^{n_j}}{n_j!} \quad (45)$$

の部分は、式(4)の W_k とまったく同じ形であり、ある1組の配置 $\{n_j\}$ がもつ状態の数(縮重度)である。ある1組の $\{n_j\}$ が与えるエネルギーが E_i であれば、

$$G_i = N! \prod_j \frac{(g_j)^{n_j}}{n_j!} \quad \text{および} \quad \sum_j \varepsilon_j n_j = E_i \quad (46)$$

と書くことができるから、式(44)-4は

$$[q(V,T)]^N = \sum_i G_i e^{-E_i/kT} \quad (47)$$

と表される。式(47)の右辺は、式(36)で定義した正準集団分配関数 $Q(N,V,T)$ であるから、

$$Q(N,V,T) = [q(V,T)]^N \quad (48)$$

が得られる。

式(48)は、量子力学において、多電子系の固有関数が(電子相関を無視すれば)1電子固有関数の積として近似的に表されることに似ている。また、量子力学において、系の固有関数 ψ がわかればその系の物理量 X のすべての期待値(平均値)を $[\psi^* X \psi]$ から知ることができることは、統計熱力学において系の分配関数 Q がわかればその系の熱力学的性質をすべて知ることができることに似ている。多電子系の Schrödinger 方程式の厳密解が得られないのと同様に、相互作用系の厳密に正確な(正準集団)分配関数を得ることはできない。しかし、厳密解が得られなくても、量子論の世界では分子軌道法が、凝縮系統計熱力学の世界では格子理論、分布関数理論、摂動展開理論などが近似法として開発され発展してきたのである。

では、いよいよ具体的に N 分子系の熱力学量を計算してみよう。ここでは、エントロピー S を計算する。エントロピー S は分配関数 Q を用いて

$$S = \frac{E}{T} + k \ln Q \quad (49)$$

と表される¹。 N 個の単原子分子からなる理想気体を考えると²、 $E = (3/2)NkT$ であるから、

$$S = \frac{3}{2} Nk + k \ln Q \quad (50)$$

これに式(48)を代入して

¹ 本式の導出は付録2に記す。

² 理想気体を仮定した時点で、分子間相互作用を無視することを“宣言”したことになる。

$$S = \frac{3}{2}Nk + k \ln(q^N) \quad (51)$$

を得る。今は単原子分子気体(N 分子系)を考えているから、分子分配関数 q として(3次元)並進運動分子分配関数 q_t を考えればよく¹、 q_t は

$$q_t = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V \quad (52)$$

で与えられるから²、

$$S = \frac{3}{2}Nk + k \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V \right]^N = \frac{3}{2}Nk + Nk \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V \right] \quad (53)$$

となる。ここまでの展開や得られた結果に誤りはなさそうに見えるが、はたしてこれで正しいのであろうか。正否を判断するために次の問題を考えてみる。

体積 $2V$ の容器が仕切り板で等しい体積 V の2つの部分に分けられており、それぞれの部分には同種の単原子理想気体が N 分子ずつ入っている。仕切り板を取り除く前後の全系のエントロピー変化を計算せよ。ただし、全系の温度は T で一定であるとする。

混合前の全系のエントロピーは、2つの部分の気体のエントロピーの和である。2つの部分の気体はまったく同じ状態(N, V, T)であるから、仕切り板を取り除く前の全系のエントロピー S_0 は、式(53)を2倍して、

$$S_0 = 3Nk + 2Nk \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V \right] \quad (54)$$

と書くことができる。仕切り板を取り除いたあとの全系は、分子数 $2N$ 、体積 $2V$ 、温度 T となるから、仕切り板除去後のエントロピー S_1 は

$$S_1 = 3Nk + 2Nk \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} 2V \right] \quad (55)-1$$

$$= 2Nk \ln 2 + 3Nk + 2Nk \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V \right] \quad (55)-2$$

$$= 2Nk \ln 2 + S_0 \quad (55)-3$$

¹ 単原子分子の運動自由度は並進のみで、回転、振動の自由度はない。なお、添字 t は translation(並進)の意味である。

² q_t の導出過程はほとんどの物理化学のテキストに示されているので、参照してください。

となる。したがって、仕切り板を取り除く前後でのエントロピー変化 ΔS が

$$\Delta S = S_1 - S_0 = 2Nk \ln 2 \quad (56)$$

と得られる。仕切り板で分けられた2つの部分に入っている気体が異なる種類であれば、仕切り板を取り除くことで混合エントロピー $\Delta S > 0$ が生じ¹、定温条件下であれば $\Delta G = \Delta G - T\Delta S = -T\Delta S < 0$ となり、気体分子の混合過程が自発的に進行するという事実に矛盾しない。しかし、今の問題の場合、仕切られた2つの部分に入っているのは同種の気体であるから、仕切り板が取り除かれる前後で全気体の状態にまったく変化がなく、エントロピーにも変化がないはずである²。にもかかわらず、(混合)エントロピーが変化(増加)するのは不可解³である。

実は、仕切り板を取り除く前後のエントロピー計算に用いた式(53)に問題が潜んでいるのである。エントロピーは示量性の熱力学関数であるから、 V と N の比 V/N を一定に保ったまま V あるいは N が2倍になるとき(= V と N のいずれもが2倍になるとき)、エントロピー自身も2倍にならなければならない⁴。しかし、式(54)と(55)は V と N を2倍にしても2倍にならない。このことは、式(53)を検討するとよくわかる。式(53)を変形して得られる

$$S = \frac{3}{2}Nk + Nk \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V \right] \quad (57-1)$$

$$= Nk \ln V + \frac{3}{2}Nk + Nk \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \right] \quad (57-2)$$

の右辺第2項および第3項は示量的であるが(N が2倍になれば大きさが2倍になる)、第1項は $Nk \ln V$ という示量的でも示強的でもない因子になっている、これが、 S が示量的な関数になっていない原因である(つまり、式(53)は正しくない)。式(50)、(52)が正しいのに式(53)が正しくないということは、式(51)さらには式(48)に問題があることになる。では、式(51)や式(48)をどう修正すればよいだろうか。

固体のように粒子(=原子や分子)の位置(格子点)が固定されている場合、粒子の運動領域は格子点近傍に限られており、粒子同士が運動領域を共有することはない。つまり、同種粒子であってもその位置によって粒子を区別することが可能である。これに対して、気体や液体

¹ 実は、混合エントロピーが生じるのは、(名前に「混合」が付いているが)混合することが本質的なことではなく、仕切られていた2種類の理想気体それぞれが、体積 V から体積 $2V$ の空間に広がるのが本質的なことである。2種類の気体がたとえ混ざらなくても、それぞれの気体が体積 V から体積 $2V$ の空間に広がれば、系全体のエントロピー増加は、混合エントロピーの増加分と等しくなる。前もって、体積 V から体積 $2V$ に広げておいた2種類の理想気体を混合しても、混合後の全体積が $2V$ であればエントロピーは増加しない。

² 気体に板を差し込んで仕切ったり、その板を取りはずしたりするたびにエントロピーが減ったり増えたりするのは、いかにも不自然である。

³ この問題は、いわゆる「Gibbsのパラドクス」と呼ばれるもので、量子力学誕生以前に提示され、Planck, Einstein, Ehrenfest, Schrödingerら、のちに量子力学構築の立役者となる多くの(蒼々たる)研究者を悩ませた大問題であった。 $1/N!$ による補正の必要性はGibbs自身によって示され、 $N!$ の数えすぎを修正する必要性は認められていたが、正当な理由付けができず、最終的には量子論(量子統計)によって解決された。(文献3, p 225)

⁴ 物質の密度 ρ 、質量 m 、体積 V でいうと($\rho = m/V$)、密度は示強性物理量であり、質量と体積は示量性物理量である。示量性物理量(質量と体積の両方)が2倍になるとき示強性物理量(密度)は変化しない。

では、粒子は体積 V の中を常に位置座標を変化させながら動いており、すべての粒子の運動領域が V である。このように、運動する空間を共有している同種分子は区別することができないのである。したがって、同種であっても区別できるとしたことによる N 個の分子の置き換えの数(順列)を反映している式(3), (4), (46)などにある因子 $N!$ が不要であることになる($N!$ 倍の数を解消する必要がある)。そこで、 N 分子系に対する式(48)の正準集団分配関数 Q を $N!$ で割った

$$Q(N, V, T) = \frac{[q(V, T)]^N}{N!} \quad (58)$$

を、気体や液体の同種 N 分子系の分配関数として用いる必要がある。MB 統計の結果を $N!$ で割った式(58)による統計を「補正 Maxwell-Boltzmann 統計」(以下、補正 MB 統計)と呼ぶ¹。式(52)を式(58)に代入したものを式(50)に代入すると、 N, V, T 状態の理想気体のエントロピーは

$$S = \frac{3}{2} Nk + k \ln \left\{ \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V \right]^N / N! \right\} \quad (59-1)$$

$$= \frac{3}{2} Nk + k \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V \right]^N - k \ln N! \quad (59-2)$$

$$= \frac{3}{2} Nk + Nk \ln V + Nk \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \right] - Nk \ln N + Nk \quad (59-3)$$

$$= Nk \ln \frac{V}{N} + \frac{5}{2} Nk + Nk \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \right] \quad (59-4)$$

つまり、

$$S = Nk \left[\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) + \frac{5}{2} \right] = Nk \ln \left[\frac{e^{5/2}}{N} \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V \right] \quad (60)$$

と表されることになり、 S が(ちゃんと)示量性物理量になっている²。式(60)は1912年に導出されたもので Sackur-Tetrode の式と呼ばれている³。式(60)にもとづけば、先に示した問題(Gibbs のパラドクス)の解は容易に得られる。仕切り板を取り除く前のエントロピー S_0 は式(60)の2

¹ 「修正 Maxwell-Boltzmann 統計」ともいう。

² 本来、対数の真数は無次元量であるべきだが、ここでは、各項が示量的か示強的かを判断しやすいように、中辺では真数を分解して記した。

³ 1912年は量子力学の確立(1926年)より前である。Sackur(ドイツ)はサッカー、ザッカー、サックール、ザックール、サッキュー、Tetrode(オランダ)はテトロード、テローデなど、さまざまな日本語表記がある。

倍であり、仕切り板を取り除いたあとのエントロピー S_1 は、 V と N をそれぞれ2倍すればよい。このとき、 $2V/2N=V/N$ であるから右辺の[]内は仕切り板を取り除く前と同じ値になり、先頭の N が $2N$ になるだけであるから、結局、 $S_1=S_0$ (つまり $\Delta S=0$)となり、仕切り板を取り除く前後でエントロピーに変化がないことが(式変形をするまでもなく)容易にわかる。したがって、仕切り板で分離されている気体が同種分子であるにもかかわらず、仕切り板を取り除くと(混合)エントロピーが増大するという不可解な結果(式(56))は式(58)で導入した $1/N!$ という因子により回避できたのである。

では、仕切り板で分離されている気体が異種粒子(AとB)である場合にも式(60)が正しい結果を与えるかどうかチェックしておこう。式(60)の V と N に依存しない部分をまとめて C と表すと、

$$S = Nk \left(\ln \frac{V}{N} + C \right) \quad (61)$$

と書ける。今、混合前の分子種AとBそれぞれの分子数を N_A 、 N_B と書くと(ここでは、仕切られた部分の体積を V_A および V_B とし、 $V_A \neq V_B$ および $N_A \neq N_B$ と仮定する。ただし、気体AとBの混合前の圧力は同じ(p)であるとする)、混合前のエントロピー S_0 は、

$$S_0 = N_A k \left(\ln \frac{V_A}{N_A} + C_A \right) + N_B k \left(\ln \frac{V_B}{N_B} + C_B \right) \quad (62)$$

であり、混合後のエントロピー S_1 は、2種類の気体が理想気体であるから、体積 $V_A + V_B$ に広がった気体AとBそれぞれのエントロピーの和としてよく、

$$S_1 = N_A k \left(\ln \frac{V_A + V_B}{N_A} + C_A \right) + N_B k \left(\ln \frac{V_A + V_B}{N_B} + C_B \right) \quad (63)$$

となる。これらより、エントロピー差 $\Delta S = S_1 - S_0$ は

$$\Delta S = k \left(N_A \ln \frac{V_A + V_B}{V_A} + N_B \ln \frac{V_A + V_B}{V_B} \right) \quad (64)$$

が得られる。 $pV_A = N_A kT$ と $pV_B = N_B kT$ より $p(V_A + V_B) = (N_A + N_B)kT$ が成立するので、

$$\frac{V_A + V_B}{V_A} = \frac{N_A + N_B}{N_A} = \frac{1}{x_A} \quad \text{および} \quad \frac{V_A + V_B}{V_B} = \frac{N_A + N_B}{N_B} = \frac{1}{x_B} \quad (65)$$

と書けるから(x_A 、 x_B は混合後の気体A、Bの分率)、いわゆる混合エントロピーの式

$$\Delta S = -k(N_A \ln x_A + N_B \ln x_B) \quad (66)$$

が得られる¹。また、 $V_A = V_B$ であれば $N_A = N_B$ であり、同時に $x_A = x_B = 1/2$ であるから $\Delta S = 2Nk \ln 2$ となり、2種類の気体の混合エントロピーが正しく得られている。

「区別できる」「区別できない」という言葉には注意が必要である。同種分子は見かけが同じであるから区別できないと考えてはならない。先に述べたように、同種であることは区

¹ 分子数を N_i 、Avogadro定数を N_A 、物質量を n_i 、気体定数を R と表すと、 $N_i k = n_i N_A k = n_i R$ である。

別できないことの十分条件ではなく、同種分子が同じ空間を運動(共有)している(=非局在)から区別できないのである。逆に、同種分子でも、限定された場所(空間)にある場合(=局在)には区別がつくことになる。したがって、 N 個の振動子や回転子の正準集団分配関数を計算する場合は、同種の分子の場合でも因子 $1/N!$ は不要であり式(48)の形(MB 統計)でよい。また、並進運動の場合とは違い、分子分配関数に体積の因子が入らない。これは、振動や回転は重心の移動がない運動であり、振動や回転によって粒子同士が運動空間を共有するということが起こらないからである。したがって、非局在同種分子の Q を運動自由度に分解して記すと、

$$Q = \frac{q^N}{N!} = \frac{(q_t q_v q_r)^N}{N!} = \frac{(q_t)^N}{N!} \cdot (q_v)^N (q_r)^N = Q_t \cdot Q_v \cdot Q_r \quad (67)$$

となる¹。以上、分子間相互作用が無視できる場合の、正準集団分配関数 $Q(N, V, T)$ と分子分配関数 $q(V, T)$ の関係をまとめると表2のようになる。

正準集団分配関数 $Q(N, V, T)$ に $N=1$ を代入すると、局在系、非局在系のいずれにおいても $Q(N=1, V, T) = q(V, T)$ が得られ、分子分配関数が正準集団分配関数の特別な場合($N=1$)に相当していることがわかる。正準集団の取扱いの特徴(利点)は、たとえ N が小さい値でも \tilde{M} が大きければ小正準集団の構成要素の数を大きくすることができる点であり(N が必ずしも大きくなくても($N=1$ でも))統計力学の基本原理を適用しうることにある。これまでも繰り返し述べたように、現実の複数分子系には必ず分子間相互作用が存在するので、分子分配関数は厳密な意味で正しいものではなく、正準集団分配関数 Q を分子分配関数 q で表すことはできない。分子間相互作用が無視できるほど小さい系でのみ、 Q を q に結びつけることができるということを忘れてはならない。

表2において、同種粒子の非局在系の分配関数 Q が分母に膨大な因子 $N!$ をもつために、同種粒子の局在系の分配関数に比べて非常に小さい数になると思われるかもしれないが、そも

表2. 異種・同種分子および局在・非局在系での N 分子系正準集団分配関数(独立系)

分子種	局在・非局在	正準集団分配関数 $Q(N, V, T)$
異種	局在	} $[q(V, T)]^N$
異種	非局在	
同種	局在	
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>		
同種	非局在	$\frac{[q(V, T)]^N}{N!}$

¹ 添字 v は vibration(振動), r は rotation(回転)の意味である。

そも局在系と非局在系の分子分配関数 q は等しくなく、非局在系の分子分配関数 q の方が局在系の q よりもはるかに大きい。したがって、通常は、 $N!$ で割られても非局在系の分配関数 Q の方が局在系の Q よりも大きい。

また、議論の途中で得られた式(60)について注意すべき点は、低温でエントロピーが負になってしまうことである。 $T=0$ の極限でも S が負になることはないから、式(60)は低温では成立しない。これは、式(60)の導出に使われている式(52)が、エネルギー準位間隔に比べて kT が十分大きいことを前提(=古典近似)として計算された分配関数であることが原因である。ただ、式(60)が適用できないくらいの低温条件では、いかなる実在気体も理想気体として扱うことができなくなるから、注目している気体が理想気体として扱える温度範囲においては問題なく利用できる式である。

式(60)の中にある因子 $(2\pi mkT)^{1/2}/h$ の逆数は長さの次元をもっているが、これを「熱的 de Broglie 波長」(thermal de Broglie wavelength)と呼び、

$$\Lambda \equiv \frac{h}{(2\pi mkT)^{1/2}} \quad (68)$$

と定義する。熱的 de Broglie 波長は、温度 T における理想気体分子の de Broglie 波長の平均値の尺度であり¹、分子1個の広がり²の平均的なサイズ²と考えることができる。同種理想気体 N 分子が体積 V の中にあるとき、平均分子間距離は $(V/N)^{1/3}$ で与えられるが、 $\Lambda \ll (V/N)^{1/3}$ の条件のときには分子の広がりに重なりがなく、古典的な扱い、つまり補正 MB 統計を適用することができる。しかし、 $\Lambda \geq (V/N)^{1/3}$ になると同種分子の広がりに重なりが生じるため、量子論的な効果が無視できなくなり、補正 MB 統計が適用できず、次節で解説する量子統計を適用しなければならなくなる。具体的に熱的 de Broglie 波長を計算してみると、 H_2 分子の場合、 $p = 1 \text{ atm}$, $V = 1 \text{ cm}^3$, $T = 300 \text{ K}$ において $(V/N)^{1/3} = 3.4 \text{ nm}$ であるのに対して $\Lambda = 0.071 \text{ nm}$ であるから、古典条件 $\Lambda \ll (V/N)^{1/3}$ が成立している。最も軽い分子である H_2 でさえ古典条件が成立するから、同程度の p, V, T 条件であれば、他の分子についても古典条件が成立する。古典条件 $\Lambda \ll (V/N)^{1/3}$ を変形すると、

$$\frac{h^3}{(2\pi mkT)^{3/2}} \frac{N}{V} \ll 1 \quad (69)$$

となるが、 $(2\pi mkT)^{3/2} V/h^3$ は古典近似で得られる並進運動の分配関数 q_t であるから(式(52))³、古典条件では

$$\frac{N}{q_t} \ll 1 \quad (70)$$

が成立する。したがって、分子数が分配関数に比べて非常に小さい場合は、古典的に扱うことができることになる。分配関数は温度の上昇にともなって増加するから、温度が高いほど

¹ de Broglie 波長との関係を付録3に示す。

² 位置の不確定さの平均値、ということもできる。

³ $q_t = (2\pi mkT)^{3/2} V/h^3$ を導出する際に、温度が十分高く、エネルギー準位間隔を連続とみなして和計算を積分計算に置き換えるという近似(古典近似)が用いられている。

古典条件は成立しやすく、また、分子数が少ないほど古典条件が成立しやすい。逆に、温度が低下して分配関数が小さくなると式(70)が成立しなくなるが、これは、低温で式(60)が使えなくなることに対応している。通常目にする容器では古典条件が破れることはないが、ゼオライトの細孔や包接化合物の空洞などのサイズは、熱的 de Broglie 波長と同程度になるので、常温でも古典近似が適用できなくなる場合がある。

§5 量子統計と古典統計¹

5.1 正準集団による取扱い

統計力学のテキストには、独立非局在同種粒子系²の統計として量子統計(Bose-Einstein 統計(以下, BE 統計)と Fermi-Dirac 統計(以下, FD 統計))の解説が記されているが、これらの統計と前節で解説した補正 MB 統計との関係を明確にしておくことはきわめて重要である。量子力学によれば、世の中の粒子(電子, 陽子, 中性子, 中間子, 光子など)はすべて Bose 粒子か Fermi 粒子に分類される³。スピン角運動量量子数が整数の粒子(Bose 粒子)は BE 統計に従い、半整数のスピン量子数をもつ粒子(Fermi 粒子)は FD 統計に従う。これら2つの統計の特徴は、Bose 粒子の場合、1つの量子状態に入ることができる粒子数に制限がないのに対し、Fermi 粒子は1つの量子状態に1個しか入ることができないことである⁴。世の中のすべての粒子が Bose 粒子か Fermi 粒子のいずれかに分類され、それぞれの統計に従うのであれば、非局在同種分子系の統計として BE 統計と FD 統計の2つで十分なはずなのに、なぜ、補正 MB 統計という3つ目の統計が存在するのであろうか。結論からいうと、厳密な意味で補正 MB 統計に従う気体はなく⁵、補正 MB 統計が正しく表現する系は存在しない。にもかかわらず、化学では補正 MB 統計の利用頻度が圧倒的に高い⁶。ではなぜ、厳密に正しいはずの BE 統計や FD 統計よりも(正しくない)補正 MB 統計が頻繁に利用されているのであろうか。

まず、独立非局在同種粒子系に関する3つの統計の特徴と相違点を見ておこう⁷。

¹ 本節の議論は、主に、文献1, pp 63~77, 文献3, pp 181~183, pp 206~215を基本にしている。BE 統計および FD 統計を量子統計と呼ぶのに対して、MB 統計(および補正 MB 統計)は「古典統計」と呼ばれる。古典統計であっても、エネルギー準位は量子論的に考え、分配関数に Planck 定数も含まれるので、すべてが古典的ではない。

² BE 統計あるいは FD 統計の適用は、対象にしている粒子によって決まるものであり、粒子が必ずしも分子とは限らないので、原子・分子を「粒子」と記す。

³ 2種類の粒子があること(2種類しかないこと)が量子力学によって証明されているわけではなく、2種類の粒子があることが量子力学の基本原則(前提)である。電子、陽子、中性子、クォーク、ニュートリノなど基本的な粒子は Fermi 粒子である(陽子、中性子は3つのクォークからできており、奇数の Fermi 粒子からなるから結果的に Fermi 粒子である)。これに対して、光子、中間子などの Bose 粒子は、Fermi 粒子間の相互作用を媒介する役目をもつ粒子が多い(光子は電磁相互作用、中間子は核子の結合を担っている)。偶数の Fermi 粒子からなる粒子は Bose 粒子である(例：¹⁶O の原子核は8個の陽子と8個の中性子からなる Bose 粒子である)。

⁴ これはむしろ結論であって、Bose 粒子は粒子の交換によって状態関数が不変の粒子、Fermi 粒子は粒子の交換によって状態関数の符号が逆転する($\psi \rightarrow -\psi$)粒子である。

⁵ 日常的な気相という意味での気体だけではなく、真空中の光子気体や金属中の電子気体なども含めた気体である。

⁶ 物理化学分野の研究における学術論文でも、原子や分子の並進運動エネルギー分布などを報告したり議論したりする際、まず、BE 統計や FD 統計が使われることはなく、MB 統計(Boltzmann 分布)が適用される。しかし、量子化学でなじみ深い反対称状態関数としての Slater 行列式は、電子が Fermi 粒子であることの反映であり、また、等核2原子分子の回転量子数の偶・奇による回転準位の統計的重みの違い(オルト水素・パラ水素の区別や基底酸素分子の偶数準位の欠落など)も、原子核が従う統計(Bose 粒子か Fermi 粒子か)に依存しており、化学の様々な現象は量子統計と深く結びついている。

⁷ 本節では系を1粒子状態近似で取り扱う。独立非局在同種粒子系の典型例は理想気体であり、補正 MB 統計で扱

補正 MB 統計

同種粒子でも「区別できる」とする MB 統計(式(4))に対して、非局在同種粒子が区別できないことを考慮するための補正(1/N!)を加える。1つの配置 $\{n_i\}$ の熱力学的縮重度(重み) $W_{\text{補正MB}}$ は式(4)-2を $N!$ で割った形

$$W_{\text{補正MB}} = \prod_i \frac{(g_i)^{n_i}}{n_i!} \quad (71)$$

で表される(i は準位の番号)。1つの状態(≠準位)¹に置くことができる粒子数に制限はない。

BE 統計

粒子は「区別できない」とする。1つの状態(≠準位)に置ける分子数は無制限であり、縮重度 g_i の準位 i に n_i 個の粒子を置く方法の数 W_i は

$$W_{i(\text{BE})} = \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i!(g_i - 1)!} \quad (72)$$

通りある²。これを各準位について掛け合わせたものが1つの配置 $\{n_i\}$ の熱力学的縮重度となり、

$$W_{\text{BE}} = \prod_i W_{i(\text{BE})} = \prod_i \frac{(g_i + n_i - 1)!}{n_i!(g_i - 1)!} \quad (73)$$

で表される。

FD 統計

粒子は「区別できない」とする。1つの状態(≠準位)に高々1個の粒子しか置くことができないので、縮重度 g_i の準位 i に n_i 個の粒子を置く ($n_i \leq g_i$) 方法の数 $W_{i(\text{FD})}$ は

$$W_{i(\text{FD})} = \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!} \quad (74)$$

通りあり³、これを各準位について掛け合わせたものが1つの配置 $\{n_i\}$ の熱力学的縮重度となり、

$$W_{\text{FD}} = \prod_i W_{i(\text{FD})} = \prod_i \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!} \quad (75)$$

で表される。

粒子を「区別しない」統計(BE および FD 統計)の場合、粒子の置き換えによって新しい微視状態が生じないので、1つの配置 $\{n_i\}$ に対する熱力学的縮重度には、縮重度 g_i が2以上の準位しか寄与しない($g_i = 1$ の場合、式(72)と式(74)はいずれも1になる)。したがって、BE および FD 統計の場合、準位 i ごとの寄与 $W_{i(\text{BE})}$ および $W_{i(\text{FD})}$ が決まる(MB 統計の場合(式(4))は準位

う場合、**古典理想気体**と呼び、BE 統計および FD 統計で扱う場合、**理想量子気体**と呼ぶ。(理想量子気体を量子理想気体と呼ぶ成書もあるが、古典理想気体を理想古典気体と呼ぶ成書を(筆者は)見かけたことがない)。

¹ 準位はエネルギーだけで指定されるものであり、1準位の中に g 個の複数の状態が存在する場合を g 重縮重と呼ぶ。

² 同種の箱 g_i 個に、同種のボール n_i 個を(1つの箱に入れるボールの数に制限なく)分け入れる方法の数に等しい。

³ 同種のボール g_i 個から n_i 個を選び出す方法の数に等しい。

ごとの寄与にはならない)。また、BE 統計の式(72)および FD 統計の式(74)は整数値であるが、補正 MB 統計の式(71)は必ずしも整数値にならない。

分子間相互作用が無視できる2分子について、(MB 統計も含めた)4つの統計の縮重度 W を§3で扱った1分子の3次元並進運動エネルギー準位(図13)を用いて比較してみる。それぞれの統計のルールにもとづいて図13を参考にしながら縮重度を計算した結果をまとめたものが表3である(本来、複数分子系のエネルギー準位 i の縮重度は G_i で表すが、ここでは、式(4), (71), (73), (75)を用いたことがわかるように W_i で記した。 $W_{i(\text{MB})}$ は図14の G_{ii} に等しい)。

MB 統計は、1量子状態に入ることができる分子数を制限せず、かつ、分子を区別するからの縮重度 W_{MB} が W_{BE} および W_{FD} より大きくなるのは当然である。MB 統計で(非局在系同種)分子を区別したことによる数えすぎを補正した補正 MB 統計の重み $W_{i(\text{補正MB})}$ は MB 統計の縮重度 W_{MB} を $N!=2$ で割った値である。表3をよく見ると、 $W_{i(\text{補正MB})}$ ($= W_{\text{MB}}/N!$), $W_{i(\text{BE})}$, $W_{i(\text{FD})}$ の重みが一致している配置と一致していない配置がある。1準位に1粒子のみが配置されている場合には、 $W_{i(\text{補正MB})}$, $W_{i(\text{BE})}$, $W_{i(\text{FD})}$ の値は一致しているが、1準位に2粒子(複数粒子)が配置されている場合 ($n(\varepsilon=3C)=2$ および $n(\varepsilon=6C)=2$) には一致していない。FD 統計では1状態(≠準位)に2粒子を置くことが禁止されるので、当然、他の統計よりも縮重度が小さくなるが、補正 MB 統計と BE 統計は(粒子を区別せず、1状態における分子数が無制限という意味で)同じルールであるから、置き方は同じ数でもいいはずである。確かに、異なる状態に1個ずつ置く ●—● 型の配置のみから構成される場合は、MB 統計での数(6)を $N!=2$ で割った¹補正 MB 統計の数(3)は BE 統計の数と一致している。しかし、1状態に2個を置く ●●型配置が含まれる場合は、もともと MB 統計でも $N!$ 倍の置き方が生じていないにもかかわらず、補正 MB 統計では $N!$ で割ってしまうために、補正 MB 統計の方が BE 統計より縮重度が小さくなっている(例： $n(\varepsilon=3C)=2$ では、補正 MB : 0.5, BE : 1, $n(\varepsilon=6C)=2$ では、補正 MB : 4.5, BE : 6)。このように、BE 統計または FD 統計と一致しない意味で、補正 MB 統計は厳密

表3. 2粒子のエネルギーごとの縮重度

2粒子の エネルギー E_i	配置	縮重度(重み)			
		$W_{i(\text{MB})}$	$W_{i(\text{補正MB})}$	$W_{i(\text{BE})}$	$W_{i(\text{FD})}$
$E_0 = 6C$	$n(\varepsilon=3C)=2$	1	0.5	1	0
$E_1 = 9C$	$n(\varepsilon=3C)=1, n(\varepsilon=6C)=1$	6	3	3	3
$E_2 = 12C$	$n(\varepsilon=3C)=1, n(\varepsilon=9C)=1$	6	3	3	3
	$n(\varepsilon=6C)=2$	9	4.5	6	3
$E_3 = 14C$	$n(\varepsilon=3C)=1, n(\varepsilon=11C)=1$	6	3	3	3

※ ε は1粒子のエネルギー

¹ 本来区別できない分子に名前を付けて区別する MB 統計では置き方が2倍多く生じるので2で割る。

には正しくないのである。それぞれの統計による正準集団分配関数 Q の計算式を示すと

$$Q_{\text{補正MB}} = (0.5)e^{-6C/kT} + 3e^{-9C/kT} + (7.5)e^{-12C/kT} + 3e^{-14C/kT} + \dots \quad (76)$$

$$Q_{\text{BE}} = 1e^{-6C/kT} + 3e^{-9C/kT} + 9e^{-12C/kT} + 3e^{-14C/kT} + \dots \quad (77)$$

$$Q_{\text{FD}} = 3e^{-9C/kT} + 6e^{-12C/kT} + 3e^{-14C/kT} + \dots \quad (78)$$

となる。式(76)~(78)から、3統計の正準集団分配関数の間に

$$Q_{\text{FD}} \leq Q_{\text{補正MB}} \leq Q_{\text{BE}} \quad (79)$$

の大小関係があることがわかる¹。なお、等号は $n_i \leq 1$ (つまり、 $n_i = 0$ または1)のときのみ成立する。式(79)からわかるように、BE 統計と FD 統計が(ほぼ)同じ結果を与える条件下では、補正 MB 統計が2つの量子統計と(ほぼ)同じ結果を与えることになる。これが、補正 MB 統計が厳密には正しくないにもかかわらず利用される理由である。

▶ 補正 MB 統計

補正 MB 統計の平均占有数を、付録1に示した Lagrange 未定乗数法により計算してみよう。補正 MB 統計の熱力学的縮重度は式(71)

$$W_{\text{補正MB}} = \prod_i \frac{(g_i)^{n_i}}{n_i!} \quad (80)$$

で与えられるから、MB 統計の場合(付録1)と同様に、束縛条件

$$\sum_i n_i = N \quad (\text{全分子数}) \quad (81)$$

$$\sum_i \varepsilon_i n_i = E \quad (\text{全エネルギー}) \quad (82)$$

のもとで式(80)を最大にする n_i の組 $\{n_i\}$ を決めればよい²。まず、式(80)の対数をとって関数 f と名付ける($n_i \gg 1$ を仮定し、 $n_i!$ に Stirling の公式³を使う)。

$$f = \ln W_{\text{補正MB}} = \sum_i (n_i \ln g_i - n_i \ln n_i + n_i) \quad (83)$$

次に、式(81), (82)から関数 g と h

$$g \equiv \left(\sum_i n_i \right) - N = 0 \quad (84)$$

¹ ただし、ある粒子が Bose 粒子になったり Fermi 粒子になったりすることはないので、本来、同じ粒子について Q_{BE} と Q_{FD} の大きさを比較することはできない。

² 1粒子状態近似で扱っているので、全分子数(=複製数)を N で記す。

³ $\ln x! \approx x \ln x - x$ あるいは $x! \approx (x/e)^x$ である。さらに精度の高い式は $\ln x! \approx x \ln x - x + (1/2) \ln(2\pi x)$ あるいは $x! \approx \sqrt{2\pi x} \cdot (x/e)^x$ で表される。Stirling の公式の表記や精度については付録9を参照。

$$h \equiv \left(\sum_i \varepsilon_i n_i \right) - E = 0 \quad (85)$$

を定義する。Lagrange 未定乗数法を適用するから、式(84)と式(85)にそれぞれ係数 $\alpha, -\beta$ をかけて式(83)にたし合わせた関数 F

$$F = f + \alpha g - \beta h \quad (86)$$

を作り、その変分

$$dF = df + \alpha dg - \beta dh \quad (87)$$

を0にする n_i の組 $\{n_i\}$ を計算する。 df は、

$$df = \sum_i (\ln g_i - \ln n_i - n_i \frac{1}{n_i} + 1) dn_i \quad (88)-1$$

$$= \sum_i (\ln g_i - \ln n_i) dn_i \quad (88)-2$$

であり、 dg, dh は付録1にも示したように

$$dg = \sum_i dn_i = 0 \quad (89)$$

$$dh = \sum_i \varepsilon_i dn_i = 0 \quad (90)$$

であるから、

$$dF = \sum_i (\ln g_i - \ln n_i + \alpha - \beta \varepsilon_i) dn_i = 0 \quad (91)$$

となる。したがって、

$$\ln g_i - \ln n_i + \alpha - \beta \varepsilon_i = 0 \quad (92)$$

が得られ、さらに変形すると、

$$\frac{g_i}{n_i} = e^{-\alpha} e^{\beta \varepsilon_i} \quad (93)$$

より

$$n_i = g_i e^{\alpha} e^{-\beta \varepsilon_i} \quad (94)$$

に至る。式(94)を式(81)に代入した

$$\sum_i n_i = e^{\alpha} \sum_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i} = N \quad (95)$$

より、

$$e^\alpha = \frac{N}{\sum_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i}} \quad (96)$$

が得られるが、式(96)の右辺分母は分子分配関数(式(23))であるから、

$$e^\alpha = \frac{N}{q} \quad (97)$$

つまり、

$$\alpha = \ln \frac{N}{q} \quad (98)$$

と書ける。式(83)を変形して、

$$\ln W_{\text{補正MB}} = \sum_i (n_i \ln g_i - n_i \ln n_i + n_i) \quad (99-1)$$

$$= \sum_i n_i (\ln g_i - \ln n_i + 1) \quad (99-2)$$

$$= \sum_i \left(n_i \ln \frac{g_i}{n_i} \right) + N \quad (99-3)$$

に式(93)を代入すると、

$$\ln W_{\text{補正MB}} = \sum_i [n_i (-\alpha + \beta \varepsilon_i)] + N \quad (100-1)$$

$$= -\alpha N + \beta E + N \quad (100-2)$$

となるから、式(100)-2を Boltzmann のエントロピーの式 $S = k \ln W$ に代入して(Boltzmann 定数をかけるだけ)、

$$S = -k\alpha N + k\beta E + Nk \quad (101)$$

を得る。熱力学の式¹

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN \quad (102)$$

から得られる

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} = \frac{1}{T} \quad (103)$$

と式(101)の E による微分

¹ $dU = dE = TdS - pdV + \mu dN$ から得られる。

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} = k\beta \quad (104)$$

が等しいことより,

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad (105)$$

を得る。また、式(102)から

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{V,E} = -\frac{\mu}{T} \quad (106)$$

が得られ、式(101)の N による微分は

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{V,E} = -k \frac{1}{N} N - k\alpha + k = -k\alpha \quad (107)$$

となる。なお、式(107)の微分では、式(98)から得られる

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial N}\right)_{V,E} = \frac{1}{N} \quad (108)$$

を利用した。式(106)と式(107)が等しいので、

$$\alpha = \frac{\mu}{kT} \quad (109)$$

である。式(105)と式(109)を式(94)に代入して、補正 MB 統計の準位占有数

$$n_i = g_i e^{(\mu - \varepsilon_i)/kT} = \frac{g_i}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/kT}} \quad (110)$$

が得られるが、1準位あたりではなく1状態あたりの平均占有数

$$\langle n_i \rangle \equiv \frac{n_i}{g_i} \quad (111)$$

として表すと、

$$\boxed{\langle n_i \rangle = e^{(\mu - \varepsilon_i)/kT} = \frac{1}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/kT}}} \quad (\text{補正 MB 統計}) \quad (112)$$

となる。

▶ BE 統計

次に、BE 統計の平均占有数を計算しよう。BE 統計の熱力学的縮重度は式(73)

$$W_{BE} = \prod_i \frac{(g_i + n_i - 1)!}{n_i!(g_i - 1)!} \quad (113)$$

で与えられるから、MB 統計の場合と同様に、束縛条件(式(81), (82))のもとで式(113)を最大にする n_i の組を決める。式(113)の対数をとって関数 f と名付ける ($g_i \gg 1$, $n_i \gg 1$ を仮定し¹, $(n_i + g_i + 1)!$, $n_i!$, $(g_i - 1)!$ に Stirling の公式を使う)。

$$f = \ln W_{BE} = \sum_i [(g_i + n_i - 1) \ln(g_i + n_i - 1) - (g_i + n_i - 1) - n_i \ln n_i + n_i - (g_i - 1) \ln(g_i - 1) + (g_i - 1)] \quad (114-1)$$

$$= \sum_i [(g_i + n_i - 1) \ln(g_i + n_i - 1) - n_i \ln n_i - (g_i - 1) \ln(g_i - 1)] \quad (114-2)$$

ここで、 $n_i + g_i \gg 1$ より、 $n_i + g_i - 1 \approx n_i + g_i$ とできるから、

$$f = \sum_i [(g_i + n_i) \ln(g_i + n_i) - n_i \ln n_i - g_i \ln g_i] \quad (115)$$

となる。変分 df は(変数は n_i で、 g_i は定数)、

$$df = \sum_i \left[\ln(g_i + n_i) + \cancel{(g_i + n_i)} \frac{1}{\cancel{(g_i + n_i)}} - \ln n_i - \cancel{n_i} \frac{1}{\cancel{n_i}} \right] dn_i \quad (116-1)$$

$$= \sum_i [\ln(g_i + n_i) - \ln n_i] dn_i \quad (116-2)$$

となるから、式(89), (90)の dg, dh にそれぞれ $\alpha, -\beta$ をかけて df にたし合わせた

$$dF = df + \alpha dg - \beta dh = 0 \quad (117)$$

に式(116)を代入して、

$$\sum_i [\ln(g_i + n_i) - \ln n_i + \alpha - \beta \varepsilon_i] dn_i = 0 \quad (118)$$

から、

$$\ln(g_i + n_i) - \ln n_i + \alpha - \beta \varepsilon_i = 0 \quad (119)$$

が得られる。これを变形すると

$$\ln \left(\frac{g_i + n_i}{n_i} \right) = -\alpha + \beta \varepsilon_i \quad (120)$$

¹ 1準位の縮重度として $g_i \gg 1$ が不自然に感じられるかもしれないが、後述するように、 g_i は1準位の縮重度ではなく、エネルギー ε_i で指定される近接する準位群の数である。古典力学的に表現すると、1粒子の運動を記述する位相空間内のエネルギー ε_i をもつ体積(s 次元の運動であれば、(運動量×座標)³ の次元をもつ)を h^s で割った数にあたる(h は Planck 定数)。

となり、さらに変形を続けて、

$$\frac{g_i}{n_i} + 1 = e^{-\alpha} e^{\beta \varepsilon_i} \quad (121)$$

より

$$n_i = \frac{g_i}{e^{-\alpha} e^{\beta \varepsilon_i} - 1} \quad (122)$$

に至る。補正 MB 統計での計算と同様に、式(122)を式(81)に代入すると、

$$\sum_i n_i = \sum_i \frac{g_i}{e^{-\alpha} e^{\beta \varepsilon_i} - 1} = N \quad (123)$$

となるが、残念ながら、上式から容易に α を得ることができない。同様に、式(122)を式(82)に代入した

$$\sum_i \varepsilon_i n_i = \sum_i \frac{\varepsilon_i g_i}{e^{-\alpha} e^{\beta \varepsilon_i} - 1} = E \quad (124)$$

からも容易には α を決定できない(補正 MB 統計の式(96)や式(98)のように α を表すことができないので、分子分配関数も定義できない)。原理的には、式(123)と式(124)を連立方程式と見れば、 α と β が得られるはずであるが、簡単な式変形で得ることができない。そこで、束縛条件を直接使う未定乗数の決定はあきらめて、熱力学のエントロピーの式を利用する未定乗数決定に(いきなり)挑んでみよう。

Boltzmann のエントロピーの式は $S = k \ln W$ であるから、式(115)に Boltzmann 定数をかければ S になるが、まず、式(115)を変形すると、

$$\ln W_{BE} = \sum_i [(g_i + n_i) \ln(g_i + n_i) - n_i \ln n_i - g_i \ln g_i] \quad (125)-1$$

$$= \sum_i \left[\underbrace{n_i \ln \left(\frac{g_i + n_i}{n_i} \right)}_{\text{1重アンダーライン部}} + \underbrace{g_i \ln \left(\frac{g_i + n_i}{g_i} \right)}_{\text{2重アンダーライン部}} \right] \quad (125)-2$$

となる。1重アンダーライン部は式(120)で与えられる。2重アンダーライン部は

$$\ln \left(\frac{g_i + n_i}{g_i} \right) = \ln \left(\frac{n_i}{g_i} + 1 \right) \quad (126)$$

であるから、式(122)から得られる

$$\frac{n_i}{g_i} + 1 = \frac{e^{-\alpha} e^{\beta \varepsilon_i}}{e^{-\alpha} e^{\beta \varepsilon_i} - 1} \quad (127)$$

を代入すればよい。したがって、式(125)-2は

$$\ln W_{\text{BE}} = \sum_i \left[n_i(-\alpha + \beta \varepsilon_i) + g_i \ln \left(\frac{e^{-\alpha} e^{\beta \varepsilon_i}}{e^{-\alpha} e^{\beta \varepsilon_i} - 1} \right) \right] \quad (128)-1$$

$$= -\alpha N + \beta E + \sum_i \left[g_i \ln \left(\frac{e^{-\alpha} e^{\beta \varepsilon_i}}{e^{-\alpha} e^{\beta \varepsilon_i} - 1} \right) \right] \quad (128)-2$$

と変形できる。Boltzmann のエントロピーの式は式(128)に Boltzmann 定数をかけたものであるから、未定乗数を決定するために熱力学の式

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN \quad (129)$$

を用いる場合、式(128)の E および N による微分を計算する必要がある。しかし、式(128)-2の第3項は未定乗数 α と β が含まれた複雑な形になっており、 E や N による微分は容易ではない。さらに、 α と β が E や N とどういう関数関係にあるかもわからない。そこで、一旦、式(128)は置いておいて¹、変形前の式(125)-1を用いてエントロピーの式を直接微分することにする。式(125)-1に k をかけた Boltzmann のエントロピーの式

$$S = k \ln W_{\text{BE}} = k \sum_i [(g_i + n_i) \ln(g_i + n_i) - n_i \ln n_i - g_i \ln g_i] \quad (130)$$

を E で微分したいが、いきなり E で微分するのは困難なので、

$$\frac{\partial}{\partial E} = \frac{\partial n_i}{\partial E} \frac{\partial}{\partial n_i} \quad (131)$$

を利用する。式(130)に式(131)を作用させて、

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} = k \sum_i \left(\frac{\partial n_i}{\partial E} \right) \frac{\partial}{\partial n_i} \{ [(g_i + n_i) \ln(g_i + n_i) - n_i \ln n_i - g_i \ln g_i] \} \quad (132)-1$$

$$= k \sum_i \left(\frac{\partial n_i}{\partial E} \right) \left[\ln(g_i + n_i) + \cancel{(g_i + n_i)} \frac{1}{(g_i + n_i)} - \ln n_i - \cancel{n_i} \frac{1}{n_i} \right] \quad (132)-2$$

$$= k \sum_i \left(\frac{\partial n_i}{\partial E} \right) \ln \left(\frac{g_i + n_i}{n_i} \right) \quad (132)-3$$

を得る。式(132)-3の対数部は式(120)に等しいので、

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} = k \sum_i \left(\frac{\partial n_i}{\partial E} \right) (-\alpha + \beta \varepsilon_i) \quad (133)-1$$

$$= -k\alpha \sum_i \left(\frac{\partial n_i}{\partial E} \right) + k\beta \sum_i \varepsilon_i \left(\frac{\partial n_i}{\partial E} \right) \quad (133)-2$$

¹ このままにせず、あとで使用します。これまでの計算が無駄にはなりませんので、安心してください。

となる。ここで、和と微分の順番を入れ替える

$$\sum_i \left(\frac{\partial n_i}{\partial E} \right) = \frac{\partial}{\partial E} \sum_i n_i \quad (134)$$

を適用すると、式(133)から

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} = -k\alpha \frac{\partial}{\partial E} \sum_i n_i + k\beta \frac{\partial}{\partial E} \sum_i \varepsilon_i n_i \quad (135)-1$$

$$= -k\alpha \left(\frac{\partial N}{\partial E} \right)_{V,N} + k\beta \left(\frac{\partial E}{\partial E} \right)_{V,N} \quad (135)-2$$

$$= 0 + k\beta = k\beta \quad (135)-3$$

となる。式(135)と熱力学の式(129)から得られる

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} = \frac{1}{T} \quad (136)$$

が等しいことより、

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad (137)$$

が得られる¹。式(128)を E で微分しようとする、 E のどういう関数かわかっていない未定乗数 α と β を E で微分する必要が生じるが、式(130)、つまり、式(115)に立ち返って合成関数的に微分したことにより α と β の E による微分を回避して β を決定することができた。

次に、式(130)を N で微分したいが、これはかなり難しい。以前、式(125)を式(128)まで変形して止まっていたが、 β が温度のみの関数と判明したので、(まだ、 α が N のどういう形の関数かわからないものの、とにかく)式(128)からエントロピーを作って N で微分してみよう。式(128)-2にもとづいてエントロピーを表すと(式(128)-2に Boltzmann 定数をかけるだけでよい)、

$$S = -k\alpha N + k\beta E + k \sum_i \left[g_i \ln \left(\frac{e^{-\alpha} e^{\beta \varepsilon_i}}{e^{-\alpha} e^{\beta \varepsilon_i} - 1} \right) \right] \quad (138)$$

となる。式(138)に式(137)を代入した

$$S = -k\alpha N + \frac{E}{T} + k \sum_i \left[g_i \ln \left(\frac{e^{-\alpha} e^{\beta \varepsilon_i}}{e^{-\alpha} e^{\beta \varepsilon_i} - 1} \right) \right] \quad (139)$$

を変形すると、

$$S = -k\alpha N + \frac{E}{T} + k \sum_i \left[g_i \ln \left(\frac{e^{-\alpha} e^{\beta \varepsilon_i}}{e^{-\alpha} e^{\beta \varepsilon_i} - 1} \right) \right] \quad (140)-1$$

¹ 2つの未定乗数のうち、1つが得られたのは大きな前進である。

$$= -k\alpha N + \frac{E}{T} - k \sum_i \left[g_i \ln \left(\frac{e^{-\alpha} e^{\beta \varepsilon_i} - 1}{e^{-\alpha} e^{\beta \varepsilon_i}} \right) \right] \quad (140)-2$$

$$= -k\alpha N + \frac{E}{T} - k \sum_i \left[g_i \ln \left(1 - \frac{1}{e^{-\alpha} e^{\beta \varepsilon_i}} \right) \right] \quad (140)-3$$

$$= -k\alpha N + \frac{E}{T} - k \sum_i \left[g_i \ln(1 - e^{\alpha} e^{-\beta \varepsilon_i}) \right] \quad (140)-4$$

となる。式(140)-4を N で微分すると、

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{V,E} = -kN \left(\frac{\partial \alpha}{\partial N} \right)_{V,E} - k\alpha + k \left(\frac{\partial \alpha}{\partial N} \right)_{V,E} \sum_i \left(g_i \frac{e^{\alpha} e^{-\beta \varepsilon_i}}{1 - e^{\alpha} e^{-\beta \varepsilon_i}} \right) \quad (141)-1$$

$$= -kN \left(\frac{\partial \alpha}{\partial N} \right)_{V,E} - k\alpha + k \left(\frac{\partial \alpha}{\partial N} \right)_{V,E} \sum_i \left(\frac{g_i}{e^{-\alpha} e^{\beta \varepsilon_i} - 1} \right) \quad (141)-2$$

が得られる。 α の N による微分が残り、一見すると、第3項もこれ以上の変形は困難に見えるが、(ナント!)第3項の和は、式(123)とまったく同じであるから N に等しい。したがって、式(141)-2は

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{V,E} = \cancel{-kN \left(\frac{\partial \alpha}{\partial N} \right)_{V,E}} - k\alpha + k \cancel{N \left(\frac{\partial \alpha}{\partial N} \right)_{V,E}} = -k\alpha \quad (142)$$

となる(スバラシイ¹)。式(129)から得られる

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{V,E} = -\frac{\mu}{T} \quad (143)$$

と式(142)は等しいから、

$$\alpha = \frac{\mu}{kT} \quad (144)$$

を得る²(結構手間がかかったが、結局、未定乗数 α と β は補正 MB 統計と同じである)。したがって、式(122)に式(137)と式(144)を代入して、BE 統計の準位占有数

$$n_i = \frac{g_i}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/kT} - 1} \quad (145)$$

が得られるが、1状態あたりの平均占有数で表すと、

¹ あらわな形がわからない $(\partial \alpha / \partial N)_{V,E}$ が消えてくれた!

² α が N のどういう関数かわからなくても、 α を決定することができた!

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/kT} - 1} \quad (\text{BE 統計}) \quad (146)$$

となる。前述したように、未定乗数 α と β は、原理的には、式(123)と式(124)を連立方程式とする解であるが、直接解くのは困難である。しかし、上述の計算過程において、式(135)では式(123)と式(124)が、式(141)では式(123)が使われており、実質上、式(123)と式(124)にもとづいて2つの未定乗数 α と β が決定された。

平均占有数は必ず $\langle n_i \rangle \geq 0$ であるから、 $e^{(\varepsilon_i - \mu)/kT} \geq 1$ 、つまり、 $\mu \leq \varepsilon_i$ が常に成り立つ。 ε_i の最低値(基準)は $\varepsilon_0 = 0$ であるから、BE 統計では常に $\mu \leq 0$ となる。最低エネルギー状態 $\varepsilon_0 = 0$ は $\mu \rightarrow 0$ のとき $\langle n_0 \rangle \rightarrow \infty$ となる現象が Bose-Einstein 凝縮であり、極低温での超伝導や液体 He の超流動を引き起こす原因と考えられている。

▶ FD 統計

次に、FD 統計の平均占有数を計算しよう。FD 統計の熱力学的縮重度は式(75)

$$W_{\text{FD}} = \prod_i \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!} \quad (147)$$

で与えられるから、束縛条件(式(81), (82))のもとで式(147)を最大にする n_i の組を決める。式(147)の対数をとって関数 f と名付ける ($g_i \gg 1$, $n_i \gg 1$ かつ $g_i - n_i \gg 1$ を仮定し、 $g_i!$, $n_i!$, $(g_i - n_i)!$ に Stirling の公式を使う)。

$$f = \ln W_{\text{FD}} = \sum_i [g_i \ln g_i - g_i - n_i \ln n_i + n_i - (g_i - n_i) \ln (g_i - n_i) + (g_i - n_i)] \quad (148)-1$$

$$= \sum_i [g_i \ln g_i - n_i \ln n_i - (g_i - n_i) \ln (g_i - n_i)] \quad (148)-2$$

$$= \sum_i [-(g_i - n_i) \ln (g_i - n_i) - n_i \ln n_i + g_i \ln g_i] \quad (148)-3$$

を得る。変分 df は、

$$df = \sum_i \left[\ln(g_i - n_i) + \frac{1}{(g_i - n_i)} - \ln n_i - \frac{1}{n_i} \right] dn_i \quad (149)-1$$

$$= \sum_i [\ln(g_i - n_i) - \ln n_i] dn_i \quad (149)-2$$

であり、式(89), (90)の dg , dh にそれぞれ α , $-\beta$ をかけて df にたし合わせた dF を0に等しくおくことより

$$dF = df + \alpha dg - \beta dh \quad (150)-1$$

$$= \sum_i [\ln(g_i - n_i) - \ln n_i + \alpha - \beta \varepsilon_i] dn_i = 0 \quad (150)-2$$

となるから,

$$\ln(g_i - n_i) - \ln n_i + \alpha - \beta \varepsilon_i = 0 \quad (151)$$

が得られ,

$$\ln\left(\frac{g_i - n_i}{n_i}\right) = -\alpha + \beta \varepsilon_i \quad (152)$$

を変形して,

$$\frac{g_i}{n_i} - 1 = e^{-\alpha} e^{\beta \varepsilon_i} \quad (153)$$

より

$$n_i = \frac{g_i}{e^{-\alpha} e^{\beta \varepsilon_i} + 1} \quad (154)$$

に至る。式(154)は BE 統計の式(122)と形が酷似しており、右辺分母の1の符号だけが異なる。また、 $\ln W_{FD}$ の式(148)-3と $\ln W_{BE}$ の式(115)を構成する項は類似しており、符号の正・負を適宜書き換えれば、BE 統計の式展開が利用できそうである¹。

BE 統計の展開から、未定乗数 α よりも先に β を決定する方がよいとわかったので、FD 統計の Boltzmann のエントロピーの式

$$S = \ln W_{FD} = k \sum_i [-(g_i - n_i) \ln(g_i - n_i) - n_i \ln n_i + g_i \ln g_i] \quad (155)$$

の E による微分から始める。式(132)と同様に、式(155)を E で微分して、

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} = k \sum_i \left(\frac{\partial n_i}{\partial E}\right) \frac{\partial}{\partial n_i} \{[-(g_i - n_i) \ln(g_i - n_i) - n_i \ln n_i + g_i \ln g_i]\} \quad (156)-1$$

$$= k \sum_i \left(\frac{\partial n_i}{\partial E}\right) \left\{ \ln(g_i - n_i) + \cancel{(g_i - n_i)} \frac{1}{\cancel{(g_i - n_i)}} - \ln n_i - \cancel{n_i} \frac{1}{\cancel{n_i}} \right\} \quad (156)-2$$

$$= k \sum_i \left(\frac{\partial n_i}{\partial E}\right) \ln\left(\frac{g_i - n_i}{n_i}\right) \quad (156)-3$$

を得る。式(156)-3の対数部は式(152)に等しく、式(155)同様に、和と積分の順番を入れ替えて計算すると、

¹ BE 統計の式と FD 統計の式を複号にして1つの式で表すテキストも多いが、複号で表すと式変形を追いにくくなる場合があるので、本書では別々に記す。ただし、類似の式変形を追うのが面倒な場合は、途中の式変形は追わず結果に飛んでもよい。

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} = k \sum_i \left(\frac{\partial n_i}{\partial E}\right) (-\alpha + \beta \varepsilon_i) \quad (157)-1$$

$$= -k\alpha \sum_i \left(\frac{\partial n_i}{\partial E}\right) + k\beta \sum_i \varepsilon_i \left(\frac{\partial n_i}{\partial E}\right) \quad (157)-2$$

$$= -k\alpha \frac{\partial}{\partial E} \sum_i n_i + k\beta \frac{\partial}{\partial E} \sum_i \varepsilon_i n_i \quad (157)-3$$

$$= -k\alpha \left(\frac{\partial N}{\partial E}\right)_{V,N} + k\beta \left(\frac{\partial E}{\partial E}\right)_{V,N} \quad (157)-4$$

$$= 0 + k\beta = k\beta \quad (157)-5$$

が得られる。熱力学の式(129)から得られる

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} = \frac{1}{T} \quad (158)$$

と式(157)が等しいことより,

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad (159)$$

を得る¹。

次に、未定乗数 α を決めるために $\ln W_{\text{FD}}$ (式(148)-3)を変形すると,

$$\ln W_{\text{FD}} = \sum_i [-(g_i - n_i) \ln(g_i - n_i) - n_i \ln n_i + g_i \ln g_i] \quad (160)-1$$

$$= \sum_i \left[\underline{n_i \ln \left(\frac{g_i - n_i}{n_i} \right)} - \underline{\underline{g_i \ln \left(\frac{g_i - n_i}{g_i} \right)}} \right] \quad (160)-2$$

となる。式(160)-2の1重アンダーライン部には式(152)を、2重アンダーライン部の真数には、式(154)を変形した

$$\frac{g_i - n_i}{g_i} = \frac{e^{-\alpha} e^{\beta \varepsilon_i}}{e^{-\alpha} e^{\beta \varepsilon_i} + 1} \quad (161)$$

を代入すると,

$$\ln W_{\text{FD}} = \sum_i \left[n_i (-\alpha + \beta \varepsilon_i) - g_i \ln \left(\frac{e^{-\alpha} e^{\beta \varepsilon_i}}{e^{-\alpha} e^{\beta \varepsilon_i} + 1} \right) \right] \quad (162)-1$$

$$= -\alpha N + \beta E - \sum_i \left[g_i \ln \left(\frac{e^{-\alpha} e^{\beta \varepsilon_i}}{e^{-\alpha} e^{\beta \varepsilon_i} + 1} \right) \right] \quad (162)-2$$

¹ やはり、 β は $1/(kT)$ であった。

が得られる。式(162)に Boltzmann 定数をかけてエントロピーにしてから、式(159)を適用して変形を続けると、

$$S = -k\alpha N + \frac{E}{T} - k \sum_i \left[g_i \ln \left(\frac{e^{-\alpha} e^{\beta \varepsilon_i}}{e^{-\alpha} e^{\beta \varepsilon_i} + 1} \right) \right] \quad (163)-1$$

$$= -k\alpha N + \frac{E}{T} + k \sum_i \left[g_i \ln \left(\frac{e^{-\alpha} e^{\beta \varepsilon_i} + 1}{e^{-\alpha} e^{\beta \varepsilon_i}} \right) \right] \quad (163)-2$$

$$= -k\alpha N + \frac{E}{T} + k \sum_i \left[g_i \ln \left(1 + \frac{1}{e^{-\alpha} e^{\beta \varepsilon_i}} \right) \right] \quad (159)-3$$

$$= -k\alpha N + \frac{E}{T} + k \sum_i \left[g_i \ln(1 + e^{\alpha} e^{-\beta \varepsilon_i}) \right] \quad (159)-4$$

となる。式(159)-4を N で微分すると、

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{V,E} = -kN \left(\frac{\partial \alpha}{\partial N} \right)_{V,E} - k\alpha + k \left(\frac{\partial \alpha}{\partial N} \right)_{V,E} \sum_i \left(g_i \frac{e^{\alpha} e^{-\beta \varepsilon_i}}{1 + e^{\alpha} e^{-\beta \varepsilon_i}} \right) \quad (164)-1$$

$$= -kN \left(\frac{\partial \alpha}{\partial N} \right)_{V,E} - k\alpha + k \left(\frac{\partial \alpha}{\partial N} \right)_{V,E} \sum_i \left(\frac{g_i}{e^{-\alpha} e^{\beta \varepsilon_i} + 1} \right) \quad (164)-2$$

得られる。BE 統計の場合、式(154)を束縛条件(式(81))に代入した

$$\sum_i n_i = \sum_i \frac{g_i}{e^{-\alpha} e^{\beta \varepsilon_i} + 1} = N \quad (165)$$

は式(164)-2の和に等しいので、

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{V,E} = \cancel{-kN \left(\frac{\partial \alpha}{\partial N} \right)_{V,E}} - k\alpha + \cancel{kN \left(\frac{\partial \alpha}{\partial N} \right)_{V,E}} = -k\alpha \quad (166)$$

を得る(今回もスバラシイ)。式(129)から得られる

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{V,E} = -\frac{\mu}{T} \quad (167)$$

と式(166)が等しいことより、

$$\alpha = \frac{\mu}{kT} \quad (168)$$

が得られる¹。式(154)に式(159)と式(168)を代入すると、FD 統計の準位占有数

¹ やはり、 α は $\mu/(kT)$ であった。

$$n_i = \frac{g_i}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/kT} + 1} \quad (169)$$

が得られ、1状態あたりの平均占有数は、

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/kT} + 1} \quad (\text{FD 統計}) \quad (170)$$

となる。 $e^{(\varepsilon_i - \mu)/kT} \geq 0$ であるから、平均占有数は常に $0 \leq \langle n_i \rangle \leq 1$ である。 $T \rightarrow 0$ のとき、 $\varepsilon_i < \mu$ では $\langle n_i \rangle \approx 1$ であり、 $\varepsilon_i > \mu$ では $\langle n_i \rangle \approx 0$ となるから、エネルギー $\varepsilon_i = \mu$ まで全状態が占有された分布になる。この μ はFermi準位と呼ばれるが、化学ポテンシャルは温度に依存するので、正確には、 $T = 0$ での μ がFermi準位である。以上で得た3統計の1状態あたりの平均占有数を表4にまとめる。3つの統計の平均占有数の違いは、右辺分母の1の有無および1に付く符号だけの違いであるが、この一見わずかな差異が劇的な相違をもたらしている。

ここで、単原子分子の例として $p = 1 \text{ atm}$, $V = 1 \text{ cm}^3$, $T = 300 \text{ K}$ のHeについて具体的な数値を計算してみよう。単原子分子であるから並進運動だけを考える¹。まず、3次元並進運動分子分配関数

$$q_t = \sum_{i_x, i_y, i_z} e^{-(h^2/8mV^{2/3})(i_x^2 + i_y^2 + i_z^2)/kT} = \left[\sum_i e^{-(h^2/8mV^{2/3})i^2/kT} \right]^3 = [q_{t(1D)}]^3 \quad (171)$$

表4. 補正MB統計, BE統計, FD統計の1状態あたりの平均占有数と導出の際の条件

	平均占有数	条件
補正 MB 統計	$\langle n_i \rangle = e^{(\mu - \varepsilon_i)/kT} = \frac{1}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/kT}}$	$n_i \gg 1$
BE 統計	$\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/kT} - 1}$	$g_i \gg 1, n_i \gg 1$
FD 統計	$\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/kT} + 1}$	$g_i \gg 1, n_i \gg 1$ $g_i - n_i \gg 1$ [*]

^{*} $g_i - n_i \gg 1$ が必ずしも $g_i \gg n_i$ を意味しないことに注意。たとえば、 $g_i = 2 \times 10^5$, $n_i = 1 \times 10^5$ のとき、 $g_i - n_i = 1 \times 10^5 \gg 1$ であるが、 $g_i \gg n_i$ ではない。

¹ 内部自由度として電子エネルギーがあるが、第1励起状態(³S)でさえ1912 kJ mol⁻¹のエネルギーがあるから、室温条件では励起状態の占有確率を無視してよい。

を計算するが(エネルギーを与える式は式(28)), 定数部 $h^2/(8mV^{2/3}) \equiv C$ の大きさが

$$C = \frac{(6.63 \times 10^{-34} \text{ Js})^2}{(8)(4 \times 10^{-3} \text{ kg}/6.02 \times 10^{23})(1 \times 10^{-6} \text{ m}^3)^{2/3}} \approx 8 \times 10^{-38} \text{ J} \quad (172)$$

であるから,

$$\frac{C}{kT} = \frac{8 \times 10^{-38} \text{ J}}{(1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1})(300 \text{ K})} \approx 2 \times 10^{-17} \quad (173)$$

となる。 $q_{t(1D)}$ の計算¹

$$q_{t(1D)} = \sum_i e^{-Ci^2/kT} \quad (174)$$

において, $e^{-Ci^2/kT} = 0.5$ となるのは $i \approx 2 \times 10^8$ のときであるから, $i < 2 \times 10^8$ の範囲では $e^{-Ci^2/kT} \approx 1$ と近似し, $i > 2 \times 10^8$ の範囲では $e^{-Ci^2/kT} \approx 0$ と近似して和を計算すると,

$$q_{t(1D)} = \sum_{i=1}^{2 \times 10^8} e^{-Ci^2/kT} + \sum_{i=2 \times 10^8}^{\infty} e^{-Ci^2/kT} \approx \sum_{i=1}^{2 \times 10^8} 1 + \sum_{i=2 \times 10^8}^{\infty} 0 = 2 \times 10^8 \quad (175)$$

つまり, $q_t = (q_{t(1D)})^3 = 8 \times 10^{24}$ が得られる²。今考えている条件では, $N = 2.4 \times 10^{19}$ 個であるから, $N/q_t \approx 3 \times 10^{-6}$ となる。3次元並進運動の Boltzmann 分布式

$$n_j = \frac{N}{q_t} e^{-C(j_x^2 + j_y^2 + j_z^2)/kT} \equiv \frac{N}{q_t} e^{-Cj^2/kT} \quad (176)$$

において, j^2 が $\approx 10^{15}$ より小さい(つまり j が $\approx 3 \times 10^7$ より小さい)領域では $e^{-Cj^2/kT} > 0.98$ となるので, これを $e^{-Cj^2/kT} \approx 1$ とみなせば $n_j \approx N/q_t \approx 3 \times 10^{-6}$ となる。 j が 3×10^7 より大きくなると n_j はさらに小さくなる。 n_j が1よりはるかに小さいことが不自然に感じられるかもしれないが, $n_j \approx 3 \times 10^{-6}$ という数値は, 約33万個の量子状態に1個の割合でしか分子が存在していないという意味であり, 分子が存在していない量子状態の方が圧倒的に多いことになる。エネルギー間隔の単位が $\approx 8 \times 10^{-38} \text{ J}$ という大きさであることから, 近接するいくつかの準位は実質上縮重しているとみなせるので, ここでは, 近接する 10^{12} 個の状態をひとかたまりの縮重準位として考える³。この 10^{12} 個の近接状態に対して, j_x, j_y, j_z はそれぞれ平均して 10^4 個の値をもっており, 10^{12} 個の状態に相当するエネルギー幅を式(172)を用いて計算すると $C[3 \times (10^4)^2] \approx 2.4 \times 10^{-29} \text{ J}$ が得られる⁴。ひとかたまりとみなした状態の数である 10^{12} という数値が非常に大きいと感じられるかもしれないが, 現在のエネルギー測定技術で 2.4×10^{-29}

¹ q_t は3次元並進分配関数, $q_{t(1D)}$ は1次元分配関数を表す。(添字が煩雑になるのを避けるため $q_{t(3D)}$ の(3D)は略す。)

² $q_t = (2\pi mkT)^{3/2} V/h^3$ を用いて計算してもほぼ等しい 7.8×10^{24} という値が得られるが, $q_t = (2\pi mkT)^{3/2} V/h^3$ は, エネルギー準位間隔 $\ll kT$ というある条件によって和を積分に置き換える古典近似で得られる結果であり, q_t を最初から古典条件で計算するのは適当ではないので, (粗い計算であるが)あえて和の形で計算した。

³ この 10^{12} という数字に強い根拠はない。

⁴ 3×10^8 は $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$ のとりうる値, つまり, $(10^4)^2$ の3倍である。

J のエネルギー精度の測定を行うことは不可能であるから、 10^{12} 個の状態が1つの準位のように縮重しているとみなしても問題はない。この 10^{12} 個の近接量子状態をまとめて1つの準位とみなして「 i 」と名付けると $g_i = 10^{12}$ であり¹、1つ1つの量子状態上の分子数が $n_j = 3 \times 10^{-6}$ であるから、 10^{12} 個の状態を含む“準位” i にいる分子数は $n_i = n_j \times g_i = (3 \times 10^{-6}) \times 10^{12} = 3 \times 10^6$ となる。したがって、 $g_i \gg n_i \gg 1$ が成立している。また、 $N/q_t \approx 3 \times 10^{-6} \ll 1$ という値は、式(70)で示した古典条件に対応しており、補正 MB 統計がよい近似で使えることを意味している。

上記の He に関する計算例からもわかるように、通常の気体(極低温、高密度ではない)においては、大部分の量子状態に粒子はなく、1個だけ粒子がある量子状態でさえほんのわずかの数である。これを式で表すと、

$$g_i \gg n_i \quad \text{あるいは} \quad \frac{n_i}{g_i} \ll 1 \quad (177)$$

であり、この条件を「希薄極限」と呼ぶ。ここで示した He の例では、 $n_i/g_i = 3 \times 10^6 / 10^{12} = 3 \times 10^{-6}$ であるから希薄極限にある。

式(177)の条件を W_{BE} (式(73))に適用してみよう。 W_{BE} の対数により得た式(114)に(表4に示した BE 統計の条件である) $g_i \gg 1$ を適用すると式(115)

$$\ln W_{\text{BE}} = \sum_i [(g_i + n_i) \ln(g_i + n_i) - n_i \ln n_i - g_i \ln g_i] \quad (178)$$

が得られる。これに、希薄極限 $g_i \gg n_i$ を適用すると、

$$\ln W_{\text{BE}} = \sum_i [g_i \ln(g_i + n_i) + n_i \ln g_i - n_i \ln n_i - g_i \ln g_i] \quad (179)$$

となる。 $g_i \gg n_i$ により、右辺第1項の対数部を

$$\ln(g_i + n_i) = \ln \left[g_i \left(1 + \frac{n_i}{g_i} \right) \right] = \ln g_i + \ln \left(1 + \frac{n_i}{g_i} \right) \approx \ln g_i + \frac{n_i}{g_i} \quad (180)$$

と変形することができ²、これを式(179)に代入して、

$$\ln W_{\text{BE}} \approx \sum_i \left(\cancel{g_i \ln g_i} + n_i \ln g_i - n_i \ln n_i - \cancel{g_i \ln g_i} \right) \quad (181)-1$$

$$= \sum_i (n_i + n_i \ln g_i - n_i \ln n_i) \quad (181)-2$$

を得る。ここで、Stirling の公式(の逆)

$$-\ln n_i! = -n_i \ln n_i + n_i \quad (182)$$

¹ このひとまとめにしたエネルギー準位からなる1つの準位を「概念的エネルギー準位」と呼ぶ。(文献1, p 74)

² ここでは、 $\ln(1+x)$ の Taylor 展開、 $\ln(1+x) = \sum (-1)^{n-1} (x^n/n) = x - x^2/2 + x^3/3 - \dots$ を利用した。

を利用すると,

$$\ln W_{\text{BE}} \approx \sum_i (n_i \ln g_i - \ln n_i!) = \sum_i \ln \frac{(g_i)^{n_i}}{n_i!} = \ln \left[\prod_i \frac{(g_i)^{n_i}}{n_i!} \right] \quad (183)$$

と変形できるから, 条件 $g_i \gg n_i$ のもとで

$$W_{\text{BE}} \approx \prod_i \frac{(g_i)^{n_i}}{n_i!} = W_{\text{補正MB}} = \text{式(71)} \quad (184)$$

が得られる。

次に, 希薄極限の条件(式(177))を W_{FD} に適用してみよう。 W_{FD} の対数により得た式(148)-3 は

$$\ln W_{\text{FD}} = \sum_i [-(g_i - n_i) \ln(g_i - n_i) - n_i \ln n_i + g_i \ln g_i] \quad (185)$$

である。 $g_i \gg n_i$ により, 右辺第1項の対数部を

$$\ln(g_i - n_i) = \ln \left[g_i \left(1 - \frac{n_i}{g_i} \right) \right] = \ln g_i + \ln \left(1 - \frac{n_i}{g_i} \right) \approx \ln g_i - \frac{n_i}{g_i} \quad (186)$$

と変形することができ¹, これを式(185)に代入すると,

$$\ln W_{\text{FD}} \approx \sum_i \left(\cancel{-g_i \ln g_i} + n_i + n_i \ln g_i - \frac{n_i^2}{g_i} - n_i \ln n_i + \cancel{g_i \ln g_i} \right) \quad (187)-1$$

$$= \sum_i \left(n_i + n_i \ln g_i - \frac{n_i^2}{g_i} - n_i \ln n_i \right) \quad (187)-2$$

となる。 $g_i \gg n_i$ より

$$\frac{n_i}{g_i} \ll 1 \quad \text{つまり,} \quad \frac{n_i^2}{g_i} \ll n_i \quad (188)$$

であるから, 式(187)-2の n_i^2/g_i は無視することができ,

$$\ln W_{\text{FD}} = \sum_i (n_i + n_i \ln g_i - n_i \ln n_i) \quad (189)$$

を得る。式(189)に式(182)を適用すると,

$$\ln W_{\text{FD}} \approx \sum_i (-\ln n_i! + n_i \ln g_i) = \sum_i \ln \frac{(g_i)^{n_i}}{n_i!} = \ln \left[\prod_i \frac{(g_i)^{n_i}}{n_i!} \right] \quad (190)$$

と変形できるから, 条件 $g_i \gg n_i$ のもとで

¹ ここでは, $\ln(1-x)$ の Taylor 展開, $\ln(1-x) = -\sum (x^n/n) = -x - x^2/2 - x^3/3 - \dots$ を利用した。

$$W_{\text{FD}} \approx \prod_i \frac{(g_i)^{n_i}}{n_i!} = W_{\text{補正MB}} = \text{式(71)} \quad (191)$$

が得られる。したがって、希薄極限 $g_i \gg n_i$ により BE 統計と FD 統計の両方が補正 MB 統計と同じものになることがわかる。つまり、

$$W_{\text{BE}} = W_{\text{FD}} = W_{\text{補正MB}} \equiv \frac{W_{\text{MB}}}{N!} = \prod_i \frac{(g_i)^{n_i}}{n_i!} \quad (g_i \gg n_i) \quad (192)$$

が成立する。BE 統計と FD 統計が一致する状況を古典極限(classical limit)と呼ぶ。(低濃度あるいは高温の古典極限の条件下では)BE 統計や FD 統計の代わりに補正 MB 統計を利用しても構わないことになる。希薄極限の場合、1準位上に2個以上の粒子が存在する確率がきわめて低く(粒子が1個ある準位でさえ非常に少ない)、準位上に粒子を置く際の統計による違いが現れにくいため、3つの統計が同じ縮重度を与えるのは自然な結果である。

なお、希薄極限で、3つの統計(BE, FD, 補正 MB)が一致することは、表4からも容易にわかる。それぞれの統計の占有数の式を少し変形すると、

$$\frac{g_i}{n_i} = e^{(\varepsilon_i - \mu)/kT} \quad (\text{補正 MB 統計}) \quad (193)$$

$$\frac{g_i}{n_i} + 1 = e^{(\varepsilon_i - \mu)/kT} \quad (\text{BE 統計}) \quad (194)$$

$$\frac{g_i}{n_i} - 1 = e^{(\varepsilon_i - \mu)/kT} \quad (\text{FD 統計}) \quad (195)$$

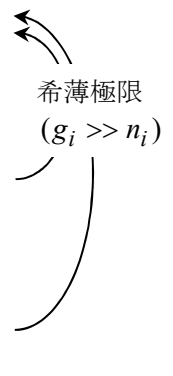
となり、これに、希薄極限の条件 $g_i/n_i \gg 1$ を適用すると、BE 統計と FD 統計の左辺の1が無視できて補正 MB 統計に一致することがわかる。これまでの議論と結果をまとめたものを表5に示す。表5に示した正準集団分配関数を、2分子系の3次元並進運動エネルギーについて書き下した例が式(76)~(78)である。

正準集団による古典統計と量子統計の総まとめとして、小口達夫 氏による解説図¹を示す。

¹ http://home.hiroshima-u.ac.jp/kyam/pages/results/monograph/Ref19_terms.pdf ではカラー版で御覧いただけます。

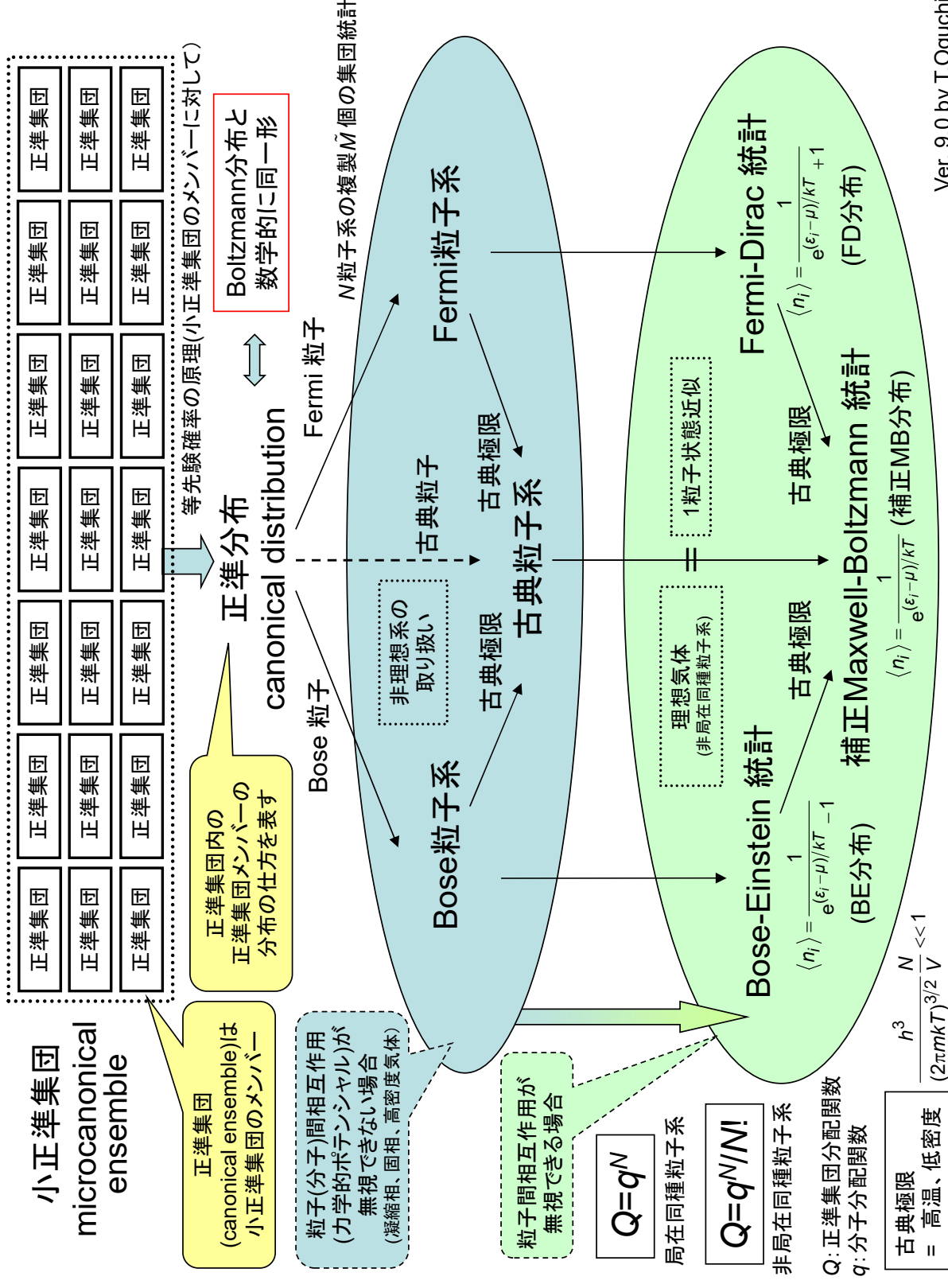
表5. 補正 MB 統計, BE 統計, FD 統計の正準集団分配関数, 平均占有数および希薄極限での関係

統計	正準集団分配関数 $Q^{\ast 1}$	平均占有数 $\ast 2$
補正MB統計	$\sum_{\{n_i\}} \left[\prod_i \frac{(g_i)^{n_i}}{n_i!} \right] \exp(-\sum_i \varepsilon_i n_i / kT)$	$\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/kT}}$
BE統計	$\sum_{\{n_i\}} \left[\prod_i \frac{(g_i + n_i - 1)!}{n_i! (g_i - 1)!} \right] \exp(-\sum_i \varepsilon_i n_i / kT)$	$\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/kT} - 1}$
FD統計	$\sum_{\{n_i\}} \left[\prod_i \frac{g_i!}{n_i! (g_i - n_i)!} \right] \exp(-\sum_i \varepsilon_i n_i / kT)$	$\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/kT} + 1}$



※1 分配関数の和は, $\sum n_i = N$ を満たすすべての n_i の組 $\{n_i\}$ についてとる。

※2 平均占有数の導出の際に適用した条件については表4参照。



5.2 大正準集団による取扱い

古典理想気体

▶ 補正 MB 統計

大分配関数 \mathcal{E} と正準集団分配関数 Q の間には次の関係がある(付録8-2参照)。

$$\mathcal{E}(\mu, V, T) = \sum_N Q(N, V, T) e^{\mu N/kT} \quad (196)$$

N 分子系(独立非局在系)の分配関数 Q は分子分配関数 q により

$$Q = \frac{q^N}{N!} \quad (197)$$

で表されるから、式(197)を式(196)に代入して、

$$\mathcal{E} = \sum_N \frac{(q \cdot e^{\mu/kT})^N}{N!} = \exp(q \cdot e^{\mu/kT}) \quad (198)$$

を得る¹。分子分配関数は1粒子のエネルギー状態²を用いて、

$$q = \sum_j e^{-\varepsilon_j/kT} \quad (199)$$

と表されるから³、式(199)を式(198)に代入して、

$$\mathcal{E} = \exp \left[\left(\sum_j e^{-\varepsilon_j/kT} \right) e^{\mu/kT} \right] \quad (200-1)$$

$$= \exp \left[e^{-\sum(\varepsilon_j - \mu)/kT} \right] \quad (200-2)$$

$$= \prod_j \exp \left[e^{-(\varepsilon_j - \mu)/kT} \right] \quad (200-3)$$

を得る。したがって、古典理想気体(補正 MB 統計)の大正準分配関数として、

$$\mathcal{E} = \prod_j \exp \left[e^{-(\varepsilon_j - \mu)/kT} \right] \quad (\text{古典理想気体}) \quad (201)$$

¹ $\sum_{n=0}^{\infty} (x^n/n!) = e^x$ を適用した。非局在という物理的な要請で導入された分母の $N!$ が Taylor 展開の一般項を与える役割を果たしているのはおもしろい。

² 言い換えると、1粒子の Schrödinger 方程式の j 番目の固有値が ε_j である。

³ N 分子系のエネルギー状態の番号 i と区別するために、1粒子のエネルギー状態の番号を j で表す。

が得られる(指数関数の指数に指数関数が入っている)¹。

理想量子気体

大正準分配関数は次式で表される(付録8-2参照)。

$$\Xi(\mu, V, T) = \sum_N \sum_{i=\text{状態}} e^{-[E_i(N) - \mu N]/kT} \quad (202)$$

$E_i(N)$ は(1粒子ではなく) N 粒子系の状態 i のエネルギーである。本節では理想気体(独立非局在系)を1粒子状態近似で扱うから、すべての粒子が同じエネルギー構造を有している²。そこで、1粒子のエネルギー状態1つ1つに $j=1, 2, 3, \dots$ と番号を付け³、 j 番目の状態のエネルギーを ε_j で表す。状態 j 上の占有数を n_j で表すと、 n_j の合計が N であるから、

$$\sum_j n_j = N \quad (203)$$

が成り立つ。また、状態 j 上の粒子 n_j 個分のエネルギー $\varepsilon_j n_j$ の $j=0, 1, 2, \dots, \infty$ にわたる総和が $E_i(N)$ であるから、

$$\sum_j \varepsilon_j n_j = E_i(N) \quad (204)$$

が成り立つ。式(204)を式(202)に代入して

$$\Xi = \sum_N \sum_i \exp \left[- \left(\sum_j \varepsilon_j n_j - \mu N \right) / kT \right] \quad (205)$$

を得る。式(203)と式(204)が N 粒子系の状態 i を対象にしていることを明示するために、

$$\sum_j n_j^{(i)} = N_i \quad (206)$$

および

$$\sum_j \varepsilon_j n_j^{(i)} = E_i(N) \quad (207)$$

と記すと、式(205)は

$$\Xi = \sum_i \exp \left[- \left(\sum_j \varepsilon_j n_j^{(i)} - \mu N_i \right) / kT \right] \quad (208)$$

となるが、式(208)の表記では N による和が見えにくく、添字も増えて煩雑になるので、式(205)

¹ 1粒子のエネルギー状態上の平均占有数については後述。

² 相互作用がないので、すべての粒子のエネルギー構造は同じ(1個の粒子のエネルギー構造は変化しない)。

³ エネルギーが同じ n 個の状態があるとき、縮重度 n として扱わず、異なる番号を振られた n 個の状態として扱う。

の形を採用する。式(203)を式(205)に代入すると、

$$\mathcal{E} = \sum_N \sum_i \exp \left[- \left(\sum_j n_j (\varepsilon_j - \mu) \right) / kT \right] \quad (209)$$

となる。式(209)の i による和は、 N 粒子状態のエネルギー状態すべてについて和をとることを意味するが、1つの N に対応する n_j の組 $\{n_j\}$ は1組ではなく¹、 i による和は式(203)を満たす n_j の組 $\{n_j\}$ すべてについて計算する必要がある。その様子をあらわに書くと

$$\mathcal{E} = \sum_N \sum_{\{n_j\}} \exp \left[- \left(\sum_j n_j (\varepsilon_j - \mu) \right) / kT \right] \quad (210-1)$$

$$= \sum_N \left\{ \underbrace{\sum_{n_0} \sum_{n_1} \cdots \sum_{n_j} \cdots}_{n_0 + n_1 + n_2 + \cdots = N} \exp \left[- \left(\sum_j n_j (\varepsilon_j - \mu) \right) / kT \right] \right\} \quad (210-2)$$

となる。式(210)-2の $\{ \}$ 内の和は、式(203)の条件を満たす必要があるので、 n_j ごとに独立に和を計算することができないが、 $\{n_j\}$ による和に続いて N について和をとるので、式(203)に束縛されることなく、 n_j ごとに独立に和を計算することができ、次式が成り立つ。

$$\sum_{N=0}^{\infty} \left(\underbrace{\sum_{n_0} \sum_{n_1} \cdots \sum_{n_j} \cdots}_{n_0 + n_1 + n_2 + \cdots = N} \right) = \sum_{n_0} \sum_{n_1} \cdots \sum_{n_j} \cdots \quad (211)$$

したがって、式(210)-2は

$$\mathcal{E} = \sum_{n_0} \sum_{n_1} \cdots \sum_{n_j} \cdots \exp \left[- \left(\sum_j n_j (\varepsilon_j - \mu) \right) / kT \right] \quad (212-1)$$

$$= \sum_{n_0} \sum_{n_1} \cdots \sum_{n_j} \cdots \exp \left\{ - [n_0 (\varepsilon_0 - \mu) + n_1 (\varepsilon_1 - \mu) + \cdots + n_j (\varepsilon_j - \mu) + \cdots] / kT \right\} \quad (212-2)$$

$$= \left(\sum_{n_0} e^{-n_0 (\varepsilon_0 - \mu) / kT} \right) \left(\sum_{n_1} e^{-n_1 (\varepsilon_1 - \mu) / kT} \right) \cdots \left(\sum_{n_j} e^{-n_j (\varepsilon_j - \mu) / kT} \right) \cdots \quad (212-3)$$

¹ $n_1 + n_2 = N = 2$ というシンプルな場合でも、 $(n_1, n_2) = (2, 0), (1, 1), (0, 2)$ の3とおりがある。

$$= \prod_j \left[\sum_{n_j} e^{-n_j(\varepsilon_j - \mu)/kT} \right] \quad (212)-4$$

と変形できる(式(212)の計算により和と積の順を入れ替えた(積の和を和の積に変えた))。式(212)-4の計算には注意が必要である。まず、 j を固定して n_j について和を計算する際、 n_j は BE 統計であれば $0, 1, 2, \dots, \infty$ をとり、FD 統計であれば $0, 1$ をとるが、 ε_j は固定されたままである。 n_j は j の値によらず $0, 1, 2, \dots, \infty$ (BE 統計) または $0, 1$ (FD 統計) をとるので、 ε_j の j は必須であるが添字 j は不要である¹。したがって、式(212)-4は

$$\Xi = \prod_j \left[\sum_n e^{-n(\varepsilon_j - \mu)/kT} \right] \quad (213)$$

と書ける。

▶ BE 統計

Bose 粒子(BE 統計)は1状態上に粒子が何個でも存在できるので $n = 0, 1, 2, \dots, \infty$ であり、式(213)の和は初項1、公比 $-e^{-(\varepsilon_j - \mu)/kT}$ の無限等比級数となるから、

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n(\varepsilon_j - \mu)/kT} = \frac{1}{1 - e^{-(\varepsilon_j - \mu)/kT}} \quad (214)$$

となる。したがって、BE 統計に従う理想気体(理想 Bose 気体)の大正準分配関数として、

$$\Xi = \prod_j \left[\frac{1}{1 - e^{-(\varepsilon_j - \mu)/kT}} \right] \quad (\text{理想 Bose 気体}) \quad (215)$$

を得る。もともと、大分配関数は式(202)であり、 i と N に関する和を計算し終えたものが式(215)であるから、1粒子のエネルギー状態の占有数が $\{n_j\}$ である (μ, V, T) 系がエネルギー E_i にある確率分布は

$$p(\{n_j\}) = \frac{1}{\Xi} e^{-[E_i(N) - \mu N]/kT} \quad (216)$$

となる。1粒子のエネルギー状態あたりの平均占有数 $\langle n_j \rangle$ は、式(216)の分布関数にもとづいて計算した(n_j に式(216)を重みとしてかけて全状態で和をとった)期待値であるから、

$$\langle n_j \rangle = \frac{1}{\Xi} \sum_N \sum_i n_j e^{-[E_i(N) - \mu N]/kT} \quad (217)-1$$

¹ n_j の添字 j を書くと、かえって、計算の順番や各項の中身を勘違いしやすくなると(筆者は)思います。

$$= \frac{1}{\Xi} \sum_N \sum_i n_j \exp \left[- \left(\sum_j n_j (\varepsilon_j - \mu) \right) / kT \right] \quad (217-2)$$

$$= \frac{1}{\Xi} \sum_{n_0} \sum_{n_1} \cdots \sum_{n_j} \cdots n_j \exp \left[- \left(\sum_j n_j (\varepsilon_j - \mu) \right) / kT \right] \quad (217-3)$$

$$= \frac{1}{\Xi} \left(\sum_{n_0} e^{-n_0(\varepsilon_0 - \mu)/kT} \right) \left(\sum_{n_1} e^{-n_1(\varepsilon_1 - \mu)/kT} \right) \cdots \left(\sum_{n_j} n_j e^{-n_j(\varepsilon_j - \mu)/kT} \right) \left(\sum_{n_{j+1}} e^{-n_{j+1}(\varepsilon_{j+1} - \mu)/kT} \right) \cdots \quad (217-4)$$

$$= \frac{1}{\Xi} \left(\sum_n e^{-n(\varepsilon_0 - \mu)/kT} \right) \left(\sum_n e^{-n(\varepsilon_1 - \mu)/kT} \right) \cdots \left(\sum_n n e^{-n(\varepsilon_j - \mu)/kT} \right) \left(\sum_n e^{-n(\varepsilon_{j+1} - \mu)/kT} \right) \cdots \quad (217-5)$$

$$= \frac{1}{\Xi} \left(\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n(\varepsilon_0 - \mu)/kT} \right) \left(\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n(\varepsilon_1 - \mu)/kT} \right) \cdots \left(\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-n(\varepsilon_j - \mu)/kT} \right) \left(\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n(\varepsilon_{j+1} - \mu)/kT} \right) \cdots \quad (217-6)$$

$$= \frac{1}{\Xi} \left[1 - e^{-(\varepsilon_0 - \mu)/kT} \right]^{-1} \left[1 - e^{-(\varepsilon_1 - \mu)/kT} \right]^{-1} \cdots \left(\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-n(\varepsilon_j - \mu)/kT} \right) \left[1 - e^{-(\varepsilon_{j+1} - \mu)/kT} \right]^{-1} \cdots \quad (217-7)$$

$$= \frac{\left[1 - e^{-(\varepsilon_0 - \mu)/kT} \right]^{-1} \left[1 - e^{-(\varepsilon_1 - \mu)/kT} \right]^{-1} \cdots \left(\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-n(\varepsilon_j - \mu)/kT} \right) \left[1 - e^{-(\varepsilon_{j+1} - \mu)/kT} \right]^{-1} \cdots}{\left[1 - e^{-(\varepsilon_0 - \mu)/kT} \right]^{-1} \left[1 - e^{-(\varepsilon_1 - \mu)/kT} \right]^{-1} \cdots \left[1 - e^{-(\varepsilon_j - \mu)/kT} \right]^{-1} \left[1 - e^{-(\varepsilon_{j+1} - \mu)/kT} \right]^{-1} \cdots} \quad (217-8)$$

$$= \frac{1}{\left[1 - e^{-(\varepsilon_j - \mu)/kT} \right]^{-1}} \left(\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-n(\varepsilon_j - \mu)/kT} \right) \quad (217-9)$$

$$= \frac{1}{\left[1 - e^{-(\varepsilon_j - \mu)/kT} \right]^{-1}} \left(\sum_{n=0}^{\infty} n \left[e^{-(\varepsilon_j - \mu)/kT} \right]^n \right) \quad (217-10)$$

となる(式(217-4)から式(217-5)への変形に、式(212-4)から式(213)への書き換えを適用した)。ここで、式(217-10)の和の計算には少々工夫が必要である。

$$x \equiv e^{-(\varepsilon_j - \mu)/kT} \quad (218)$$

とおくと、式(217-10)の和は

$$\sum_{n=0}^{\infty} n x^n = x \frac{d}{dx} \sum_{n=0}^{\infty} x^n = x \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{1-x} \right) = \frac{x}{(1-x)^2} \quad (219)$$

より、

$$\sum_{n=0}^{\infty} n \left[e^{-(\varepsilon_j - \mu)/kT} \right]^n = \frac{e^{-(\varepsilon_j - \mu)/kT}}{\left[1 - e^{-(\varepsilon_j - \mu)/kT} \right]^2} \quad (220)$$

となる。式(220)を式(217)-10に代入すると、

$$\langle n_j \rangle = \frac{1}{\left[1 - e^{-(\varepsilon_j - \mu)/kT} \right]^{-1}} \times \frac{e^{-(\varepsilon_j - \mu)/kT}}{\left[1 - e^{-(\varepsilon_j - \mu)/kT} \right]^2} \quad (221)-1$$

$$= \frac{e^{-(\varepsilon_j - \mu)/kT}}{1 - e^{-(\varepsilon_j - \mu)/kT}} \quad (221)-2$$

$$= \frac{1}{e^{(\varepsilon_j - \mu)/kT} - 1} \quad (221)-3$$

が得られる。式(221)-3は正準集団の取り扱いで得た1状態あたりの平均占有数の式(146)に等しい(5.1では1粒子のエネルギー状態を i で指定したので、式(221)-3は式(146)とまったく同じである)。

▶ FD 統計

Fermi 粒子(FD 統計)の場合は式(213)について $n = 0, 1$ であるから、

$$\sum_{n=0}^1 e^{-n(\varepsilon_j - \mu)/kT} = 1 + e^{-(\varepsilon_j - \mu)/kT} \quad (222)$$

より、FD 統計に従う理想気体(理想 Fermi 気体)の大正準分配関数として、

$$\boxed{\mathcal{E} = \prod_j \left[1 + e^{-(\varepsilon_j - \mu)/kT} \right]} \quad (\text{理想 Fermi 気体}) \quad (223)$$

を得る。FD 統計での1状態あたりの平均占有数 $\langle n_j \rangle$ を計算する場合でも BE 統計の式(217)-5までは同じ展開であり、それ以降の変形に、FD 統計の条件($n = 0, 1$)を適用すると、

$$\langle n_j \rangle = \frac{1}{\mathcal{E}} \left[\left(\sum_{n=0}^1 e^{-n(\varepsilon_0 - \mu)/kT} \right) \left(\sum_{n=0}^1 e^{-n(\varepsilon_1 - \mu)/kT} \right) \dots \dots \right] \quad (224)-1a$$

$$\dots \dots \left(\sum_{n=0}^1 n e^{-n(\varepsilon_j - \mu)/kT} \right) \left(\sum_{n=0}^1 e^{-n(\varepsilon_{j+1} - \mu)/kT} \right) \dots \left[\right] \quad (224)-1b$$

$$= \frac{1}{\mathcal{E}} \left[1 + e^{-(\varepsilon_0 - \mu)/kT} \right] \left[1 + e^{-(\varepsilon_1 - \mu)/kT} \right] \dots \left(\sum_{n=0}^1 n e^{-n(\varepsilon_j - \mu)/kT} \right) \left[1 + e^{-(\varepsilon_{j+1} - \mu)/kT} \right] \dots \quad (224)-2$$

$$= \frac{\left[1 + e^{-(\varepsilon_0 - \mu)/kT}\right] \left[1 + e^{-(\varepsilon_1 - \mu)/kT}\right] \dots \left[e^{-(\varepsilon_j - \mu)/kT}\right] \left[1 + e^{-(\varepsilon_{j+1} - \mu)/kT}\right] \dots}{\left[1 + e^{-(\varepsilon_0 - \mu)/kT}\right] \left[1 + e^{-(\varepsilon_1 - \mu)/kT}\right] \dots \left[1 + e^{-(\varepsilon_j - \mu)/kT}\right] \left[1 + e^{-(\varepsilon_{j+1} - \mu)/kT}\right] \dots} \quad (224)-3$$

$$= \frac{e^{-(\varepsilon_j - \mu)/kT}}{1 + e^{-(\varepsilon_j - \mu)/kT}} \quad (224)-4$$

$$= \frac{1}{e^{(\varepsilon_j - \mu)/kT} + 1} \quad (224)-5$$

が得られる。式(224)-5は正準集団の取り扱いで得た1状態あたりの平均占有数の式(170)に等しい。

以上のように、大正準集団の取扱いによれば、正準集団の取扱いの元になった熱力学縮重度や $g_j \gg 1$ を満たす準位縮重度を考える必要がなく、容易に平均占有数を導出できる。

以上、BE 統計と FD 統計での平均占有数を、確率分布(式(216))にもとづく期待値として計算したが、平均占有数を大分配関数から、直接、計算する方法を考えよう。大分配関数の一般式(=式(213))

$$\Xi = \prod_j \left[\sum_n e^{-n(\varepsilon_j - \mu)/kT} \right] \quad (225)-1$$

$$= \left(\sum_n e^{-n(\varepsilon_0 - \mu)/kT} \right) \left(\sum_n e^{-n(\varepsilon_1 - \mu)/kT} \right) \dots \left(\sum_n e^{-n(\varepsilon_j - \mu)/kT} \right) \dots \quad (225)-2$$

を ε_j で微分すると、

$$\frac{\partial \Xi}{\partial \varepsilon_j} = -\frac{1}{kT} \left(\sum_n e^{-n(\varepsilon_0 - \mu)/kT} \right) \left(\sum_n e^{-n(\varepsilon_1 - \mu)/kT} \right) \dots \left(\sum_n n e^{-n(\varepsilon_j - \mu)/kT} \right) \left(\sum_n e^{-n(\varepsilon_{j+1} - \mu)/kT} \right) \dots \quad (226)$$

となる。式(226)右辺の () の積は式(217)-5の () の積に等しく、式(217)-5の () の積は $\langle n_j \rangle \Xi$ に等しいから、

$$\frac{\partial \Xi}{\partial \varepsilon_j} = -\frac{1}{kT} \langle n_j \rangle \Xi \quad (227)$$

が成り立つ。したがって、統計の種類によらず、1粒子のエネルギー状態上の平均占有数を与える式として、

$$\boxed{\langle n_j \rangle = -kT \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \varepsilon_j} \right) = \frac{\partial J}{\partial \varepsilon_j}} \quad (228)$$

が得られる(J はグランドポテンシャル¹⁾)。式(228)は式(217)-1よりもはるかにシンプルで、 $\langle n_j \rangle$ を簡単に計算することができる。式(228)を用いて、補正 MB 統計、BE 統計、FD 統計の大分配関数

¹ $J = -kT \ln \Xi$ である(付録8-2参照)。

から1粒子エネルギー状態の平均占有数 $\langle n_j \rangle$ を計算してみよう。補正 MB 統計の大分配関数(式(201))を式(228)に代入すると、

$$\langle n_j \rangle = -kT \frac{\partial}{\partial \varepsilon_j} \left[\sum_j e^{-(\varepsilon_j - \mu)/kT} \right] = -kT \left(-\frac{1}{kT} \right) e^{-(\varepsilon_j - \mu)/kT} = e^{-(\varepsilon_j - \mu)/kT} = \frac{1}{e^{(\varepsilon_j - \mu)/kT}} \quad (229)$$

となり、補正 MB 統計の平均占有数(式(112))が得られる。次に、BE 統計の大分配関数(式(215))を式(228)に代入すると、

$$\langle n_j \rangle = kT \frac{\partial}{\partial \varepsilon_j} \left\{ \sum_j \ln \left[1 - e^{-(\varepsilon_j - \mu)/kT} \right] \right\} = kT \left(\frac{1}{kT} \right) \frac{e^{-(\varepsilon_j - \mu)/kT}}{1 - e^{-(\varepsilon_j - \mu)/kT}} = \frac{1}{e^{(\varepsilon_j - \mu)/kT} - 1} \quad (230)$$

となり、BE 統計の平均占有数(式(146))が得られる。FD 統計については、式(223)を式(228)に代入すると、

$$\langle n_j \rangle = -kT \frac{\partial}{\partial \varepsilon_j} \left\{ \sum_j \ln \left[1 + e^{-(\varepsilon_j - \mu)/kT} \right] \right\} = -kT \left(-\frac{1}{kT} \right) \frac{e^{-(\varepsilon_j - \mu)/kT}}{1 + e^{-(\varepsilon_j - \mu)/kT}} = \frac{1}{e^{(\varepsilon_j - \mu)/kT} + 1} \quad (231)$$

となり、FD 統計の平均占有数(式(170))が得られる(式(228)はスバラシイ)¹。

また、(225)-1の対数

$$\ln \Xi = \sum_j \ln \left[\sum_n e^{-n(\varepsilon_j - \mu)/kT} \right] \quad (232)$$

を ε_j で微分すると、

$$\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \varepsilon_j} = -\frac{1}{kT} \frac{\sum_n n e^{-n(\varepsilon_j - \mu)/kT}}{\sum_n e^{-n(\varepsilon_j - \mu)/kT}} \quad (233)$$

となるが、式(228)と式(233)より、

$$\langle n_j \rangle = \frac{\sum_n n e^{-n(\varepsilon_j - \mu)/kT}}{\sum_n e^{-n(\varepsilon_j - \mu)/kT}} \quad (234)$$

が得られる。式(234)の期待値を与える確率分布 $p(\{n_j\})$ は

$$p(\{n_j\}) = \frac{e^{-n(\varepsilon_j - \mu)/kT}}{\sum_n e^{-n(\varepsilon_j - \mu)/kT}} \quad (235)$$

である。式(234)は式(217)-1よりも、また、式(235)は式(216)よりもシンプルでわかりやすい。以下に、式(228)とは異なる $\langle n_j \rangle$ の導出法を記す。式(225)-2の各()をそれぞれ、エネルギー状態 j ごとの大分配関数と考えると、

$$\Xi_j \equiv \sum_n e^{-n(\varepsilon_j - \mu)/kT} \quad (236)$$

を定義する。大分配関数を化学ポテンシャルで微分すると平均粒子数が得られるから、

¹ 3種の統計について、1粒子のエネルギー状態の平均占有数が驚異的に簡単に得られた。

$$\langle n_j \rangle = kT \left(\frac{\partial \ln \Xi_j}{\partial \mu} \right)_{V,T} \quad (237)$$

により $\langle n_j \rangle$ が得られる。

理想気体について得た3種の統計による大分配関数を表6にまとめる。3種の大分配関数の形はそれぞれまったく異なる形に見えるが、

$$e^{-(\varepsilon_0 - \mu)/kT} \ll 1 \quad (238)$$

が成り立つ状況を考えてみよう。 $\varepsilon_0 < \varepsilon_j (1 \leq j)$ であるから、すべての j について、

$$e^{-(\varepsilon_j - \mu)/kT} \ll 1 \quad (239)$$

が成り立つ。式(239)の条件で古典理想気体(補正 MB 統計)の大分配関数(式(201))を展開すると、

$$\Xi = \prod_j \exp \left[e^{-(\varepsilon_j - \mu)/kT} \right] \approx \prod_j \left[1 + e^{-(\varepsilon_j - \mu)/kT} \right] \quad (\text{古典}) \quad (240)$$

が得られる¹。理想 Bose 気体の大分配関数(式(215))を式(238)の条件で展開すると、

$$\Xi = \prod_j \left[\frac{1}{1 - e^{-(\varepsilon_j - \mu)/kT}} \right] \approx \prod_j \left[1 + e^{-(\varepsilon_j - \mu)/kT} \right] \quad (\text{Bose}) \quad (241)$$

となる²。理想 Fermi 気体の大分配関数(式(223))はもともと次式の形である。

$$\Xi = \prod_j \left[1 + e^{-(\varepsilon_j - \mu)/kT} \right] \quad (\text{Fermi}) \quad (242)$$

表6. 理想気体の大分配関数(補正MB統計, BE統計, FD統計)

統計		大分配関数
古典理想気体	補正 MB 統計	$\Xi = \prod_j \exp \left[e^{-(\varepsilon_j - \mu)/kT} \right]$
量子理想気体	BE 統計	$\Xi = \prod_j \left[\frac{1}{1 - e^{-(\varepsilon_j - \mu)/kT}} \right]$
	FD 統計	$\Xi = \prod_j \left[1 + e^{-(\varepsilon_j - \mu)/kT} \right]$

¹ $e^x = 1 + x + x^2/2 + x^3/6 + \dots \approx 1 + x$ ($x \ll 1$) を利用した。

² $\frac{1}{1-x} = 1 + x + x^2 + x^3 + \dots \approx 1 + x$ ($x \ll 1$) を利用した。

式(240), (241), (242)がすべて同じであるから, 式(238)は3つの統計が一致する条件である。§5で正準集団による取扱での3種の統計の平均占有数が一致する条件として「希薄条件」

$$g_j \gg n_j \quad (243)$$

を示したが, 表5からわかるように, 式(243)と式(238)の物理的な意味は同じである。

付録1. 微視状態数 W を最大にする準位占有数 n_i の組 $\{n_i\}$ の計算(Boltzmann 分布式(22)の導出)

1つの巨視状態に含まれる微視状態の数 W (=熱力学的縮重度)は次式(=式(4))で表される。

$$W = \frac{N!}{\prod_i (n_i!)} \prod_i (g_i)^{n_i} \left(= N! \prod_i \frac{(g_i)^{n_i}}{n_i!} \right) \quad (244)$$

N は全分子数¹, n_i はエネルギー準位 i 上の分子数, g_i はエネルギー準位 i の縮重度である。本節の目的は W の極値(極大)を与える n_i の組 $n_0, n_1, \dots \equiv \{n_i\}$ を見つけることであるから, W を変数 $\{n_i\}$ の関数として扱う。全巨視状態に含まれる全微視状態の数 Ω は最確配置の W_m で代用できないが, $\ln \Omega$ は $\ln W_m$ で代用することができるから, 具体的には, $\ln W$ を最大にする $\{n_i\}$ を見つけることが目的となる(以下では $\ln W$ を関数 f という名称で呼ぶ($f \equiv \ln W$))。極値問題であるから, n_i の変化に対する $\ln W$ の変化が0

$$df \equiv d \ln W = 0 \quad (245)$$

となる n_i の組 $\{n_i\}$ を見出す必要がある。まず, 式(244)から $\ln W$ を計算すると,

$$f \equiv \ln W = \ln N! + \sum_i n_i \ln g_i - \sum_i \ln(n_i!) \quad (246)$$

となるから, $d \ln W$ は

$$df \equiv d \ln W = d \sum_i n_i \ln g_i - d \sum_i \ln(n_i!) \quad (247)$$

となる(N が定数であるから $d \ln N! = 0$ である)。縮重度 g_i は $\{n_j\}$ の関数ではないから, 式(247)の右辺第1項は

$$d \sum_i n_i \ln g_i = \sum_i \ln g_i dn_i \quad (248)$$

と変形できる。式(247)の右辺第2項に対しては, $\ln(n_i!)$ に Stirling の公式を適用して変形を進めると,

$$d \sum_i \ln(n_i!) = \sum_i d(n_i \ln n_i - n_i) \quad (249)-1$$

$$= \sum_i [\ln n_i dn_i + n_i d(\ln n_i) - dn_i] \quad (249)-2$$

$$= \sum_i (\ln n_i dn_i + n_i \frac{dn_i}{n_i} - dn_i) \quad (249)-3$$

¹ 本節で扱う準位エネルギー ε_i は1分子単独の準位エネルギーであるから, 系の単位は1分子である(N 分子系ではない)。したがって, この「全分子数」の N は1つの系内の分子数ではなく, 1個の分子を複製した数である。同様に, 「全エネルギー」 E も複製した分子全体(N 個)のエネルギーである。(「複製」については§2を参照のこと。)

$$= \sum_i \ln n_i dn_i \quad (249)-4$$

が得られる。式(248)および(249)-4を式(247)に代入して、

$$df \equiv d \ln W = \sum_i \ln g_i dn_i - \sum_i \ln n_i dn_i \quad (250)-1$$

$$= \sum_i (\ln g_i - \ln n_i) dn_i \quad (250)-2$$

$$= \sum_i \left(\ln \frac{g_i}{n_i} \right) dn_i \quad (250)-3$$

を得る。 $\ln W$ の極値条件は式(245)であるから、

$$\sum_i \left(\ln \frac{g_i}{n_i} \right) dn_i = 0 \quad (251)$$

から $\ln W$ の極値を与える n_i の組 $\{n_i\}$ が得られる。ここで、 n_i の変化になんら制約がなく、 dn_i がすべて独立¹であるとする、式(251)は(自明な1次関係式となるので)、すべての i について成り立つ

$$\ln \frac{g_i}{n_i} = 0 \quad (252)$$

が $\{n_i\}$ を与えることになり、 $n_i = g_i$ となる。しかし、今は、分子数とエネルギーに関する次の2つの束縛条件(式(16)および式(17))

$$\sum_i n_i = N \quad (\text{全分子数}) \quad (253)$$

$$\sum_i \varepsilon_i n_i = E \quad (\text{全エネルギー}) \quad (254)$$

があるので²、式(251)を満たす関係が式(252)とはならない。式(253)と式(254)から関数 g および h

$$g \equiv \left(\sum_i n_i \right) - N = 0 \quad (255)$$

$$h \equiv \left(\sum_i \varepsilon_i n_i \right) - E = 0 \quad (256)$$

を定義すると、それぞれの n_i の変化に対する変化は

¹ 厳密な数学用語では「一次独立」という。

² 分子1個あたりの平均エネルギーは $\langle \varepsilon \rangle = E/N$ であり、 $\langle \varepsilon \rangle$ は T で決まる一定値である。

$$dg = \sum_i dn_i = 0 \quad (257)$$

$$dh = \sum_i \varepsilon_i dn_i = 0 \quad (258)$$

となる。関数(f)の条件(g, h)付き極値問題と解くには数学的常套手段である Lagrange 未定乗数法を利用する。同法によれば, dg と dh に未定乗数をかけて df にたし合わせた全体の変化を0にする $\{n_i\}$ を決定するので, ここでは, 未定乗数 α と $-\beta$ をそれぞれ dg と dh にかけたものを df にたし合わせて

$$dF \equiv df + \alpha dg - \beta dh \quad (259)$$

を作る。 $dF = 0$ が成り立つ状況を考えるので, 式(259)に式(250)-3, (257), (258)を代入して

$$dF = \sum_i \left(\ln \frac{g_i}{n_i} \right) dn_i + \alpha \sum_i dn_i - \beta \sum_i \varepsilon_i dn_i = 0 \quad (260)$$

となり, これを変形して

$$\sum_i \left(\ln \frac{g_i}{n_i} + \alpha - \beta \varepsilon_i \right) dn_i = 0 \quad (261)$$

を得る。式(255)および式(256), つまり式(257)および式(258)により dn_i が独立ではなくなったが(束縛条件1つにつき, $\{n_i\}$ のうち独立なものが1つ減るから, 2つの束縛条件によって $\{n_i\}$ のうち独立な変数が2つ減った), 未定乗数を2個導入して, 束縛条件を1本の式に組み込むことで2つの変数の独立性が回復し, $\{n_i\}$ をすべて独立に扱うことができるようになるから¹, 式(261)の dn_i はすべて独立である。したがって, 自明な1次関係式から式(261)の()内がすべて0であることになり,

$$\ln \frac{g_i}{n_i} + \alpha - \beta \varepsilon_i = 0 \quad (262)$$

が成立するので, これから $\{n_i\}$ を決定する。式(262)を変形して,

$$\frac{g_i}{n_i} = e^{(-\alpha + \beta \varepsilon_i)} = e^{-\alpha} e^{\beta \varepsilon_i} \quad (263)$$

より

$$n_i = g_i e^{\alpha} e^{-\beta \varepsilon_i} \quad (264)$$

を得る。式(263)で表される n_1, n_2, \dots の組 $\{n_i\}$ が $\ln W$ の最大値 $\ln W_m$ を与える。

全分子数一定の条件(式(253))に式(264)を代入すると,

$$N = \sum_i g_i e^{\alpha} e^{-\beta \varepsilon_i} = e^{\alpha} \sum_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i} \quad (265)$$

¹ 束縛条件の個数だけ独立な変数の数が減るが, 未定乗数を束縛条件の数だけ用意して束縛条件式を式に組み込むことにより, 元の変数がすべて独立に扱えるようになる, というのが Lagrange 未定乗数法の“しかけ”である。

となり、これより

$$e^\alpha = \frac{N}{\sum_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i}} \quad (266)$$

が得られるから、式(266)を式(264)に代入して、全分子数 N に対する準位 i 上の分子数 n_i の割合(比)の形として

$$\frac{n_i}{N} = \frac{g_i e^\alpha e^{-\beta \varepsilon_i}}{e^\alpha \sum_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i}} = \frac{g_i e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i}} \quad (267)$$

を得る。 n_i/N は分子(1個)が準位 i 上にある確率であるから、これを p_i と書けば

$$p_i = \frac{n_i}{N} = \frac{g_i e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum_{i=\text{準位}} g_i e^{-\beta \varepsilon_i}} \quad (268)$$

となる。これが Boltzmann 分布式であり、 p_1, p_2, \dots の組 $\{p_i\}$ が確率分布を表している。未定乗数 β は、確率分布 $\{p_i\}$ が与える熱力学変数の期待値(平均値)が熱力学的平衡量に等しいことから決められる。ここでは、エントロピーを用いて β を決定しよう。

式(244)の対数である式(246)をさらに変形すると、

$$\ln W = \ln N! + \sum_i n_i \ln g_i - \sum_i \ln(n_i!) \quad (269)-1$$

$$= N \ln N - N + \sum_i n_i \ln g_i - \sum_i (n_i \ln n_i - n_i) \quad (269)-2$$

$$= \sum_i n_i \ln N - N + \sum_i n_i \ln g_i - \sum_i n_i \ln n_i + \sum_i n_i \quad (269)-3$$

$$= -\sum_i n_i \ln \left(\frac{n_i}{N g_i} \right) \quad (269)-4$$

が得られる。式(268)の右辺分母は分子分配関数 q であるから(式(23))は

$$\frac{n_i}{N g_i} = \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{q} \quad (270)$$

と表される。式(270)を式(269)-4に代入すると、

$$\ln W = -\sum_i n_i (-\beta \varepsilon_i - \ln q) \quad (270)-1$$

$$= \beta E + N \ln q \quad (270)-2$$

となるので、式(270)を Boltzmann のエントロピーの式 $S = k \ln W$ に代入して

$$S = k\beta E + Nk \ln q \quad (271)$$

を得る。熱力学の式¹

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN \quad (272)$$

から得られる

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} = \frac{1}{T} \quad (273)$$

と式(271)を E で微分した

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} = k\beta \quad (274)$$

が等しいことより、

$$k\beta = \frac{1}{T} \quad (275)$$

つまり、

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad (276)$$

を得る。

上述の展開では未定乗数 α が式(266),

$$e^\alpha = \frac{N}{q} \quad (277)$$

つまり、

$$\alpha = \ln \frac{N}{q} \quad (278)$$

と得られ、分子分配関数に結びついた形になったが、未定乗数 β を決定した方法と同様にエントロピーを利用して未定乗数 α を決定してみよう²。式(264)から得られる

$$\frac{n_i}{Ng_i} = \frac{e^\alpha e^{-\beta \epsilon_i}}{N} \quad (279)$$

を式(269)-4に代入すると、

¹ $dU = dE = TdS - pdV + \mu dN$ を変形すれば得られる (μ は分子1個あたりの化学ポテンシャル)。

² そのためには α を含む式を用いて計算しなければならない。

$$\ln W = -\sum_i n_i \ln \left(\frac{e^\alpha e^{-\beta \varepsilon_i}}{N} \right) \quad (280-1)$$

$$= -\sum_i n_i (\alpha - \beta \varepsilon_i - \ln N) \quad (280-2)$$

$$= -\alpha N + \beta E + N \ln N \quad (280-3)$$

となる。式(280)を Boltzmann のエントロピーの式 $S = k \ln W$ に代入して、

$$S = -k\alpha N + k\beta E + Nk \ln N \quad (281)$$

を得る。熱力学の式(272)からは

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{V,E} = -\frac{\mu}{T} \quad (282)$$

が得られ、式(281)を N で微分すると

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{V,E} = -k \cancel{\frac{1}{N}} N - k\alpha + k \ln N + Nk \cancel{\frac{1}{N}} \quad (283-1)$$

$$= -k\alpha + k \ln N \quad (283-2)$$

となる。なお、式(283)の計算では、式(278)にもとづいて

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial N} \right)_{V,E} = \frac{1}{N} \quad (284)$$

を適用した。式(282)と式(283)が等しいので、

$$-k\alpha + k \ln N = -\frac{\mu}{T} \quad (285)$$

が成り立ち、未定乗数 α として

$$\alpha = \frac{\mu}{kT} + \ln N \quad (286)$$

を得る。式(286)を式(264)に代入すると、

$$n_i = N g_i e^{\mu/kT} e^{-\beta \varepsilon_i} \quad (287)$$

となるが、 $\beta = 1/(kT)$ であるから、

$$p_i = \frac{n_i}{N} = g_i e^{(\mu - \varepsilon_i)/kT} \quad (288)$$

が得られる。式(268)では、分子(1個)が準位 i 上にある確率が分配関数を用いて表されたが、式(288)では化学ポテンシャルにより表されている。式(278)と式(286)が等しいので、

$$\frac{\mu}{kT} + \ln N = \ln \frac{N}{q} \quad (289)$$

より、化学ポテンシャルが分子分配関数により

$$\mu = -kT \ln q \quad (290)$$

と表される。式(290)は独立局在系の化学ポテンシャルであり(付録2, 表9), 局在系の化学ポテンシャルが得られたことは、式(244)に分子が区別できる(局在系)という前提で扱う $N!$ が含まれてい

ることに矛盾しない。

引き続き、独立非局在系について未定乗数 α と結びつく化学ポテンシャルの形を明らかにしておこう。独立非局在系には§2で扱った補正 MB 統計を適用するから、未定乗数 α は分子分配関数により式(98)

$$\alpha = \ln \frac{N}{q} \quad (291)$$

で表され、化学ポテンシャルにより式(109)

$$\alpha = \frac{\mu}{kT} \quad (292)$$

で表される。式(291)は局在系の式(278)と同じであるが、式(292)は局在系の式(286)とは異なっている。式(291)と式(292)が等しいので、

$$\frac{\mu}{kT} = \ln \frac{N}{q} \quad (293)$$

より、化学ポテンシャルが分子分配関数により

$$\mu = -kT \ln \frac{q}{N} \quad (294)$$

と表される。式(294)は確かに独立非局在系の化学ポテンシャルである(付録2, 表9)。非局在系の化学ポテンシャルが得られたことは、式(80)が独立非局在系の熱力学縮重度であることに矛盾しない。

局在系と非局在系での n_i 、未定乗数 α, β および化学ポテンシャル μ の式を表7にまとめる。局在系でも非局在系でも n_i, α, β の表記は同じであるが、化学ポテンシャルの形が異なるので、 α を化学ポテンシャルで表すと異なる形に見える。

表7. 局在系と非局在系の n_i 、未定乗数 α, β および化学ポテンシャル μ の式

	局在系	式	非局在系	式
n_i	$g_i e^{\alpha} e^{-\beta \epsilon_i}$	(264)	$g_i e^{\alpha} e^{-\beta \epsilon_i}$	(94)
α	$\ln \frac{N}{q} = \frac{\mu}{kT} + \ln N$	(286)	$\ln \frac{N}{q} = \frac{\mu}{kT}$	(292)
β	$\frac{1}{kT}$	(276)	$\frac{1}{kT}$	(105)
μ	$-kT \ln q$	(290)	$-kT \ln \frac{q}{N}$	(294)

付録2. 熱力学関数の正準集団分配関数と分子分配関数による表現

付録2-1. 熱力学関数の正準集団分配関数による表現

物理量 X の N 分子系1つあたりの平均値(期待値)¹ $\langle X \rangle$ は確率分布(正準分布) $\{\tilde{p}_i\}$ により式 (37)

$$\langle X \rangle = \frac{\tilde{X}}{\tilde{M}} = \sum_i X_i \tilde{p}_i = \sum_i X_i \frac{M_i}{\tilde{M}} = \sum_i X_i \frac{G_i e^{-E_i/kT}}{\sum_i G_i e^{-E_i/kT}} = \frac{\sum_i X_i G_i e^{-E_i/kT}}{Q(N, V, T)} \quad (295)$$

で与えられる²。以下で、いろいろな物理量(熱力学関数)の正準集団分配関数 $Q(N, V, T)$ との関係³を導出する。

N 分子系1つあたりのエネルギーの平均値 $E \equiv \langle E \rangle = \tilde{E}/\tilde{M}$ は⁴

$$E = \sum_i E_i \tilde{p}_i = \sum_i E_i \frac{M_i}{\tilde{M}} = \sum_i E_i \frac{G_i e^{-E_i/kT}}{\sum_i G_i e^{-E_i/kT}} = \frac{\sum_i E_i G_i e^{-E_i/kT}}{Q(N, V, T)} \quad (296)$$

である(以下では $Q(N, V, T)$ を単に Q と書く)。 V, N 一定条件において、

$$\frac{\partial}{\partial T} G_i e^{-E_i/kT} = \frac{1}{kT^2} E_i G_i e^{-E_i/kT} \quad (297)$$

であるから、

$$kT^2 \frac{\partial}{\partial T} G_i e^{-E_i/kT} = E_i G_i e^{-E_i/kT} \quad (298)$$

ゆえに、式(296)の最終式の分子は

$$\sum_i E_i G_i e^{-E_i/kT} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \sum_i G_i e^{-E_i/kT} = kT^2 \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{V, N} \quad (299)$$

となる。したがって、

$$E = \frac{kT^2}{Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{V, N} \quad (300)$$

つまり

$$E = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{V, N} \quad (301)$$

¹ 通常、物理量 X の N 分子系1つあたりの平均値(期待値) $\langle X \rangle$ の値を、単に、 X の値と呼んでいる。

² したがって、分配関数を手に入れれば、すべての物理量を計算することができる。

³ さらに分子分配関数との関係を得るには、表2を適用して変形すればよい。

⁴ N 分子系 \tilde{M} 個の全エネルギーが \tilde{E} であるから、 N 分子系1つあたりの平均エネルギー E は $E \equiv \langle E \rangle = \tilde{E}/\tilde{M}$ である。

が得られる。これより、系のエネルギーは分配関数(の対数)の温度依存性を反映していることがわかる。なお、 E は熱力学で内部エネルギー(U)と呼ばれるものに相当し、構成分子の力学的エネルギー(=運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの和)の平均値である。

次に、 N 分子系1つあたりのエントロピー $S = \langle S \rangle = \tilde{S}/\tilde{M}$ を計算する。 N 分子系 \tilde{M} 個のエントロピー \tilde{S} は Boltzmann の式

$$\tilde{S} = k \ln \tilde{W} \quad (302)$$

で与えられる。 \tilde{W} は N 分子系 \tilde{M} 個のエネルギー分布の最確配置の熱力学的縮重度である(図15)。 \tilde{W} は

$$\tilde{W} = \tilde{M}! \prod_i \frac{(G_i)^{M_i}}{M_i!} \quad (303)$$

であるから(式(30)), $\ln \tilde{W}$ を計算すると,

$$\ln \tilde{W} = \ln \tilde{M}! - \sum_i \ln M_i! + \sum_i N_i \ln G_i \quad (304-1)$$

$$= \tilde{M} \ln \tilde{M} - \tilde{M} - \sum_i (M_i \ln M_i - M_i) + \sum_i M_i \ln G_i \quad (304-2)$$

$$= \sum_i M_i \ln \tilde{M} - \sum_i M_i \ln M_i + \sum_i M_i \ln G_i \quad (304-3)$$

$$= \sum_i M_i \ln \left(\frac{\tilde{M} G_i}{M_i} \right) \quad (304-4)$$

となる。Boltzmann 分布式(式(35), (36))

$$\frac{M_i}{\tilde{M}} = \frac{G_i e^{-E_i/kT}}{Q} \quad (305)$$

より,

$$\frac{\tilde{M} G_i}{M_i} = Q e^{E_i/kT} \quad (306)$$

であるから、式(306)を式(304)-4に代入して変形すると,

$$\ln \tilde{W} = \sum_i M_i \ln \left(Q e^{E_i/kT} \right) \quad (307-1)$$

$$= \sum_i M_i \left(\frac{E_i}{kT} + \ln Q \right) \quad (307-2)$$

$$= \sum_i \left(\frac{M_i E_i}{kT} + M_i \ln Q \right) \quad (307-3)$$

$$= \frac{\tilde{E}}{kT} + \tilde{M} \ln Q \quad (307)\text{-}4$$

となるから、式(307)-4を式(302)に代入して N 分子系 \tilde{M} 個のエントロピー

$$\tilde{S} = k \left(\frac{\tilde{E}}{kT} + \tilde{M} \ln Q \right) = \frac{\tilde{E}}{T} + k\tilde{M} \ln Q \quad (308)$$

を得る。したがって、 N 分子系1つあたりのエントロピー $S \equiv \langle S \rangle = \tilde{S}/\tilde{M}$ は

$$S = \frac{E}{T} + k \ln Q \quad (309)$$

となる(ここで、 $E \equiv \langle E \rangle = \tilde{E}/\tilde{M}$ を利用した)。

Helmholtz エネルギー A は $A = U - TS = E - TS$ であるから、式(309)を用いて、

$$A = E - TS = E - T \left(\frac{E}{T} + k \ln Q \right) = -kT \ln Q \quad (310)$$

つまり、

$$A = -kT \ln Q \quad (311)$$

となる。

化学ポテンシャル μ は、物質量の変化も含めた Helmholtz エネルギーの微分式

$$dA = -SdT - pdV + \mu dN \quad (312)$$

より得られる

$$\mu = \left(\frac{\partial A}{\partial N} \right)_{V,T} \quad (313)$$

に式(311)を代入して、

$$\mu = -kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N} \right)_{V,T} \quad (314)$$

となる。

圧力 p は、式(312)から得られる

$$p = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (315)$$

に、式(311)を代入して、

$$p = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (316)$$

となる。

エンタルピーは $H = U + pV = E + pV$ であるから、

$$H = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{V,N} + pV \quad (317)$$

で与えられる。理想気体の場合は $pV = NkT$ であるから、式(317)の右辺第2項は NkT と書くこともできる。

Gibbs エネルギー G は、 $G = H - TS = E + pV - TS = A + pV$ に式(311)を代入して

$$G = -kT \ln Q + pV \quad (318)$$

となる。理想気体の場合は $pV = NkT$ であるから、式(318)は $G = -kT \ln Q + NkT$ と書くこともできる。以上で、熱力学関数 E, S, A, p, H, G, μ を正準集団分配関数により表すことができたので、表8にまとめる。

それぞれの式の中身から熱力学関数の示量性および示強性を知ることができる。示量性関数および示強性関数からなる関数について、

- (i) 示強性関数の任意の関数 = 示強性関数
- (ii) 示量性関数の比(あるいは微分) = 示強性関数
- (iii) 示量性関数の線形関数 = 示量性関数

という性質がある。なお、(iii)には、(示強性関数)×(示量性関数)や(示量性関数)/(示強性関数)などの形も含まれる¹。分配関数 Q は示量性でも示強性でもないが、その対数 $\ln Q$ は示量性である。式(301)で与えられる E に含まれている T^2 は(i)により示強性であり、 $\partial \ln Q / \partial T$ は(示量性関数)/(示強性関数)の形であるから(iii)により示量性となる。したがって、 E 自身は(示強性関数)×(示量性関数)の形となり、(iii)により示量性関数である。式(316)で与えられる p に含まれている T は示強性であり、 $\partial \ln Q / \partial V$ は(示量性関数)/(示量性関数)という形であるから(ii)により示強性となり、(示強性関数)×(示強性関数)の形となる p は(i)により示強性関数である。式(314)で与えられる μ に含まれている T は示強性であり、 $\partial \ln Q / \partial N$ は(示量性関数)/(示量性関数)の形であり、(ii)により示強性となるから、 μ は(示強性関数)×(示強性関数)の形となり(i)により示強性関数である。式(309)で与えられる S

¹ (示強性関数)×(示量性関数)^{3/4} ×(示量性関数)^{1/4} なども示量性関数である。

表8. N 分子系の熱力学関数の正準集団分配関数 Q による表現

熱力学関数	導出の元になる式	正準集団分配関数による表現
エネルギー E (内部エネルギー)	$E = \sum_i E_i \tilde{p}_i$	$kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{V,N}$
エントロピー S	$\tilde{S} = k \ln \tilde{W}$	$\frac{E}{T} + k \ln Q$
Helmholtz エネルギー A	$A = E - TS$	$-kT \ln Q$
化学ポテンシャル μ	$\mu = - \left(\frac{\partial A}{\partial N} \right)_{V,T}$	$-kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N} \right)_{V,T}$
圧力 p	$p = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T,N}$	$kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{T,N}$
エンタルピー H	$H = E + pV$	$kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{V,N} + pV$
Gibbs エネルギー G	$G = A + pV$	$-kT \ln Q + pV$

に含まれている $\ln Q$ は示量性であり、 E/T は(示量性関数)/(示強性関数)の形であるから(iii)により示量性となる。したがって、 S は示量性関数の和となり示量性である。式(311)で与えられる A に含まれている T は示強性であり、 $\ln Q$ が示量性であるから、 A は(示強性関数) \times (示量性関数)の形となり(iii)により示量性である。式(318)で与えられる G の第1項は A と同じであるから示量性、第2項は(iii)より示量性であり、示量性関数の和となる G は示量性である。式(317)で与えられる H の第1項は E であるから示量性であり、第2項は、 TV が(iii)より示量性、 $\partial \ln Q / \partial V$ が示強性であるから(iii)により示量性となり、示量性関数の和となる H は示量性である。以上の結果をまとめると、 E : 示量性、 p : 示強性、 μ : 示強性、 S : 示量性、 A : 示量性、 G : 示量性、 H : 示量性となる。

付録2-2. 熱力学関数の分子分配関数による表現

分子分配関数 q は、分子の各運動自由度の寄与で構成される。運動自由度間の相互作用が無視できる場合(独立系)には、 q を各運動自由度の分配関数の積で表すことができる。通常は、

並進, 回転, 振動の3つの運動自由度を考慮して¹,

$$q = q_t q_r q_v \quad (319)$$

と表される。ここで, q_t, q_r, q_v は, それぞれ並進, 回転, 振動の分子分配関数である。§2で述べたように, 並進運動は非局在系であるから,

$$Q = \frac{q^N}{N!} \quad (320)$$

であり, 振動・回転運動は局在系であるから,

$$Q = q^N \quad (321)$$

となる。以下では, 独立系の N 個の同種分子系 (N 分子系) を考えるが, 非局在系の表現は並進分配関数 q_t が与え, 局在系の表現は回転(q_r)あるいは振動分配関数(q_v)が与えるので, 式(319)を用いて非局在系と局在系の表現を同時に得ることができる²。式(320)に式(319)を代入した

$$Q = \frac{(q_t q_r q_v)^N}{N!} = \frac{(q_t)^N}{N!} \cdot (q_r)^N \cdot (q_v)^N \quad (322)$$

より(式(319)には並進運動が含まれているので, 式(321)ではなく式(320)に代入した)

$$\ln Q = \underbrace{(N \ln q_t - \ln N!)}_t + \underbrace{N \ln q_r}_r + \underbrace{N \ln q_v}_v \quad (323)$$

を得る³。熱力学関数のうち, エネルギー E (式(301)), 圧力 p (式(316)), エンタルピー H (式(317)) は, $\ln Q$ を T あるいは V で微分した式で表されるので, T にも V にも依存しない式(323)の右辺第2項 $-\ln N!$ は, E, p, H の大きさに影響を与えない。以下では, それぞれの熱力学関数への各運動自由度の寄与を明らかにしよう。

まず, E については, 式(301)に式(323)を代入すると,

$$E = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{V, N} \quad (324-1)$$

$$= NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial T} \right)_V + NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial T} \right)_V + NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q_v}{\partial T} \right)_V \quad (324-2)$$

¹ 通常, 核や電子のエネルギーは, 並進, 回転, 振動のエネルギーに比べて桁違いに大きく, 分配関数が温度にほとんど依存せず定数(正確には基底状態の縮重度)になるので, q を与える式に含める必要がない。

² 回転と振動はいずれも局在系であるから同じ結果を与えるので, どちらか一方のみ計算すればよいが, 本付録では略さず記す。

³ 「局在系」と「非局在系」の相違を示す際に, 「局在系=固体」, 「非局在系=液体, 気体」という対応で解説している成書があるが, 「局在」, 「非局在」は, 系の相で決まるものではなく, 構成分子が「区別できる」か「区別できない」かで決まるものであるから, 1つの相内でも, 運動自由度ごとに異なる。上記の例(理想気体)では, 並進は非局在系として扱われるが, 回転と振動は局在系の運動として扱われる。したがって, 理想気体であるからすべての運動が非局在系であると考えて, $Q = \frac{(q_t)^N}{N!} \cdot \frac{(q_r)^N}{N!} \cdot \frac{(q_v)^N}{N!}$ と書くのは誤りである。

となるから、 $E = E_t + E_r + E_v$ と書けば、各運動自由度の E への寄与は、

$$E_t = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial T} \right)_V \quad (325)$$

$$E_r = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial T} \right)_V \quad (326)$$

$$E_v = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q_v}{\partial T} \right)_V \quad (327)$$

で与えられる。なお、固体の場合、運動としては振動のみを考えるので¹、通常、 E_t 、 E_r の寄与は考えない。

次に、圧力 p について考えよう。式(316)に式(323)を代入すると、

$$p = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (328)-1$$

$$= NkT \left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial V} \right)_T + NkT \left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial V} \right)_T + NkT \left(\frac{\partial \ln q_v}{\partial V} \right)_T \quad (328)-2$$

となる。これら3項のうち、回転と振動の分子分配関数(q_r, q_v)は体積に依存しないから²、(328)-2の第2、3項はゼロとなり、並進による第1項のみが残る(言い換えると、圧力に寄与するのは並進運動だけである)。並進、回転、振動による圧力への寄与を p_t 、 p_r 、 p_v と書けば、 $p_t = p$ 、 $p_r = 0$ 、 $p_v = 0$ となり、最終的に

$$p = NkT \left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial V} \right)_T \quad (329)$$

を得る³。3次元並進運動分子分配関数(式(52))を式(329)に代入すると、

$$p = NkT \left\{ \frac{\partial}{\partial V} \left[\ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V \right] \right\}_T = NkT \frac{1}{V} \quad (330)$$

より、理想気体の状態方程式

$$pV = NkT \quad (331)$$

が得られる(確かに、独立非局在系である)。

次に、エンタルピー H について考えよう。式(317)に式(323)を代入するが、圧力 p には並進のみが寄与するので、

¹ 典型例は固体の Einstein モデルである。

² 回転運動と振動運動は分子の内部運動であり、独立系である限り、分子が存在する空間の体積を変えても量子準位のエネルギーは変化しない。したがって、回転運動と振動運動の分配関数は体積に依存しない。

³ 圧力は、分子の壁面への衝突にともなう運動量の変化が起源であるから、並進だけが寄与し、回転、振動は寄与しない。

$$H = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{V,N} + pV \quad (332)-1$$

$$= \underbrace{\left[NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial T} \right)_V + pV \right]}_t + \underbrace{NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial T} \right)_V}_r + \underbrace{NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q_v}{\partial T} \right)_V}_v \quad (332)-2$$

となる。それぞれの運動自由度からの寄与は

$$H_t = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial T} \right)_V + pV \quad (333)$$

$$H_r = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial T} \right)_V \quad (334)$$

$$H_v = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q_v}{\partial T} \right)_V \quad (335)$$

である。理想気体 ($pV = NkT$) という条件を加えると、並進について、

$$H_t = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial T} \right)_V + NkT \quad (336)-1$$

$$= NkT \left[T \left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial T} \right)_V + 1 \right] \quad (\text{理想気体}) \quad (336)-2$$

が得られる。 E の場合と同様に、固体では、並進、回転の寄与は考えない。なお、 H_t は非局在系の表現であり、 H_r と H_v は局在系の表現である。

次に、エントロピー S (式(309)), Helmholtz エネルギー A (式(311)), Gibbs エネルギー G (式(318)) について考えよう。 S, A, G は E, p, H とは違い、 $\ln Q$ の微分ではなく、 $\ln Q$ そのものが熱力学関数に含まれているので、式(323)右辺の並進由来の第2項 ($-\ln N!$) が、直接、物理量の大きさに影響する。そこで、式(323)を変形して

$$\ln Q = \underbrace{(N \ln q_t - \ln N!)}_t + \underbrace{N \ln q_r}_r + \underbrace{N \ln q_v}_v \quad (337)-1$$

$$= (N \ln q_t - N \ln N + N) + N \ln q_r + N \ln q_v \quad (337)-2$$

$$= N \left(\ln \frac{q_t}{N} + 1 \right) + N \ln q_r + N \ln q_v \quad (337)-3$$

$$= \underbrace{N \ln \left(\frac{e q_t}{N} \right)}_t + \underbrace{N \ln q_r}_r + \underbrace{N \ln q_v}_v \quad (337)-4$$

としておく。式(309)に式(337)-4を代入すると、

$$S = \frac{E}{T} + Nk \ln \left(\frac{eq_t}{N} \right) + Nk \ln q_r + Nk \ln q_v \quad (338)$$

となるが、 $E = E_t + E_r + E_v$ であるから、各運動自由度ごとの寄与に分けると、

$$S_t = \frac{E_t}{T} + Nk \ln \left(\frac{eq_t}{N} \right) \quad (339)$$

$$S_r = \frac{E_r}{T} + Nk \ln q_r \quad (340)$$

$$S_v = \frac{E_v}{T} + Nk \ln q_v \quad (341)$$

が得られる(E は式(325)~(327)で表される)。

次に、Helmholtz エネルギー A について考えよう。式(311)に式(337)-4を代入すると、

$$A = -NkT \ln \left(\frac{eq_t}{N} \right) - NkT \ln q_r - NkT \ln q_v \quad (342)$$

となるから、 $A = A_t + A_r + A_v$ として、各運動自由度の寄与に分けると、

$$A_t = -NkT \ln \left(\frac{eq_t}{N} \right) \quad (343)$$

$$A_r = -NkT \ln q_r \quad (344)$$

$$A_v = -NkT \ln q_v \quad (345)$$

が得られる。

次に、Gibbs エネルギー G について考えよう。これまでと同様の手順で、式(318)に式(337)-4を代入すると、圧力 p には並進のみが寄与するので、

$$G = \left[-NkT \ln \left(\frac{eq^T}{N} \right) + pV \right] - NkT \ln q^R - NkT \ln q^V \quad (346)$$

となり、運動自由度ごとの寄与として、

$$G_t = -NkT \ln \left(\frac{eq_t}{N} \right) + pV \quad (347)$$

$$G_r = -NkT \ln q_r \quad (348)$$

$$G_v = -NkT \ln q_v \quad (349)$$

が得られる。並進運動からの寄与 G_t は

$$G_t = -NkT \ln \left(\frac{eq_t}{N} \right) + pV \quad (350)-1$$

$$= -NkT \ln \frac{q_t}{N} - NkT + pV \quad (350)-2$$

と書けるが、理想気体の場合、 $pV = NkT$ であるから、

$$G_t = -NkT \ln \frac{q_t}{N} \quad (\text{理想気体}) \quad (351)$$

となる。

最後に、化学ポテンシャル μ (式(314))について考えよう(μ は $\ln Q$ の微分で与えられるが、 T や V による微分ではなく N による微分なので、式(337)-1の右辺第2項を無視できない)。式(314) に式(337)-2を代入すると(N で微分するから、式(337)-4よりも式(337)-2を代入する方が見通しがよい)、

$$\mu = -kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N} \right)_{V,T} \quad (352-1)$$

$$= -kT \left(\ln q_t - \ln N - N \frac{1}{N} + 1 \right) - kT \ln q_r - kT \ln q_v \quad (352-2)$$

$$= -kT \ln \frac{q_t}{N} - kT \ln q_r - kT \ln q_v \quad (352-3)$$

となるから、運動自由度ごとの寄与に分けると、

$$\mu_t = -kT \ln \frac{q_t}{N} \quad (353)$$

$$\mu_r = -kT \ln q_r \quad (354)$$

$$\mu_v = -kT \ln q_v \quad (355)$$

が得られる。全運動自由度からの寄与の合計($\mu = \mu_t + \mu_r + \mu_v$)は、

$$\mu = -kT \ln \left(\frac{q_t q_r q_v}{N} \right) = -kT \ln \frac{q}{N} \quad (356)$$

となる。以上で、熱力学関数 E, S, A, p, H, G, μ を分子分配関数により表すことができたので、表9にまとめる。

本付録で得られた熱力学量の式の形は以下の3つに分類できる。

[1] $\ln Q$ が T または V で微分されている物理量 (E, p, H)

[2] $\ln Q$ が(微分されず)そのままの形で表れる物理量 (S, A, G)

[3] $\ln Q$ が N で微分されている物理量 (μ)

[1] : 局在系 $Q = q^N$ でも非局在系 $Q = q^N/N!$ でも $\ln Q$ の T または V による微分は同じ結果になり、 $\ln Q$ の微分は $\ln q$ の微分の N 倍になる。

[2] : 局在系では $\ln Q = N \ln q$ であるから、 $\ln Q$ が $\ln q$ の N 倍になるが、非局在系では $\ln Q = N \ln q - \ln N! = N \ln q - N \ln N + N = N(\ln q - \ln N + 1) = N \ln(eq/N)$ となるから、 $\ln Q$ が $\ln q$ の N 倍にならない。

[3] : 局在系では、

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N}\right)_{V,T} = \left[\frac{\partial}{\partial N}(\ln q^N)\right]_{V,T} = \ln q \quad (357)$$

であるが、非局在系では、

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N}\right)_{V,T} = \left[\frac{\partial}{\partial N}\left(\ln \frac{q^N}{N!}\right)\right]_{V,T} \quad (358)-1$$

$$= \left[\frac{\partial}{\partial N}(N \ln q - N \ln N + N)\right]_{V,T} \quad (358)-2$$

$$= \ln q - \ln N - N \frac{1}{N} + 1 \quad (358)-3$$

$$= \ln \frac{q}{N} \quad (358)-4$$

となる。

表9. 独立 N 分子系の熱力学関数の分子分配関数 q による表現

熱力学関数	局在系(振動・回転) $Q = q^N$	非局在系(並進) $Q = \frac{q^N}{N!}$
E	$NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V$	$NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V$
S	$\frac{E}{T} + Nk \ln q$	$\frac{E}{T} + Nk \ln \left(\frac{eq}{N} \right)$
A	$-NkT \ln q$	$-NkT \ln \left(\frac{eq}{N} \right)$
p	※1	$NkT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_T = NkT \left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial V} \right)_T$ ※2
H	$NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V$ ※3	$NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V + pV$
G	$-NkT \ln q$ ※3	$-NkT \ln \left(\frac{eq}{N} \right) + pV$ (理想気体 $pV = NkT$ では) $-NkT \ln \frac{q}{N}$
μ	$-kT \ln q$	$-kT \ln \frac{q}{N}$

※1 局在系では並進運動を考慮しない(存在しない)ので、局在系自身の p は考えない。

※2 $p = NkT(\partial \ln q / \partial V)_{T,N}$ であるが、 $q = q_t q_r q_v$ のうち、体積に依存する運動自由度は並進(q_t)のみであるから $p = NkT(\partial \ln q_t / \partial V)_{T,N}$ となる。

※3 p は並進運動由来であるので、 pV に相当する項は局在系では不要。

付録3. 熱的 de Broglie 波長(式(68))の導出

物質波の波長(=de Broglie 波長)は

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (359)$$

で表される。ここで、 h は Planck 定数、 p は物体の運動量、 v は物体の速さ、 m は物体の質量である。また、温度 T における分子の並進速さ分布を与える Maxwell-Boltzmann 分布式は

$$f(v,T)dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-(mv^2/2kT)} dv \quad (360)$$

である。分布 $f(v,T)$ における λ の平均値(期待値) $\langle \lambda \rangle$ は、

$$\langle \lambda \rangle = \int_0^\infty f(v,T) \lambda dv = \int_0^\infty 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \lambda v^2 e^{-(mv^2/2kT)} dv \quad (361)-1$$

$$= \int_0^\infty 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left(\frac{h}{mv} \right) v^2 e^{-(mv^2/2kT)} dv \quad (361)-2$$

$$= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left(\frac{h}{m} \right) \int_0^\infty v e^{-(mv^2/2kT)} dv \quad (361)-3$$

で与えられる。ここで、数学公式

$$\int_0^\infty x e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a} \quad (362)$$

を用いると、

$$\langle \lambda \rangle = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left(\frac{h}{m} \right) \left(\frac{2kT}{2m} \right) = \frac{\sqrt{2}h}{(\pi m kT)^{1/2}} \quad (363)$$

となる。熱的 de Broglie 波長を $\Lambda \equiv \langle \lambda \rangle / 2$ で定義して、

$$\Lambda = \frac{h}{(2\pi m kT)^{1/2}} \quad (364)$$

を得る。

付録4. 平衡定数と分子分配関数の関係(気体)

気相化学反応¹



の平衡定数を分子分配関数を用いて表すことを考えよう²。平衡定数 K (無次元)は化学反応の標準反応 Gibbs エネルギー $\Delta_r G^\circ$ (単位: J mol^{-1})と

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K \quad (366)$$

の関係があり, $\Delta_r G^\circ$ は反応にかかわる各物質の標準化学ポテンシャル μ_i° を用いて

$$\Delta_r G^\circ = \sum_i v_i \mu_i^\circ \quad (367)$$

と表される³(i は物質名, v_i は化学反応式の量論数⁴)。したがって, 平衡定数を分子分配関数で表すには, 標準化学ポテンシャルを分子分配関数で表現する必要がある。化学ポテンシャルは本書付録2の式(314)により正準集団分配関数を用いて

$$\mu = -kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N} \right)_{V,T} \quad (368)$$

と表されるから, 表2の正準集団分配関数 Q と分子分配関数 q の関係を利用して変形を進める(Q も q も無次元)。ここでは気相化学反応を考えているので, 1種類の気体物質については同種・非局在にあたる式

$$Q = \frac{q^N}{N!} \quad (369)$$

を適用する(N は分子数)。式(369)を変形すると(Stirlingの公式を適用),

$$\ln Q = N \ln q - N \ln N + N \quad (370)$$

となり, これを V, T 一定条件で分子数 N により微分した結果

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N} \right)_{V,T} = \ln q - \ln N - N \frac{1}{N} + 1 = \ln \frac{q}{N} \quad (371)$$

を式(368)に代入して

$$\mu = -kT \ln \frac{q}{N} \quad (372)$$

を得る(式(372)の導出に関する注意は付録5で詳説する)。式(372)により化学ポテンシャルを分

¹ 本節で扱う気体は理想気体(独立非局在系)であると仮定するから, 一粒子状態近似を適用する。

² 統計熱力学はマクロとミクロを接続する学問体系であり, その主役である分配関数は熱力学の重要な物理量を直接表現するための強力な“武器”である。

³ 平衡定数と標準モル Helmholtz エネルギーの関係については付録6を参照。

⁴ 量論係数(stoichiometric coefficient)は化学反応式に書かれた係数であり正値しかとらないが, 量論数(stoichiometric number)は, 始原系(反応式の左辺物質)については負にとり, 生成系(反応式の右辺物質)については正にとる。

子分配関数で表すことができたが、熱力学で使用される化学ポテンシャルは Gibbs エネルギーの部分モル量(=部分モル Gibbs エネルギー)として、通常、1 mol あたりのエネルギーの単位 (J mol^{-1}) で表されるのに対し、式(372)は式(368)からわかるように1分子あたりのエネルギー(単位: J molecule^{-1}) で表現されている¹。そこで以下では、式(372)を Avogadro 定数(N_A)倍した

$$\mu = -N_A kT \ln \frac{q}{N} = -RT \ln \frac{q}{N} \quad (\text{単位: } \text{J mol}^{-1}) \quad (373)$$

により熱力学での化学ポテンシャルに対応させる(R は気体定数)²。物質 i の化学ポテンシャルには添字 i を付けて、

$$\mu_i = -RT \ln \frac{q_i}{N_i} \quad (374)$$

と記す。式(374)が以降の議論の基本式となる。念のため、各物理量の単位を確認しておく、 μ_i : J mol^{-1} , R : $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$, T : K , q_i : 無次元, N_i : 無次元である。以上で、化学ポテンシャルが分子分配関数と結びついたので、いよいよ標準化学ポテンシャルと分子分配関数の関係を導いていく。

熱力学のテキストに記されているように、化学ポテンシャルは各標準状態ごとに

$$(\text{標準状態: 単位濃度 } c^\circ) \quad \mu_i = \mu_{c,i}^\circ + RT \ln \frac{c_i}{c^\circ} \quad (375)$$

$$(\text{標準状態: 単位圧力 } p^\circ) \quad \mu_i = \mu_{p,i}^\circ + RT \ln \frac{p_i}{p^\circ} \quad (376)$$

$$(\text{標準状態: 分率 } x_i = 1) \quad \mu_i = \mu_{x,i}^\circ + RT \ln x_i \quad (377)$$

と表すことができるから³、基本式(374)を上記3式それぞれに代入して変形すれば、各標準化学ポテンシャルの分子分配関数による表現を導出することができる⁴(はずである)。

標準状態を単位濃度 c° で規定する場合⁵、式(374)を式(375)に代入すると、

$$-RT \ln \frac{q_i}{N_i} = \mu_{c,i}^\circ + RT \ln \frac{c_i}{c^\circ} \quad (378)$$

となり、これを変形して

¹ 1分子あたりのエネルギーで表した化学ポテンシャルは「分子化学ポテンシャル」とも呼ばれる。

² Avogadro 定数の次元は mol^{-1} である。無次元の数として「Avogadro 数」という用語を見かけることがあるが、IUPAC の Green Book(文献16)には Avogadro 数という用語は記載されていないので、使用しない方がよい。

³ 標準状態を区別できるように、標準化学ポテンシャルにそれぞれ添字(濃度: c , 圧力: p , 分率: x)を付けた。

⁴ 熱力学で得ることができない標準化学ポテンシャルを統計熱力学で得ることができるのは、熱力学では物理量が基準値からの相対値(積分値)としてしか与えられないのに対して、統計熱力学では(たとえば、 $S = \ln \Omega$ のように)基準を必要とせず得られるからである。

⁵ IUPAC(文献16)の推奨値は $c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ である。

$$\mu_{c,i}^{\circ} = -RT \ln \left(\frac{q_i c_i}{N_i c^{\circ}} \right) \quad (379)$$

を得る。これで、すでに目的とした $\mu_{c,i}^{\circ}$ が得られているが、濃度 c_i は体積を V と書けば

$$c_i = \frac{N_i}{N_A V} \quad (380)$$

と表されるから(各物理量の単位は、 c_i : mol · (体積)⁻¹, N_i : 無次元, N_A : mol⁻¹, V : (体積)), 式(380)を式(379)に代入すると

$$\mu_{c,i}^{\circ} = -RT \ln \left(\frac{q_i N_i}{N_i N_A V c^{\circ}} \right) = -RT \ln \left(\frac{q_i}{N_A V c^{\circ}} \right) \quad (381)$$

が得られる。式中に体積 V があるので、標準化学ポテンシャルが体積に依存するようになってしまうが、分子分配関数 q_i も体積に依存することに注意する必要がある。一般に、分子分配関数 q は分子の運動自由度ごとの分配関数の積として表すことができ、並進、回転、振動の分配関数をそれぞれ q_t, q_r, q_v とすると、

$$q = q_t q_r q_v \quad (382)$$

と書くことができる。3つの運動自由度の分配関数のうち、体積に依存するのは並進分配関数のみであるから(式(52)), 式(382)中の体積をあらわに書き出して分離した、

$$q = q'_t q_r q_v V \equiv q' V \quad (383)$$

つまり、

$$q_i = q'_i V \quad (384)$$

を式(381)に代入すれば(真数の分母分子の体積 V が相殺して)、単位濃度 c° で規定された標準状態での物質 i の化学ポテンシャル(=標準化学ポテンシャル)を与える式

$$\boxed{\mu_{c,i}^{\circ} = -RT \ln \left(\frac{q'_i}{N_A c^{\circ}} \right)} \quad (\text{標準状態 : 単位濃度 } c^{\circ}) \quad (385)$$

が得られる。 q'_i は、式(384)からわかるように、物質 i の 単位体積あたりの分子分配関数 である。各物理量の単位は、 q'_i : (体積)⁻¹, N_A : mol⁻¹, c° : mol · (体積)⁻¹ であるから、式(385)の対数の真数部分は(確かに)無次元になっている。また、式(385)には体積に依存する変数が含まれていないので標準化学ポテンシャルは体積に依存しない¹。なお、式(380)右辺の Avogadro 定数 N_A は濃度を「mol · (体積)⁻¹」単位で表すためのものであり、濃度の単位を「(体積)⁻¹」、たとえば dm⁻³ や cm⁻³ などの数密度として表す場合は不要である²。式(385)を式(367)の μ_i に代入して変形すると、

¹ そもそも、化学ポテンシャルは示強的関数であるから体積に依存しない。

² IUPAC(文献16)による標準濃度の推奨単位が mol dm⁻³ であるから、ここでは mol 単位で分子数を表現した。

$$\Delta_r G_c^\circ = \sum_i \nu_i \left[-RT \ln \left(\frac{q'_i}{N_A c^\circ} \right) \right] \quad (386-1)$$

$$= -RT \sum_i \ln \left(\frac{q'_i}{N_A c^\circ} \right)^{\nu_i} \quad (386-2)$$

$$= -RT \ln \prod_i \left(\frac{q'_i}{N_A c^\circ} \right)^{\nu_i} \quad (386-3)$$

となる。式(386-3)を式(366)と比較して得られる平衡定数

$$K = \prod_i \left(\frac{q'_i}{N_A c^\circ} \right)^{\nu_i} \quad (387)$$

が単位濃度 c° を標準状態とする標準平衡定数¹であるから、これを K_c° で表すと、

$$K_c^\circ = \prod_i \left(\frac{q'_i}{N_A c^\circ} \right)^{\nu_i} = \frac{1}{(N_A c^\circ)^{\Delta \nu}} \prod_i (q'_i)^{\nu_i} \quad (388)$$

が得られる(ν_i は量論数)。なお、 $\Delta \nu$ は化学反応式の量論数の総和である²。具体的に式(365)の化学反応に適用した場合には、

$$K_c^\circ = \frac{(q'_C)^{\nu_C} (q'_D)^{\nu_D}}{(q'_A)^{\nu_A} (q'_B)^{\nu_B}} \frac{1}{(N_A c^\circ)^{\Delta \nu}} \quad (389)$$

となり³、平衡状態での各物質の濃度 c_i^e を用いて表した平衡定数

$$K_c^\circ = \frac{(c_C^e/c^\circ)^{\nu_C} (c_D^e/c^\circ)^{\nu_D}}{(c_A^e/c^\circ)^{\nu_A} (c_B^e/c^\circ)^{\nu_B}} = \frac{(c_C^e)^{\nu_C} (c_D^e)^{\nu_D}}{(c_A^e)^{\nu_A} (c_B^e)^{\nu_B}} \frac{1}{(c^\circ)^{\Delta \nu}} \quad (390)$$

に等しい。多くのテキストは平衡定数の式に因子 $1/(c^\circ)^{\Delta \nu}$ を記していないが、標準平衡定数が無次元であることに従えばこの因子が必要である⁴。ある化学反応の標準平衡定数 K° つまり $\Delta_r G^\circ$ を予想するためには、式(367)中の各物質の標準化学ポテンシャル μ_i° が必要であるが、これを熱力学⁵から直接計算することはできない。通常、標準化学ポテンシャル μ_i° を標準生成 Gibbs エネルギー $\Delta_f G_i^\circ$ に置き換えて計算するが、その計算はデータベースなどから $\Delta_f G_i^\circ$ の値を得て数値を代入するだけの作業であり、 $\Delta_f G_i^\circ$ 自身を熱力学により直接計算することはできない。しかし、統計熱力学によれば、分子の運動自由度ごとのエネルギー準位構造の情報か

¹ IUPAC(文献16)による正式名称は標準平衡定数であるが、熱力学平衡定数とも呼ばれる。

² ν_i が量論数であれば $\Delta \nu = \nu_A + \nu_B + \nu_C + \nu_D$ であり、 ν_i が量論係数であれば $\Delta \nu = \nu_C + \nu_D - \nu_A - \nu_B$ である。

³ K_c を表す式の前半分数部分の ν_i は(量論数ではなく)量論係数として書かれている。

⁴ 標準平衡定数は $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$ の対数真数部にあたるから無次元でなければならない。

⁵ この「熱力学」はマクロな物理量を扱う意味での熱力学である。

ら式(385)を用いて $\mu_i^\circ \rightarrow \Delta_r G^\circ \rightarrow K^\circ$ の順で平衡定数を予想(計算)することができる¹。

前述したように、式(389)に Avogadro 定数 N_A が含まれているのは、濃度 c_i の単位を「 $\text{mol} \cdot (\text{体積})^{-1}$ 」とした結果である(式(380)参照)。化学ポテンシャルとして分子化学ポテンシャル(式(372), (単位: J molecule^{-1}))を用いれば、式(380)は $c_i = N_i/V$ となり(c_i の単位は、体積の単位を cm^3 とすれば、 $c^\circ = 1 \text{ molecule cm}^{-3}$)、式(385)の対数真数部に N_A が現れないので、平衡定数の式(389)にも N_A が現れない。このように、単位のとり方によって式の形が異なるので、テキストを読み比べる際には単位設定に注意する必要がある²。

式(389)と(390)から

$$\frac{(q'_C/N_A)^{v_C} (q'_D/N_A)^{v_D}}{(q'_A/N_A)^{v_A} (q'_B/N_A)^{v_B}} = \frac{(c_C^\circ)^{v_C} (c_D^\circ)^{v_D}}{(c_A^\circ)^{v_A} (c_B^\circ)^{v_B}} \quad (391)$$

が成り立つ。式(391)は、反応が進行して平衡に到達した時点での各物質の濃度比(右辺)を、反応にかかわる物質それぞれの1分子のエネルギー準位構造の情報(左辺)だけから知ることができるという驚異的な事実を表している。式(391)で、各物質の平衡濃度 c_i° が q'_i/N_A で表されているように見えるが、 q'_i は分子1個の並進・回転・振動のエネルギー構造と温度だけから決まり、濃度には依存しないので、平衡濃度が分配関数から計算できるわけではない。また、「平衡定数は濃度の比であり、濃度は単位体積あたりの分子数であるから、分配関数を体積で割った単位体積あたりの分配関数 q'_i を用いている」と考えるのは、濃度という言葉に引きずられたことによる誤解である。単位体積あたりの分配関数を使用する根拠として「平衡定数は体積に依存しないので、単位体積あたりの分配関数(=体積に依存しない分配関数)を使う必要がある」という解説を見かけることもあるが、これは、結論から遡った“対処療法的”な表現であり、かえって混乱を招きやすい。後述するように、無次元の分配関数から体積を分離した単位体積あたりの分配関数 q'_i は、標準状態が、濃度だけでなく、圧力、濃度、分率で規定されても平衡定数を表すことに利用できる。

次に、標準状態を単位圧力 p° で規定する場合の標準化学ポテンシャル $\mu_{p,i}^\circ$ について考えよう³。式(374)を式(376)に代入すると、

$$-RT \ln \frac{q_i}{N_i} = \mu_{p,i}^\circ + RT \ln \frac{p_i}{p^\circ} \quad (392)$$

となり、

$$\mu_{p,i}^\circ = -RT \ln \left(\frac{q_i}{N_i} \frac{p_i}{p^\circ} \right) \quad (393)$$

が得られる。圧力 p_i は(理想気体条件より)

$$p_i = \frac{N_i kT}{V} = \frac{N_i RT}{N_A V} \quad (394)$$

¹ 熱力学は反応にかかわる物質の純粋な状態の物理量と平衡定数を結びつけてくれる素晴らしい学問体系ですが、その純粋な状態の物理量を物質のエネルギー準位情報から直接計算してくれる統計熱力学という学問体系の威力は驚嘆に値すると思います。

² 標準状態を規定する単位を変えると標準状態が変わることになるから、標準化学ポテンシャルの値が変わり、結果的に平衡定数の値も変わる。

³ IUPAC(文献16)の推奨値は $p^\circ = 1 \text{ bar}$ である。

と表されるから(各物理量の単位は, N_i : 無次元, k : J K^{-1} , T : K , V : (体積), R : $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, N_A : mol^{-1}), 式(394)を式(393)に代入して

$$\mu_{p,i}^\circ = -RT \ln \left(\frac{q_i}{N_i} \frac{N_i RT}{N_A V p^\circ} \right) = -RT \ln \left(\frac{q_i}{N_A V} \frac{RT}{p^\circ} \right) \quad (395)$$

を得る。式(384)を式(395)に代入すると真数中の体積が消えて, 単位圧力 p° で規定された標準状態での物質 i の化学ポテンシャル(=標準化学ポテンシャル)を与える式として

$$\mu_{p,i}^\circ = -RT \ln \left(\frac{q_i' RT}{N_A p^\circ} \right) \quad (\text{標準状態: 単位圧力 } p^\circ) \quad (396)$$

が得られる。各物理量の単位は, q_i' : (体積) $^{-1}$, N_A : mol^{-1} , RT/p° : (体積) $\cdot \text{mol}^{-1}$ であるから対数の真数部分は無次元になっている。式(396)を式(367)の μ_i° に代入して変形すると,

$$\Delta_r G_p^\circ = \sum_i \nu_i \left[-RT \ln \left(\frac{q_i' RT}{N_A p^\circ} \right) \right] \quad (397-1)$$

$$= -RT \sum_i \ln \left(\frac{q_i' RT}{N_A p^\circ} \right)^{\nu_i} \quad (397-2)$$

$$= -RT \ln \prod_i \left(\frac{q_i' RT}{N_A p^\circ} \right)^{\nu_i} \quad (397-3)$$

となる。式(397-3)を式(366)と比較して得られる平衡定数

$$K = \prod_i \left(\frac{q_i' RT}{N_A p^\circ} \right)^{\nu_i} \quad (398)$$

が標準圧力 p° を標準状態とする標準平衡定数であるから文字 K_p° を与えて,

$$K_p^\circ = \prod_i \left(\frac{q_i' RT}{N_A p^\circ} \right)^{\nu_i} = \left(\frac{RT}{N_A p^\circ} \right)^{\Delta \nu} \prod_i (q_i')^{\nu_i} \quad (399)$$

を得る。具体的に式(365)の化学反応に適用した場合は,

$$K_p^\circ = \frac{(q_C')^{\nu_C} (q_D')^{\nu_D}}{(q_A')^{\nu_A} (q_B')^{\nu_B}} \left(\frac{RT}{N_A p^\circ} \right)^{\Delta \nu} \quad (400)$$

となり, 当然ながら, 平衡時の各物質の分圧 p_i^e を用いて表した平衡定数

$$K_p^\circ = \frac{(p_C^\circ/p^\circ)^{\nu_C} (p_D^\circ/p^\circ)^{\nu_D}}{(p_A^\circ/p^\circ)^{\nu_A} (p_B^\circ/p^\circ)^{\nu_B}} = \frac{(p_C^\circ)^{\nu_C} (p_D^\circ)^{\nu_D}}{(p_A^\circ)^{\nu_A} (p_B^\circ)^{\nu_B}} \frac{1}{(p^\circ)^{\Delta\nu}} \quad (401)$$

に等しい。式(388)と式(399)それぞれの第3式にある $\Pi(q_i^{\nu_i})$ の部分はまったく同じであるから、 K_c° と K_p° の間には

$$K_p^\circ = \left(\frac{c^\circ RT}{p^\circ} \right)^{\Delta\nu} K_c^\circ \quad (402)$$

が成立する。化学反応の始原系と生成系それぞれの量論係数の和が等しい場合 ($\Delta\nu = 0$) は $K_p^\circ = K_c^\circ$ となる。なお、式(385)および式(396)には全圧に依存する因子がないので、 K_p° も K_c° も全圧に依存しない。

物理化学のテキストとして有名な文献8a が同書トピック15F(文献8b では第17章)で定義している「モル分配関数¹」(文献8a, p 690; 文献8b, p 633)および「標準モル分配関数」(文献8a, p 690; 文献8b, p 651)と本書の式の関係を確認しておこう。文献8a が同書トピック15F で導出している式(15F・8)(文献8ではp 633の式(17・8))

$$G - G(0) = -nRT \ln \frac{q}{N} \quad (403)$$

($G(0)$ は $T = 0$ での Gibbs エネルギー)を $G(0) = 0$ として変形すると

$$\mu = \frac{G}{n} = -RT \ln \frac{q}{N} \quad (404)$$

となり², 本書の式(373)と同じものが得られる。文献8は分子数 N を物質量 n と Avogadro 定数 N_A (それぞれの単位は, N : 無次元, n : mol, N_A : mol⁻¹)により次式

$$N = nN_A \quad (405)$$

で置き換えて

$$-RT \ln \frac{q}{N} = -RT \ln \left(\frac{q}{n} \frac{1}{N_A} \right) \quad (406)$$

とし、右辺の真数部にある q/n を「モル分配関数」

$$q_m = \frac{q}{n} \quad (407)$$

を定義している(q_m の単位は mol⁻¹)。したがって、文献8の表記方法で化学ポテンシャルを表すと、

$$\mu = -RT \ln \frac{q_m}{N_A} \quad (408)$$

となる。

¹ 文献8は「モル分配関数を定義しておくとなることがあとで(すぐに)わかる」と述べているが、他の成書であまり見かけないものであり、物理量自身の中身が隠れて見えにくくなり、単位も混乱しやすいので、(筆者は)あまり便利と思えない。(個人的には、平衡定数計算に使用する分配関数は温度だけに依存し体積に依存しない形で定式化しておく方が理解しやすいと思う。)

² $\mu = G/n$ については付録5の後半を参照。

文献8は同書17・8節で平衡定数と分子分配関数の関係を示す際に、標準状態を圧力 $p^\circ = 1 \text{ bar}$ にとり¹、式(408)の形をもつ次式

$$\mu^\circ = -RT \ln \frac{q_m^\circ}{N_A} \quad (409)$$

により標準化学ポテンシャルを与え、標準状態でのモル分配関数として「標準モル分配関数」 q_m° を定義している。さらに、 q_m° を計算する際の注意点として「並進の成分だけが圧力に依存するから²、 V_m を V_m° で置き換えた分配関数を計算すれば q_m° が求められる。ここで、 $V_m^\circ = RT/p^\circ$ である」と述べているが、周辺に体積 V_m や V_m° を含む式がないため、解説の意味を理解しづらい³。 V_m および V_m° は、添字_mが付いているから、単なる体積ではなく1 molあたりの体積(単位: (体積)·mol⁻¹)である。式(408)の q_m についてすでに述べたように、 q_m (および q_m°)は体積 V (および V_m°)を中に含んでおり、体積があらわに見えないことが理解しづらい原因である(と思える)。式(409)は圧力 $p^\circ = 1 \text{ bar}$ を標準状態とするときの標準化学ポテンシャルであるから、物質 i について表記した

$$\mu_i^\circ = -RT \ln \frac{q_{i,m}^\circ}{N_A} \quad (410)$$

は本書の式(396)

$$\mu_{p,i}^\circ = -RT \ln \left(\frac{q'_{i,m} RT}{N_A p^\circ} \right) \quad (411)$$

と同じものである。式(410)は形の上では式(385)に近いが、式(410)は単位圧力(1 bar)で標準状態を規定する場合の式であり、式(385)は単位濃度(1 mol dm⁻³)で標準状態を規定する場合の式であるから、式(410)と式(385)は異なる標準化学ポテンシャルである。式(410)と式(411)が等しいことから、文献8の標準モル分配関数は本書で記した物理量と

$$q_{i,m}^\circ = q'_i \frac{RT}{p^\circ} \quad (\text{標準状態: 単位圧力 } p^\circ) \quad (412)$$

という関係がある。式(412)右辺の RT/p° が文献8が記している V_m° に相当するから、 $q_{i,m}^\circ = q'_i V_m^\circ$ である⁴。

[筆者意見]

文献8が定義している物質 i の標準モル分配関数(式(410))は、標準状態を単位濃度(1 mol dm⁻³)で規定する場合は式(385)

$$\mu_{c,i}^\circ = -RT \ln \left(\frac{q'_i}{N_A c^\circ} \right) \quad (413)$$

に等しいから、

$$q_{i,m}^\circ = q'_i \frac{1}{c^\circ} \quad (\text{標準状態: 単位圧力 } c^\circ) \quad (414)$$

となる。式(412)と式(414)からわかるように、標準モル分配関数は標準状態のとりかたによって形

¹ 成分名や標準状態を表す記号や位置が文献8と同じにはなっていませんが、余計な混乱を防ぐためですのでお許しください。

² 「並進の成分だけが体積に依存するから」と書かれた方が理解しやすい。

³ 理解しづらいと感じたのは筆者だけかもしれない。

⁴ (くどくて申し訳ないが)再度、単位を確認しておく、 $q_{i,m}^\circ$ はmol⁻¹、 q'_i は(体積)⁻¹、 RT/p° は(体積)·mol⁻¹である。

が異なる点に注意する必要がある¹。一方、本書の式(385)や式(396)の中の単位体積あたりの分配関数 q'_i は標準状態に依存しないので、平衡定数の骨格部分($(q'_i)^{\nu_i}$ の積の比)が標準状態によらず共通の形となり、標準状態に応じて $[1/(c^\circ N_A)]^{\Delta \nu}$ や $[RT/(p^\circ N_A)]^{\Delta \nu}$ などの因子をかけるだけで、必要な平衡定数の式を得ることができる(表10参照)。

最後に、標準状態を $x_i = 1$ (純粋)とする標準化学ポテンシャルについて考えよう。式(374)を式(377)に代入すると、

$$-RT \ln \frac{q_i}{N_i} = \mu_{x,i}^\circ + RT \ln x_i \quad (415)$$

となり、

$$\mu_{x,i}^\circ = -RT \ln \left(\frac{q_i}{N_i} x_i \right) \quad (416)$$

が得られる。理想気体の場合、全圧を p で表せば、分率 x_i は

$$x_i = \frac{p_i}{p} = \frac{N_i RT}{N_A V p} \quad (417)$$

と表されるから(p_i については式(394)を利用)、式(417)を式(416)に代入して

$$\mu_{x,i}^\circ = -RT \ln \left(\frac{q_i}{N_i} \frac{N_i RT}{N_A V p} \right) = -RT \ln \left(\frac{q_i}{N_A V} \frac{RT}{p} \right) \quad (418)$$

を得る。これに式(384)を代入すると真数中の体積が消えて、分率 $x_i = 1$ という標準状態での物質 i の化学ポテンシャル(=標準化学ポテンシャル)を与える式として

$$\boxed{\mu_{x,i}^\circ = -RT \ln \left(\frac{q'_i RT}{N_A p} \right)} \quad (\text{標準状態: } x_i = 1) \quad (419)$$

が得られる(式(419)は式(396)に酷似しているが、式(396)中の圧力 p° は標準状態を規定する単位圧力であるのに対し、式(419)中の p は混合気体の全圧であるから2つの式はまったく異なる状態を表している)。なお、各物理量の単位は、 q'_i : (体積)⁻¹, N_A : mol⁻¹, RT/p : (体積)·mol⁻¹ であるから対数の真数部分は無次元になっている。式(419)を式(367)の μ_i° に代入して変形すると

$$\Delta_r G_x^\circ = \sum_i \nu_i \left[-RT \ln \left(\frac{q'_i RT}{N_A p} \right) \right] \quad (420)-1$$

¹ (個人的には)標準状態に依存する分配関数は理解しにくい。文献8が標準モル分配関数という物理量を導入したのは、無次元の分配関数を与えることにこだわったからではないかと想像する。

$$= -RT \sum_i \ln \left(\frac{q'_i RT}{N_A p} \right)^{v_i} \quad (420)-2$$

$$= -RT \ln \prod_i \left(\frac{q'_i RT}{N_A p} \right)^{v_i} \quad (420)-3$$

となる。式(420)-3を式(366)と比較して得られる平衡定数

$$K = \prod_i \left(\frac{q'_i RT}{N_A p} \right)^{v_i} \quad (421)$$

は純粋状態($x_i = 1$)を標準状態とする標準平衡定数であるから文字 K_x° を与えて、

$$K_x^\circ = \prod_i \left(\frac{q'_i RT}{N_A p} \right)^{v_i} = \left(\frac{RT}{N_A p} \right)^{\Delta v} \prod_i (q'_i)^{v_i} \quad (422)$$

を得る。具体的に式(365)の化学反応に適用した場合は、

$$K_x^\circ = \frac{(q'_C)^{v_C} (q'_D)^{v_D}}{(q'_A)^{v_A} (q'_B)^{v_B}} \left(\frac{RT}{N_A p} \right)^{\Delta v} \quad (423)$$

となり、当然ながら、平衡時の各物質のモル分率 x_i^e を用いて表した平衡定数

$$K_x^\circ = \frac{(x_C^e)^{v_C} (x_D^e)^{v_D}}{(x_A^e)^{v_A} (x_B^e)^{v_B}} \quad (424)$$

に等しい。 K_c° (式(389))と K_p° (式(400))は全圧に依存しなかったが、式(419)が全圧に依存することを反映して、($\Delta v \neq 0$ であれば) K_x° (式(423))は全圧に依存する。また、3つの標準平衡定数の間には次の関係がある。

$$K_x^\circ = \left(\frac{p^\circ}{p} \right)^{\Delta v} K_p^\circ = \left(\frac{c^\circ RT}{p} \right)^{\Delta v} K_c^\circ \quad (425)$$

なお、平衡定数の中の分子分配関数を計算する際には分子の準位エネルギーの基準点に注意する必要がある。上記の解説では化学反応にかかわる物質がもつ準位エネルギーをすべて共通の基準から測る場合を記しているが、各物質の分配関数を各物質がとりうる最低エネルギーを基準にして計算すると、生成系と始原系のエネルギー差 ΔE による因子(エネルギー補正因子) $e^{-\Delta E/RT}$ が入り、たとえば、平衡定数 K_c° (式(389))の場合、

$$K_c^\circ = \frac{(q'_C)^{v_C} (q'_D)^{v_D}}{(q'_A)^{v_A} (q'_B)^{v_B}} \frac{1}{(N_A c^\circ)^{\Delta v}} e^{-\Delta E/RT} \quad (426)$$

となる。

3種類の標準状態に対応する平衡定数(式(389), (400), (423))の形を比較すると,

$$\frac{(q'_C)^{\nu_C} (q'_D)^{\nu_D}}{(q'_A)^{\nu_A} (q'_B)^{\nu_B}} \quad (427)$$

の部分はすべて共通で、この項に標準状態ごとの因子がかけられた形になっている。その関係をまとめたものが表10である。

表10. 標準平衡定数(K_c° , K_p° , K_x°)のまとめ(気体反応)

標準平衡定数	共通部分 ^{※1}	因子 ^{※2}
K_c°		$\frac{1}{(N_A c^\circ)^{\Delta \nu}}$
K_p°	$\frac{(q'_C)^{\nu_C} (q'_D)^{\nu_D}}{(q'_A)^{\nu_A} (q'_B)^{\nu_B}}$	$\left(\frac{RT}{N_A p^\circ}\right)^{\Delta \nu} = \left(\frac{kT}{p^\circ}\right)^{\Delta \nu}$
K_x°		$\left(\frac{RT}{N_A p}\right)^{\Delta \nu} = \left(\frac{kT}{p}\right)^{\Delta \nu}$

※1 化学反応 $\nu_A A + \nu_B B \rightarrow \nu_C C + \nu_D D$ に対する式。それぞれの物質の最低エネルギー準位を基準にして分配関数を計算する場合は $e^{-\Delta E/RT}$ (エネルギー補正因子) をかける必要がある。

※2 平衡定数 K_c° の因子の N_A は、濃度を $\text{mol} \cdot (\text{体積})^{-1}$ で表す場合に必要であり、濃度を $\text{molecule} \cdot (\text{体積})^{-1}$ で表す場合は不要。

付録5. $\mu_i = -kT \ln \frac{q_i}{N_i}$ (式(372))の導出について

付録4で理想気体(独立非局在系)について式(372)を導出した際、式(368)

$$\mu = -kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N} \right)_{V,T} \quad (428)$$

を利用した。式(428)は Helmholtz エネルギーに関する式(312)

$$dA = -SdT - pdV + \mu dN \quad (429)$$

から得られる式(313)

$$\mu = \left(\frac{\partial A}{\partial N} \right)_{V,T} \quad (430)$$

に式(311)

$$A = -kT \ln Q \quad (431)$$

を代入したものである。しかし、熱力学のテキストの大多数が、化学ポテンシャル μ を部分モル Gibbs エネルギーとして定義しているの、式(430)のような Helmholtz エネルギーによる表記に違和感を覚える読者もあるだろう¹。そこで、最初に、化学ポテンシャルが内部エネルギー U 、エンタルピー H 、Helmholtz エネルギー A 、Gibbs エネルギー G のいずれを用いても定義できることを示す。 $G = A + pV$ から、

$$dA = dG - pdV - Vdp \quad (432)$$

が得られ、同式を式(429)に代入した

$$dG - \cancel{pdV} - Vdp = -\cancel{pdV} - SdT + \mu dN \quad (433)$$

より

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN \quad (434)$$

を得る。式(429)から式(430)を導いたのと同様に、式(434)から化学ポテンシャル

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{p,T} \quad (435)$$

を定義することができる(むしろ、この式が多くテキストに示されている化学ポテンシャルの定義である)。同様の展開で $A = U - TS$ および $G = H - TS$ を利用すれば²,

$$dU = TdS - pdV + \mu dN \quad (436)$$

$$dH = TdS + Vdp + \mu dN \quad (437)$$

¹ 熱力学では Gibbs エネルギーが大活躍し、統計熱力学では Helmholtz エネルギーが大活躍する印象があるが、その理由が本付録により理解できるであろう。

² 熱力学のごく一般的な表記に従い、本節では内部エネルギーを U で表す。

が得られ、式(436)と式(437)による化学ポテンシャルの定義もまとめて表記すると、

$$\mu \equiv \left[\frac{\partial U(N, V, S)}{\partial N} \right]_{V, S} = \left[\frac{\partial H(N, p, S)}{\partial N} \right]_{p, S} = \left[\frac{\partial A(N, V, T)}{\partial N} \right]_{V, T} = \left[\frac{\partial G(N, p, T)}{\partial N} \right]_{p, T} = \frac{G(N, p, T)}{N} \quad (438)$$

となる¹。なお、式(436)を変形した

$$TdS = dU + pdV - \mu dN \quad (439)$$

の両辺を U, V 一定条件で dN で割った

$$\mu = -T \left[\frac{\partial S(N, V, U)}{\partial N} \right]_{V, U} \quad (440)$$

も式(438)に等しい。

以上は純粋物質(単一物質)についての記述であるが、混合系の場合には式(436), (437), (429), (434), (439)がそれぞれ

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dN_i \quad (441)$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i \quad (442)$$

$$dA = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dN_i \quad (443)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i \quad (444)$$

$$TdS = dU + pdV - \sum_i \mu_i dN_i \quad (445)$$

の形となる。したがって、物質 i の化学ポテンシャル μ_i は

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{V, S, N_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial N_i} \right)_{p, S, N_j} = \left(\frac{\partial A}{\partial N_i} \right)_{V, T, N_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{p, T, N_j} = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N_i} \right)_{V, U, N_j} \quad (446)$$

と書ける(添字の N_j は物質 i 以外のすべての物質の分子数を一定に保つことを意味する)。ただし、本節では純粋物質の化学ポテンシャルを扱うので式(438)の形を用いて議論を進める。式(446)について注意すべきことは、化学ポテンシャル μ を U, H, A, G で表せてはいるが、 μ は G の部分モル量であって U, H, A の部分モル量ではないという点である。物理量 X の部分モル量は

$$\left(\frac{\partial X}{\partial N_i} \right)_{p, T, N_j} \quad (447)$$

定義されるが²、式(446)の U, H, A に関する微分は部分モル量の定義とは異なっている。

熱力学関数それぞれの全微分は式(441)~(444)であるが、関数同士の関係は

$$G = \sum_i \mu_i N_i \quad (448)-1$$

¹ $G = \mu N$ は本付録で導出する。

² 物質量の単位に mol を使うならば、 $(\partial X / \partial n_i)_{p, T, n_j}$ の形になる。

$$= U + pV - TS \quad (448)-2$$

$$= H - TS \quad (448)-3$$

$$= A + pV \quad (448)-4$$

$$= A - J \quad (448)-5$$

より¹,

$$U = TS - pV + \sum_i \mu_i N_i \quad (449)$$

$$H = TS + \sum_i \mu_i N_i \quad (450)$$

$$A = -pV + \sum_i \mu_i N_i \quad (451)$$

$$J = -pV = A - \sum_i \mu_i N_i \quad (452)$$

となり, 式(449)の全微分は,

$$dU = \underline{TdS} + \underline{SdT} - \underline{pdV} - \underline{Vdp} + \sum_i \underline{\mu_i dN_i} + \sum_i N_i d\mu_i \quad (453)$$

であるが, 式(453)のアンダーラインを引いた項は式(441)に等しいから, 式(453)のアンダーラインのない項の和は0となり,

$$SdT - Vdp + \sum_i N_i d\mu_i = 0 \quad (454)$$

が成り立つ。式(454)は「Gibbs-Duhem の式」と呼ばれ, 平衡状態において示強性変数が満たさなければならない束縛条件を与える重要な式である。なお, 式(442)と(450), 式(443)と(451), 式(444)と(448)-1からも式(454)の関係が得られる。

本節のはじめに述べたように, 付録4の式(368)から式(372)までの展開は Helmholtz エネルギーによる化学ポテンシャルの定義にもとづく導出であるが, 多くの場合, 化学ポテンシャルという Gibbs エネルギーによる定義(式(435))にもとづいて導出を行おうと考えるのではないだろうか²。そこで, まず, Gibbs エネルギーを正準集団分配関数 Q で表現する。 $G = A + pV$ に式(431)を代入すると

$$G = -kT \ln Q + pV \quad (455)$$

となるが, いずれ N で微分する(式(435))ことを意識して, 理想気体の式 $pV = NkT$ を代入し,

$$G = -kT \ln Q + NkT \quad (456)$$

とする。 $\ln Q$ の N による微分については, すでに式(371)で結果を得ているので, 式(456)を式(435)に代入した結果として,

¹ $G = \sum \mu_i N_i$ は本付録で導出する。また, 関数 J については付録8-2で解説する。

² そう考えたのは筆者だけかもしれない。

$$\mu = -kT \ln \frac{q}{N} + kT \quad (457)$$

を得る。ところが、この式は Helmholtz エネルギーによる定義に従って導出した化学ポテンシャル(式(372))

$$\mu = -kT \ln \frac{q}{N} \quad (458)$$

と(kT 分)異なっている(大問題発生!)。なぜ、どのエネルギーによる定義でも同じ化学ポテンシャルが得られるとした式(438)と矛盾する結果になったのであろうか¹。以下で原因を考えてみよう。

式(438)は、どのエネルギーによる定義を用いても同じものが得られることを保証しているが、 N による微分を行う際、一定値に固定して定数扱いする変数が異なる点に注意する必要がある。式(431)および式(456)の中の正準集団分配関数 Q は N, V, T の関数である。そして、 Q を同種・非局在系として表した式(369)

$$Q = \frac{q^N}{N!} \quad (459)$$

に現れた分子分配関数 q は V と T の関数である。したがって、Helmholtz エネルギーによる定義にもとづく式(428)の微分部分は、

$$\left[\frac{\partial \ln Q(N, V, T)}{\partial N} \right]_{V, T} = \left[\frac{\partial}{\partial N} \left(\ln \frac{q(V, T)^N}{N!} \right) \right]_{V, T} \quad (460)$$

という構造になっており、 V および T を固定して N による微分を行う際、分子分配関数 q が定数扱いできることになり、微分の結果得られた式(371)により式(372)が導かれている。ところが、Gibbs エネルギーによる定義にもとづく場合には、式(435)に従って p および T を固定して N による微分を行う必要があるため、式(456)にある $\ln Q$ を微分する際には

$$\left[\frac{\partial \ln Q(N, V, T)}{\partial N} \right]_{p, T} = \left[\frac{\partial}{\partial N} \left(\ln \frac{q(V, T)^N}{N!} \right) \right]_{p, T} \quad (461)$$

という構造になる(式(460)と式(461)はほとんど同じ形をしているが、微分の操作としては異なることに注意する必要がある)。理想気体を想定しているので $pV = NkT$ が成立しているが、このうち p と T を固定しても、

$$V = N \frac{kT}{p} \quad (462)$$

の関係により V が N に依存して変化する²($V \propto N$)から q は N の関数であることになり、式(461)

¹ しかも、化学ポテンシャルの定義に用いられる頻度が圧倒的に高い Gibbs エネルギーにもとづく導出を行ったにもかかわらず矛盾が生じてしまった。

² 圧力 p が一定で分子数 N が変化すると体積 V が変化する。

の微分を行う際には、分子分配関数 q を定数扱いすることができなくなる。分子分配関数 q は式(382)に示したように並進、回転、振動の運動自由度に分解¹することができるが、3つの運動自由度のうち V に依存するのは並進運動のみである。したがって、式(52)と式(462)から

$$q \propto V \propto N, \text{ つまり, } q = aN \text{ (} a: \text{定数)} \quad (463)$$

とおくことができ、式(463)を式(459)に代入すると、

$$Q = \frac{(aN)^N}{N!} \quad (464)$$

が得られる。式(435)に式(456)を代入し、式(464)を適用すると、

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{p,T} = -kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N} \right)_{p,T} + \left[\frac{\partial}{\partial N} (NkT) \right]_{p,T} \quad (465)-1$$

$$= -kT \left[\frac{\partial}{\partial N} \left(\ln \frac{(aN)^N}{N!} \right) \right]_{p,T} + kT \quad (465)-2$$

となる。式(465)-2の第1項の対数部は、

$$\ln \frac{(aN)^N}{N!} = N \ln(aN) - N \ln N + N \quad (466)$$

と変形できるから、これを N で微分した

$$\left[\frac{\partial}{\partial N} \left(\ln \frac{(aN)^N}{N!} \right) \right]_{p,T} = \ln(aN) + \cancel{N} \frac{1}{\cancel{N}} - \ln N - \cancel{N} \frac{1}{\cancel{N}} + 1 \quad (467)-1$$

$$= \ln(aN) - \ln N + 1 \quad (467)-2$$

$$= \ln q - \ln N + 1 \quad (467)-3$$

を式(465)-2に代入すると、

$$\mu = -kT(\ln q - \ln N + 1) + kT \quad (468)-1$$

$$= -kT(\ln q - \ln N) \quad (468)-2$$

$$= -kT \ln \frac{q}{N} \quad (468)-3$$

となり、(ついに！)Helmholtz エネルギーによる定義にもとづいて導出した化学ポテンシャル(式(458))と同じものを Gibbs エネルギーによる定義にもとづいて得ることができる。

以上の展開から、分配関数との関連で化学ポテンシャルを扱う際には、(式(438)のどれを用いても構わないとはいうものの)Helmholtz エネルギーによる定義を用いる方が Gibbs エネルギーによる定義を用いるよりもシンプルであることがわかるであろう。分配関数を扱わない

¹ 完全に分離できるのは近似的な扱いであるが、ここでは運動自由度ごとの相互作用(カップリング)を考える必要はない。

熱力学では、相平衡や化学反応などを直接 Gibbs エネルギー(あるいは、 $(\partial G/\partial N)_{p,T}$ や $(\partial G/\partial n)_{p,T}$ で定義される化学ポテンシャル)で議論する方がわかりやすく、Helmholtz エネルギーの出番はほとんどないが、熱力学関数を分配関数に結びつけて議論する統計熱力学においては化学ポテンシャルをほとんどの成書が Helmholtz エネルギーによる定義に従って導入している理由が上記の例で理解できる(筆者は式(372)を Gibbs エネルギーによる定義(式(435))にもとづいて導出しているテキストに遭遇したことがない)。しかしながら、次に示すように、純粋物質(単一物質)の場合には Gibbs エネルギーの性質にもとづいて意外に容易に式(372)を導くことができる¹。

Gibbs エネルギー G は示量性の物理量であるから、同種物質の同数(N 個)分子からなる同一系を合体²させると2倍になる。式(434)からわかるように Gibbs エネルギーは N, p, T の関数であり、 N, p, T のうち T と p は示強性の変数であるから、同一系を合体させる際に T と p は一定のままである。したがって、

$$G(2N, p, T) = 2G(N, p, T) \quad (469)$$

が成り立つ(N が2倍になると G 自身も2倍になる)。つまり、 G が N に比例するから、

$$G(N, p, T) = NG(1, p, T) \equiv Nf(p, T) \quad (470)$$

と表すことができる。式(470)を式(435)に代入すると

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{p,T} = f(p, T) \quad (471)$$

となるから、

$$G(N, p, T) = \mu N \quad (472)$$

を得る(多成分系であれば $G = \sum_i \mu_i N_i$ となる)。つまり、純粋物質(単一物質)の場合には、

$$\mu = \frac{G(N, p, T)}{N} \quad (473)$$

により化学ポテンシャルを得ることができる³。なお、式(441)~(444)からわかるように、 N 以外の変数が示強性の変数であるのは G だけであるから、式(472)型の関係が成り立つのは G のみであり、 U, H, A については式(472)型の関係は成り立たない⁴。Gibbs エネルギーは式(456)

$$G = -kT \ln Q + NkT \quad (474)$$

で表されており、式(474)の $\ln Q$ に式(370)を代入すると、

$$G = -kT(N \ln q - N \ln N + N) + NkT \quad (475)-1$$

¹ 実は、こちらの方がはるかに容易でスマートな“裏ワザ”であるが、純粋物質(単一物質)のみに適用可能であることを忘れてはならない。

² 同一系の合体とは分子数(物質) N と体積 V の比 N/V を一定に保って N と V それぞれを2倍にすることである。

³ 微分しなくていいので超楽である。

⁴ 別の表現をすると、化学ポテンシャル μ が部分モル量となっているのは G だけである、といえる。

$$= -NkT(\ln q - \ln N) \quad (475)-2$$

$$= -NkT \ln \frac{q}{N} \quad (475)-3$$

となるので、式(473)に代入して

$$\mu = \frac{G}{N} = -kT \ln \frac{q}{N} \quad (476)$$

を得る((微分により苦労して到達した)式(468)-3と同じ結果になっている)。Helmholtz エネルギーは N, V, T の関数であり、同一系の合体の際に、(V が示量性の変数であるために) N 以外の変数を一定に保つことができないので(残念ながら式(473)のような)Gibbs エネルギーと同様の扱いはできない。

式(469)~(472)の展開を Helmholtz エネルギーに適用してみよう。Helmholtz エネルギーも示量性の物理量であるから、同一系を合体すると、

$$A(2N, 2V, T) = 2A(N, V, T) \quad (477)$$

が成り立つ。さらに、

$$A(N, V, T) = NA(1, V/N, T) = Nf(V/N, T) \quad (478)$$

と書くことができる。式(478)を式(438)の A に代入すると、

$$\mu = \left(\frac{\partial A}{\partial N} \right)_{V, T} = f(V/N, T) + N \left[\frac{\partial f(V/N, T)}{\partial N} \right]_{V, T} \quad (479)$$

つまり、 $\mu \neq f(V/N, T)$ であるから

$$A(N, V, T) \neq \mu N \quad (480)$$

となり、Gibbs エネルギーの場合の式(472)と同形の式が得られない。内部エネルギーとエンタルピーに適用しても(N 以外の変数に示量性の物理量が含まれているから)同様の結果になる。

なお、Helmholtz エネルギー A を分子分配関数で表すと、

$$A = -kT \ln Q = -kT(N \ln q - N \ln N + N) \quad (481)-1$$

$$= -NkT \left(\ln \frac{q}{N} + 1 \right) \quad (481)-2$$

$$= -NkT \ln \left(\frac{eq}{N} \right) \quad (481)-3$$

となり、式(481)を N で割った

$$\frac{A}{N} = -kT \left(\ln \frac{q}{N} + 1 \right) = -kT \ln \frac{q}{N} - kT = \mu - kT \quad (482)-2$$

からも、 $A \neq \mu N$ であることがわかる。

正準分配関数 Q および分子分配関数 q を用いた Helmholtz エネルギー A 、Gibbs エネルギー

G , 化学ポテンシャル μ の表現を表11にまとめる。表11から, Helmholtz エネルギーは正準集団分配関数でシンプルに表され, Gibbs エネルギーおよび化学ポテンシャルは分子分配関数表記がシンプルであることがわかる。

表11. Helmholtzエネルギー, Gibbsエネルギー, 化学ポテンシャルの分配関数表記(独立非局在系)

	正準集団分配関数表記	分子分配関数表記
Helmholtz エネルギー A	$-kT \ln Q$	$-NkT \ln \left(\frac{eq}{N} \right)$
Gibbs エネルギー G	$-kT \ln Q + pV$ ※1	$-NkT \ln \frac{q}{N}$ ※2
化学ポテンシャル μ	$-kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N} \right)_{V,T}$	$-kT \ln \frac{q}{N}$

※1 理想気体条件 $pV = NkT$ を適用すれば $-kT \ln Q + NkT$ 。

※2 理想気体条件の式。

付録6. 平衡定数と Helmholtz エネルギーの関係

物理化学あるいは熱力学のテキストには、平衡定数 K と標準反応 Gibbs エネルギー $\Delta_r G^\circ$ の関係を表す次式(式(366))が必ず記されている。

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K \quad (483)$$

しかし、平衡定数と標準反応 Helmholtz エネルギー $\Delta_r A^\circ$ の関係を記したテキストをほとんど見かけない¹。付録4で(気相反応の)平衡定数を分子分配関数で表し、付録5で分子分配関数と Helmholtz エネルギーの関係が明らかになったので、本付録では、(分子分配関数を介して)平衡定数と Helmholtz エネルギーの関係を考えよう。

最初に、標準状態を単位モル濃度 $c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ により規定する²標準平衡定数 K_c° について考える。 K_c° は次式(式(388))

$$K_c^\circ = \prod_i \left(\frac{q'_i}{N_A c^\circ} \right)^{\nu_i} \quad (484)$$

で表される。成分 i の Helmholtz エネルギー A_i と分子分配関数 q_i の関係は式(481)

$$A_i(N_i, V, T) = -N_i kT \ln \left(\frac{e q_i}{N_i} \right) \quad (485)$$

で表されるが、濃度の単位としてモル濃度 (mol dm^{-3}) を用いるから、次の関係

$$N_i = n_i N_A \quad (486)$$

により、分子数 N_i を物質量 n_i (単位 mol) で表現すると、式(485)は

$$A_i(n_i, V, T) = -n_i N_A kT \ln \left(\frac{e q_i}{n_i N_A} \right) = -n_i RT \ln \left(\frac{e q_i}{n_i N_A} \right) \quad (487)$$

となる。式(487)を分子分配関数を表す式に変形すると、

$$q_i = \frac{n_i N_A}{e} e^{-A_i(n_i, V, T)/n_i RT} \quad (488)$$

が得られる。ここで、成分 i のモル Helmholtz エネルギー

$$\bar{A}_i(V/n_i, T) \equiv \frac{A_i(n_i, V, T)}{n_i} \quad (489)$$

を定義し、単位体積あたりの分子分配関数 q'_i を得るために、式(488)を体積 V で割ると、

$$q'_i = \frac{q_i}{V} = \frac{n_i N_A}{eV} e^{-\bar{A}_i(V/n_i, T)/RT} \quad (490)$$

となる。 n_i/V は成分 i のモル濃度 c_i であるから、式(490)は

¹ 筆者の経験では、標準反応 Helmholtz エネルギーという用語をテキストで見た記憶がない。

² つまり、物質量の単位を mol とし、体積の単位を dm^3 とする。

$$q'_i = \frac{N_A c_i}{e} e^{-\bar{A}_i(1/c_i, T)/RT} \quad (491)$$

の形になる。モル Helmholtz エネルギー $\bar{A}_i(V/n_i, T)$ は次式で表されるから(式(492)の導出は本付録末尾に記す),

$$\bar{A}_i(1/c_i, T) = \bar{A}_i^\circ(1/c^\circ, T) + RT \ln \frac{c_i}{c^\circ} \quad (492)$$

式(492)を式(491)に代入して,

$$q'_i = \frac{N_A c_i}{e} \left[e^{-\bar{A}_i^\circ(1/c^\circ, T)/RT} \times e^{-\ln(c_i/c^\circ)} \right] \quad (493)-1$$

$$= \frac{N_A c_i}{e} \frac{c^\circ}{c_i} e^{-\bar{A}_i^\circ(1/c^\circ, T)/RT} \quad (493)-2$$

$$= \frac{N_A c^\circ}{e} e^{-\bar{A}_i^\circ(1/c^\circ, T)/RT} \quad (493)-3$$

を得る。式(493)を式(484)に代入すると,

$$K_c^\circ = \prod_i \left[\frac{1}{N_A c^\circ} \frac{N_A c^\circ}{e} e^{-\bar{A}_i^\circ(1/c^\circ, T)/RT} \right]^{v_i} \quad (494)-1$$

$$= \frac{1}{e^{\Delta v}} \exp \left(- \sum_i v_i \bar{A}_i^\circ(1/c^\circ, T)/RT \right) \quad (494)-2$$

となる。式(494)の自然対数をとると,

$$\ln K_c^\circ = -\Delta v - \frac{1}{RT} \sum_i v_i \bar{A}_i^\circ(1/c^\circ, T) \quad (495)$$

したがって,

$$RT \ln K_c^\circ = -(\Delta v)RT - \sum_i v_i \bar{A}_i^\circ(1/c^\circ, T) \quad (496)$$

が得られる。ここで, 単位モル濃度 c° で標準状態を規定した標準反応 Helmholtz エネルギー

$$\Delta_r A_c^\circ = \left(\frac{\partial A_c^\circ}{\partial \xi} \right)_{V, T} \equiv \sum_i v_i \bar{A}_i^\circ(1/c^\circ, T) \quad (497)$$

を定義すると¹, 式(496)より

¹ A_c° は標準状態を単位モル濃度 c° で規定した全系の標準 Helmholtz エネルギー ($A_c^\circ = \sum n_i \bar{A}_i^\circ(1/c^\circ, T)$)。

$$\Delta_r A_c^\circ + (\Delta \nu)RT = -RT \ln K_c^\circ \quad (498)$$

が得られる。

次に、標準平衡定数 K_p° について考える。標準状態を単位圧力 $p^\circ = 1 \text{ bar}$ により規定した標準平衡定数は式(399)

$$K_p^\circ = \prod_i \left(\frac{q_i' RT}{N_A p^\circ} \right)^{\nu_i} \quad (499)$$

である。単位体積あたりの分子分配関数の式(490)に、理想気体の式 $p_i V = n_i RT$ を適用すると、

$$q_i' = \frac{N_A p_i}{eRT} e^{-\bar{A}_i(RT/p_i, T)/RT} \quad (500)$$

となる。モル Helmholtz エネルギーは次式で表されるから(式(501)の導出は本付録末尾に記す)、

$$\bar{A}_i(RT/p_i, T) = \bar{A}_i^\circ(RT/p^\circ, T) + RT \ln \frac{p_i}{p^\circ} \quad (501)$$

式(501)を式(500)に代入して、

$$q_i' = \frac{N_A p_i}{eRT} \left[e^{-\bar{A}_i^\circ(RT/p^\circ, T)/RT} \times e^{-\ln(p_i/p^\circ)} \right] \quad (502)-1$$

$$= \frac{N_A p_i}{eRT} \frac{p^\circ}{p_i} e^{-\bar{A}_i^\circ(RT/p^\circ, T)/RT} \quad (502)-2$$

$$= \frac{N_A p^\circ}{eRT} e^{-\bar{A}_i^\circ(RT/p^\circ, T)/RT} \quad (502)-3$$

が得られ、式(502)を式(499)に代入すると、

$$K_p^\circ = \prod_i \left[\frac{RT}{N_A p^\circ} \frac{N_A p^\circ}{eRT} e^{-\bar{A}_i^\circ(RT/p^\circ, T)/RT} \right]^{\nu_i} \quad (503)-1$$

$$= \frac{1}{e^{\Delta \nu}} \exp \left(- \sum_i \nu_i \bar{A}_i^\circ(RT/p^\circ, T)/RT \right) \quad (503)-2$$

となる。式(503)の自然対数をとると、

$$\ln K_p^\circ = -\Delta \nu - \frac{1}{RT} \sum_i \nu_i \bar{A}_i^\circ(RT/p^\circ, T) \quad (504)$$

したがって、

$$RT \ln K_p^\circ = -(\Delta \nu)RT - \sum_i \nu_i \bar{A}_i^\circ(RT/p^\circ, T) \quad (505)$$

が得られる。ここで、単位圧力 p° で標準状態を規定した標準反応 Helmholtz エネルギー

$$\Delta_r A_p^\circ = \left(\frac{\partial A_p^\circ}{\partial \xi} \right)_{V,T} \equiv \sum_i \nu_i \bar{A}_i^\circ(RT/p^\circ, T) \quad (506)$$

を定義すると¹、式(505)より

$$\Delta_r A_p^\circ + (\Delta \nu)RT = -RT \ln K_p^\circ \quad (507)$$

が得られる。

分子分配関数を化学ポテンシャルで表した場合については式展開を省略するが、式(475)と式(481)の比較から、化学ポテンシャルを用いると、式(494)-2と式(503)-2の因子 $e^{\Delta \nu}$ がなくなり、あまりにも有名な $\Delta_r G_c^\circ = -RT \ln K_c^\circ$ および $\Delta_r G_p^\circ = -RT \ln K_p^\circ$ が得られる。

式(498)と式(507)は同じ形であるが、標準状態が異なるので、 $\Delta_r A_c^\circ$ と $\Delta_r A_p^\circ$ は同じ値ではない。したがって、当然、 K_p° と K_c° は同じ値ではない。なお、 $\Delta_r G_c^\circ = \Delta_r A_c^\circ + (\Delta \nu)RT$ であるから、式(498)の K_c° の値は $\Delta_r G_c^\circ = -RT \ln K_c^\circ$ の K_c° と同じ値である。同様に、 $\Delta_r G_p^\circ = \Delta_r A_p^\circ + (\Delta \nu)RT$ であるから、式(507)の K_p° の値は $\Delta_r G_p^\circ = -RT \ln K_p^\circ$ の K_p° と同じ値である。したがって、定温定容条件では Helmholtz エネルギーを使い、定温定圧条件では Gibbs エネルギーを使うという区別は必要なく、いずれの反応条件でも、 $\Delta_r G_c^\circ = \Delta_r A_c^\circ + (\Delta \nu)RT = -RT \ln K_c^\circ$ および $\Delta_r G_p^\circ = \Delta_r A_p^\circ + (\Delta \nu)RT = -RT \ln K_p^\circ$ が成り立つ²。ただし、平衡定数の値は同じでも、化学反応式の始原系と生成系の分子数が同じでなければ ($\Delta \nu \neq 0$)、反応条件(定温定容あるいは定温定圧)に依存して、平衡状態での反応進行度 ξ_e 、各成分の物質質量 n_i^e 、分圧 p_i^e 、モル分率 x_i^e が異なる点に注意する必要がある³。本節の議論において標準モル Helmholtz エネルギー $\bar{A}_i^\circ(1/c^\circ, T)$ および $\bar{A}_i^\circ(RT/p^\circ, T)$ が化学ポテンシャルと同様の役割を果たしているように見えるが、標準モル Helmholtz エネルギーは化学ポテンシャルではない(付録5)。

式(492)と式(501)の導出を行う。注目する成分の Helmholtz エネルギーの全微分は

$$dA(n, V, T) = -S(n, V, T)dT - p(n, V, T)dV \quad (508)$$

である(成分の名称 i は省略する)。全体を物質質量 n で割ると、

$$d\bar{A}(V/n, T) = -\bar{S}(V/n, T)dT - p d(V/n) \quad (509)$$

となり、モル体積 V/n を v で表すと、

$$d\bar{A}(v, T) = -\bar{S}(v, T)dT - p dv \quad (510)$$

¹ A_p° は標準状態を単位圧力度 p° で規定した全系の標準 Helmholtz エネルギー ($A_p^\circ = \sum n_i \bar{A}_i^\circ(RT/p^\circ, T)$)。

² 理想気体の場合、 K_c° も K_p° も温度だけの関数であるから、温度が同じである限り、定温定容条件でも定温定圧条件でも、 K_c° 同士、 K_p° 同士は同じ値になる。

³ 詳細については文献7の付録5および付録6を参照。

が得られる。定温条件($dT=0$)での

$$d\bar{A}(v,T) = -pdv = -\frac{RT}{v}dv = -RTd\ln v \quad (511)$$

を, $v=v^\circ$ から v まで積分して

$$\bar{A}(v,T) = \bar{A}^\circ(v^\circ,T) - RT\ln\frac{v}{v^\circ} \quad (512)$$

を得る。モル体積 v とモル濃度 c の関係 $v=1/c$ を用いると,

$$\bar{A}(1/c,T) = \bar{A}^\circ(1/c^\circ,T) + RT\ln\frac{c}{c^\circ} \quad (513)$$

となり, 式(492)が得られる。また, モル体積 v は圧力(注目成分の分圧) p により $v=RT/p$ と表されるから, 式(512)に適用すると,

$$\bar{A}(RT/p,T) = \bar{A}^\circ(RT/p^\circ,T) + RT\ln\frac{p}{p^\circ} \quad (514)$$

となり, 式(501)が得られる。

付録7. 微視状態総数 Ω と最確配置の熱力学縮重度 W_m の関係¹

§1の式(14)で、微視状態総数 Ω を最確配置に含まれる微視状態の数(=熱力学的縮重度) W_m で置き換える近似を記したが、膨大な数の項の和を1つの項だけで置き換えるのは、あまりにも大胆であり、にわかには信じがたいのではないだろうか。また、全分子数(全複製数)の増加にともなって W_m/Ω が小さくなるにもかかわらず、 $\ln W_m/\ln \Omega$ が1に近づく(つまり、 $\ln W_m \approx \ln \Omega$ となる)ことも、直感ではわかりにくい。そこで、本節では、微視状態総数 Ω と最確配置の熱力学縮重度(重み) W_m の大きさが全分子数 N とともにどのように変化するか、具体的に計算してみよう。1分子のエネルギー準位構造が、図18に示すように等間隔で無縮重であるとし²、Boltzmann 因子の大きさを $e^{-\varepsilon/kT} = 0.1$ とする³(つまり、系の温度が $T = \varepsilon/(2.303k)$ である)。このとき、分子分配関数 q は

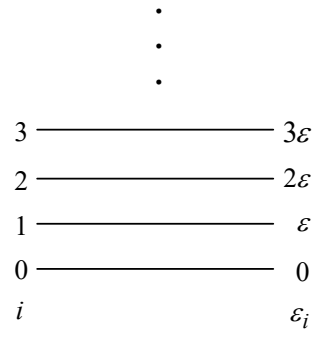


図18. エネルギー準位図

$$q = 1 + e^{-\varepsilon/kT} + e^{-2\varepsilon/kT} + \dots = \frac{1}{1 - e^{-\varepsilon/kT}} = \frac{1}{0.9} = 1.111\dots \quad (515)$$

である。

• case (i)

まず、最低準位 $i=0$ の占有数 n_0 が100個である場合を考えよう。最確配置での準位 $i=1$ と2の分子数は、それぞれ $n_1 = 10, n_2 = 1$ となるから、全分子数は $N = 111$ であり、全エネルギーは $E = (10 \times \varepsilon) + (1 \times 2\varepsilon) = 12\varepsilon$ である。したがって、分子1個あたりの平均エネルギーは $\langle \varepsilon \rangle = E/N = 12\varepsilon/111 = 0.11\varepsilon$ である。111個の分子に図18の準位系を使って12量子を配分するから、微視状態総数 Ω_1 は⁴

$$\Omega_1 = \frac{(N+m-1)!}{m!(N-1)!} = \frac{(111+12-1)!}{12!(111-1)!} = \frac{122!}{(12!)(110!)} \quad (516)-1$$

$$= \frac{9.88 \times 10^{202}}{(4.79 \times 10^8)(1.59 \times 10^{178})} = 1.30 \times 10^{16} \quad (516)-1$$

となる。また、最確配置の熱力学的縮重度 W_1 は

$$W_1 = \frac{N!}{\prod_i n_i!} = \frac{111!}{(100!)(10!)(1!)} = \frac{1.76 \times 10^{180}}{(9.33 \times 10^{157})(3.63 \times 10^6)(1)} = 5.20 \times 10^{15} \quad (517)$$

となるから、

¹ 本節の解説は、文献3, pp 56~60および pp 77~80を参考にしている。

² かなりシンプルに感じられるが、議論の厳密さが失われるわけではない。

³ Boltzmann 因子の大きさは完全に任意であり、0.1である必然性はない(ここでは、適当な数値として0.1に設定しただけである)。

⁴ 等間隔(ε)のエネルギー準位構造をもつ分子 N 個にエネルギー $E = m\varepsilon$ (m 個のエネルギー量子)を分配する方法の総数(微視状態総数)は、 $\Omega = (N+m-1)!/m!(N-1)!$ である。身近な例で表現すると、同じもの m 個を N 人に配る方法の数である。

$$\frac{W_1}{\Omega_1} = \frac{5.20 \times 10^{15}}{1.30 \times 10^{16}} = 0.40 \quad (518)$$

である。

• case (ii)

次に, $n_0 = 1000$ の場合を考える。最確配置では, $n_1 = 100, n_2 = 10, n_3 = 1$ であるから, $N = 1111$ および $E = (100 \times \varepsilon) + (10 \times 2\varepsilon) + (1 \times 3\varepsilon) = 123\varepsilon$ となる。分子1個あたりの平均エネルギーは $\langle \varepsilon \rangle = E/N = 123\varepsilon/1111 = 0.11\varepsilon$ であり, case (i) と同じである¹。微視状態総数 Ω_2 は

$$\Omega_2 = \frac{(N+m-1)!}{m!(N-1)!} = \frac{(1111+123-1)!}{123!(1111-1)!} = \frac{1233!}{(123!)(1110!)} \quad (519)-1$$

$$= \frac{4.14 \times 10^{3277}}{(1.21 \times 10^{205})(1.46 \times 10^{2900})} = 2.34 \times 10^{172} \quad (519)-2$$

であり, 最確配置の熱力学的縮重度 W_2 は

$$W_2 = \frac{N!}{\prod_i n_i!} = \frac{1111!}{(1000!)(100!)(10!)(1!)} \quad (520)-1$$

$$= \frac{1.62 \times 10^{2903}}{(4.02 \times 10^{2567})(9.33 \times 10^{157})(3.63 \times 10^6)(1)} = 1.19 \times 10^{171} \quad (520)-2$$

となるから,

$$\frac{W_2}{\Omega_2} = \frac{1.19 \times 10^{171}}{2.34 \times 10^{172}} = 5.1 \times 10^{-2} \quad (521)$$

が得られる。

• case (iii)

最後に, $n_0 = 10000$ とすると, 最確配置では, $n_1 = 1000, n_2 = 100, n_3 = 10, n_4 = 1$ であるから, $N = 11111, E = (1000 \times \varepsilon) + (100 \times 2\varepsilon) + (10 \times 3\varepsilon) + (1 \times 4\varepsilon) = 1234\varepsilon$ である。微視状態総数 Ω_3 と最確配置の熱力学的縮重度 W_3 は, それぞれ,

$$\Omega_3 = \frac{(N+m-1)!}{m!(N-1)!} = \frac{(11111+1234-1)!}{1234!(11111-1)!} = \frac{12344!}{(1234!)(11110!)} \quad (522)-1$$

$$= \frac{2.79 \times 10^{45146}}{(5.11 \times 10^{3280})(1.97 \times 10^{40125})} = 2.77 \times 10^{1740} \quad (522)-2$$

および

¹ 後述の case (iii) でも $\langle \varepsilon \rangle \approx 0.11\varepsilon$ であるから, 3つの case の温度は同じである。

$$W_3 = \frac{N!}{\prod_i n_i!} = \frac{11111!}{(10000!)(1000!)(100!)(10!)(1!)} \quad (523)-1$$

$$= \frac{2.18 \times 10^{40129}}{(2.85 \times 10^{35659})(4.02 \times 10^{2567})(9.33 \times 10^{157})(3.63 \times 10^6)(1)} = 5.62 \times 10^{1737} \quad (523)-2$$

であるから,

$$\frac{W_3}{\Omega_3} = \frac{5.62 \times 10^{1737}}{2.77 \times 10^{1740}} = 2.0 \times 10^{-7} \quad (524)$$

となる。式(518), (521), (524)からわかるように, 全分子数の増加にともなって, 全微視状態数 Ω に占める最確配置の微視状態数 W_m の割合は急激に減少する。したがって, $\Omega \approx W_m$ と近似することはできないから, 式(14)は成り立たない(しかし, それでは困る)。ところが, 付録2に示すように, 熱力学関数はすべて, Ω 自身ではなく $\ln \Omega$ で表されるから, $\Omega \approx W_m$ が成り立たなくても $\ln \Omega \approx \ln W_m$ が成り立てばよい。そこで, $\ln W_m / \ln \Omega$ を計算すると,

$$\text{case(i)} \quad N = 111 \quad \frac{\ln W_1}{\ln \Omega_1} = \frac{36.2}{37.1} = 0.976 \quad (525)$$

$$\text{case(ii)} \quad N = 1111 \quad \frac{\ln W_2}{\ln \Omega_2} = \frac{394}{397} = 0.992 \quad (526)$$

$$\text{case(iii)} \quad N = 11111 \quad \frac{\ln W_3}{\ln \Omega_3} = \frac{4002}{4008} = 0.999 \quad (527)$$

となり, 総分子数が増大するにつれて, 最確配置に含まれる微視状態数の対数 $\ln W_m$ は, 全微視状態数の対数 $\ln \Omega$ に近づき, (Avogadro 定数に比べてはるかに少ない)11111個という全分子数の場合でも, $\ln W_m$ は $\ln \Omega$ の99.9%に相当する大きさになることから, きわめて高い精度で $\ln \Omega \approx \ln W_m$ が成り立つのである¹。

微視状態総数 Ω の計算式の導出を以下に記す。具体的に, 総数4個の分子の全エネルギーが 5ε になるように², 分子をエネルギー準位に配置する方法は複数あるが, そのうちの1つを下図で表すことができる。

$$\begin{array}{cccc} | & \circ & \circ & | \\ | & \circ & \circ & | \\ | & \circ & \circ & | \\ | & \circ & & | \\ \hline 1 & 2 & 3 & 4 \end{array} \quad (528)$$

| | で表される1つの区画が1個の分子に対応しており, 区画の下の番号は分子に付けた番号である。また, 区画の中の○はエネルギー量子(ε にあたるエネルギー)である。したがって, 上図は分子1が準位 $i = 2$ (エネルギー 2ε), 分子2が準位 $i = 0$ (エネルギー 0), 分子3が準位 $i = 3$ (エネルギー 3ε), 分子4が準位 $i = 1$ (エネルギー ε)に配置している様子を示している。両端の枠線は常に固定されており, 取り除いても同じ様子を表すことができるから,

¹ 本節の議論を, 全エネルギー E を固定して, 全分子数 N だけを増加させて行うのは正しくない。 E を固定して N を増加させると分子1個あたりの平均エネルギー $\langle \varepsilon \rangle = E/N$ が減少することになるが, これは, 系の温度を低下させることにあたるから, 系の状態を変えてしまうことになる。

² 表現を変えると, エネルギー 5ε を4個の分子に振り分ける, という意味である。

$$\underbrace{\circ\circ}_1 | \underbrace{\quad}_2 | \underbrace{\circ\circ\circ}_3 | \underbrace{\circ}_4 \quad (529)$$

と表してもよい。仕切り線「|」とエネルギー量子「○」の並び順を変えた図は別の配置に対応し、「|」と「○」の総数は9であるから、並び替えの総数は9!である。しかし、1つの図の中の5個の「○」同士を入れ替えた5!つの配置と3本の「|」同士を入れ替えた3!つの配置は区別ができないので、全体として区別できる配置の数は

$$\frac{9!}{5!3!} \quad (530)$$

になる。

以上の、区別できる全配置数のカウント方法を一般化すると、分子の総数が N 個の場合、仕切り線「|」は $N-1$ 本あり、全エネルギーが $E = m\varepsilon$ (m 個のエネルギー量子)であれば「○」が m 個あるから、配置の総数(微視状態総数)は

$$\Omega = \frac{(N+m-1)!}{m!(N-1)!} \quad (531)$$

により表される¹。

¹ (余談) Ω を与える式は、 N 重縮重振動の振動準位 m の縮重度 Ω を与える式と同じである。 Ω を考える際の分子は、エネルギーを ε 単位でもつことができる同じ分子であるから、振動子に置き換えれば、分子の総数 N が振動の縮重度に対応する。また、 N 個の分子の全エネルギー $m\varepsilon$ は、縮重振動に置き換えれば、振動準位 m のエネルギーに対応する。

付録8. 小正準集団, 正準集団, 大正準集団の束縛条件と分配関数

§1で正準集団の束縛条件について, 式(16)と式(17)よりも式(25)と式(27)の方が理解しやすいと述べたが, 本付録では正準集団だけでなく, 小正準集団, 正準集団, 大正準集団の相違を束縛条件の相違にもとづいてまとめ, それぞれの集団の分布式と分配関数を導出する。
Boltzmann の式

$$S = k \ln \Omega \quad (532)$$

によれば, エントロピー S は微視状態の総数 Ω で決まるが, 孤立系では, 平衡状態でエントロピーが最大になるから, 与えられた(束縛)条件で平衡状態のとき Ω が最大値をとる。したがって, 各集団の取扱いの中で現れる孤立系に含まれる微視状態総数(式(532)により言い換えれば, エントロピー)を最大にする分布式が得られれば, 注目している系1つあたりの熱力学量を集団平均により計算することができる。

付録8-1. 正準集団

(順番が意外に感じられるかもしれないが)正準集団の取扱いから始めよう。1つの正準集団の構造を図19に示す。正準集団は構成要素(系¹⁾の (N, V, E) がすべて同じ集団であり, 1つの集団内の \tilde{M} 個の構成要素は, 注目している N 粒子系の複製である。定式化にあたって, 文字の意味を整理しておく²。

- N : 要素1つに含まれる粒子の数(= N 粒子系)
 - V : 要素1つの体積
 - T : 要素の温度
 - E_i : 要素1つのエネルギー(i はエネルギー E_i の状態を指す³)
 - M_i : エネルギー E_i をもつ要素の数(=状態 i にある要素の数)
 - \tilde{M} : 1つの集団内の要素の総数(系の複製総数)
 - \tilde{E} : 1つの集団の全エネルギー(要素 \tilde{M} 個の総エネルギー)
- } すべての要素で同じ

ある正準集団と別の正準集団の違いは, エネルギー状態への要素の配置の仕方 $\{M_i\}$ の相違(=巨視状態の相違)である。正準集団の構成要素はそれぞれ異なるエネルギーをもつが⁴, どの正準集団内の要素の総エネルギー \tilde{E} も同じ値に固定されているので, 正準集団それぞれは孤立系である⁵。孤立系に含まれる微視状態⁶はすべて同じ確率をもつから, Ω の代用($\ln \Omega \approx \ln W$)となる最大の出現確率をもつ正準集団を見出すには, 最大の微視状態数 W をもつ正準集団(巨視状態)の配置(最確配置)の見出せばよい。以下ではそのプロセスを示す。

¹ 興味があるのは系1つあたりの熱力学量である。「要素」「系」「メンバー」など, いろいろな表現があるが, 本付録では主に「要素」を用いる。

² 本文(特に, §3や付録2)では, 1分子系と N 分子系を区別するために, N 分子系の Ω, W, p_i にチルダ記号「 $\tilde{\quad}$ 」を付けたが, 本付録では, これらの文字にチルダ記号を付けなくても混乱は生じないので, チルダ記号なしで表記する。

³ i は状態に付けた番号である。

⁴ 完全にすべて異なるわけではなく, 同じエネルギーをもつ要素もある。

⁵ 正準集団同士はエネルギーをやりとりしない。

⁶ 図19は1つの巨視状態を表しており, M_i を変えないで, 要素を入れ替えたものが微視状態である。

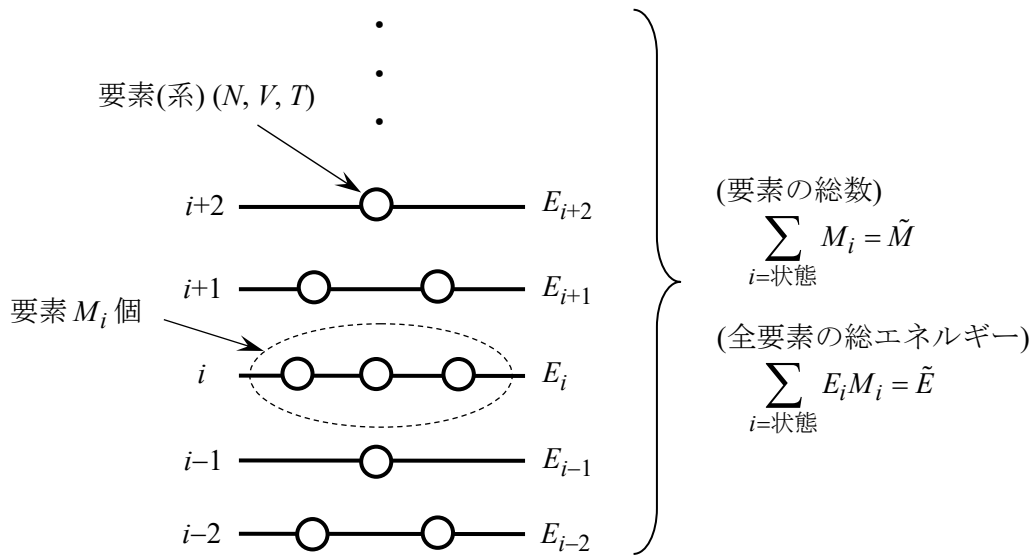


図19. 正準集団の構造と束縛条件

微視状態数 W は次式で表される¹。

$$W_C = \frac{\tilde{M}!}{\prod_{i=状態} M_i!} \quad (533)$$

ここでは、正準集団の取扱いを進めるので、canonical(正準)の頭文字の添字 C を W に付ける。なお、式(30)の引数 i は準位の番号であるが、式(533)の i は状態の番号である。Stirling の公式を用いて $\ln W_C$ を変形すると、

$$\ln W_C = \tilde{M} \ln \tilde{M} - \tilde{M} - \sum_i M_i \ln M_i + \cancel{\sum_i M_i} \quad (534)-1$$

$$= \tilde{M} \ln \tilde{M} - \sum_i M_i \ln M_i \quad (534)-2$$

となるが、束縛条件を個数 M_i ではなく確率 p_i で表す方針なので、

$$p_i = \frac{M_i}{\tilde{M}} \quad (535)$$

を適用すると

$$\ln W_C = \tilde{M} \ln \tilde{M} - \tilde{M} \sum_i p_i \ln(\tilde{M} p_i) \quad (536)-1$$

$$= \tilde{M} \ln \tilde{M} - \tilde{M} \sum_i p_i (\ln \tilde{M} + \ln p_i) \quad (536)-2$$

¹ エネルギー準位およびその縮重度は導入せず、状態1つ1つに番号を付けて考える。

$$= \tilde{M} \ln \tilde{M} - \tilde{M} \ln \tilde{M} \sum_i p_i - \tilde{M} \sum_i p_i \ln p_i \quad (536-3)$$

$$= \tilde{M} \ln \tilde{M} - \tilde{M} \ln \tilde{M} - \tilde{M} \sum_i p_i \ln p_i \quad (536-4)$$

$$= -\tilde{M} \sum_i p_i \ln p_i \quad (536-5)$$

が得られる。 $\ln W_C$ は \tilde{M} 個の要素全体の量であるから、要素1つあたりの量は

$$f \equiv \frac{\ln W_C}{\tilde{M}} = -\sum_i p_i \ln p_i \quad (537)$$

である。 M_i と \tilde{M} の間には

$$\sum_i M_i = \tilde{M} \quad (538)$$

の関係があるが、式(538)に式(535)を適用(代入)すると、

$$\sum_i p_i = 1 \quad (539)$$

が得られ、これを

$$g = \left(\sum_i p_i \right) - 1 = 0 \quad (540)$$

と書いて、1つの束縛条件とする。

また、1つの正準集団のエネルギー(要素 \tilde{M} 個の総エネルギー) \tilde{E} は次式で表され、

$$\sum_i E_i M_i = \tilde{E} \quad (541)$$

式(541)に式(535)を適用すると、

$$\sum_i E_i p_i = \frac{\tilde{E}}{\tilde{M}} \quad (542)$$

となるが、式(542)の右辺は、要素1つあたりの平均エネルギーであるから、これを $\langle E \rangle$ で表し、

$$h = \left(\sum_i E_i p_i \right) - \langle E \rangle = 0 \quad (543)$$

と書き、2つめの束縛条件とする。以上より、最確配置の $\{p_i\}$ を得るには、

$$f = -\sum_i p_i \ln p_i \quad (544)$$

を、2つの束縛条件

$$g = \left(\sum_i p_i \right) - 1 = 0 \quad (545)$$

$$h = \left(\sum_i E_i p_i \right) - \langle E \rangle = 0 \quad (546)$$

のもとで最大にする極値問題を解けばよい。条件付き極値問題を解く常套手段は Lagrange の未定乗数法である。束縛条件が2つあるので、未定乗数を2つ(α, β)用いて

$$F = f + \alpha g - \beta h \quad (547)$$

を作り、 F の全微分が0となる式

$$dF = df + \alpha dg - \beta dh = 0 \quad (548)$$

から得られる p_i に関する方程式を解けばよい。 f, g, h それぞれの全微分は

$$df = - \sum_i \left(\ln p_i + p_i \frac{1}{p_i} \right) dp_i = - \sum_i (\ln p_i + 1) dp_i \quad (549)$$

$$dg = \sum_i dp_i = 0 \quad (550)$$

$$dh = \sum_i E_i dp_i = 0 \quad (551)$$

であり、式(549), (550), (552)を式(548)に代入した

$$dF = - \sum_i (\ln p_i + 1) dp_i + \alpha \sum_i dp_i - \beta \sum_i E_i dp_i = 0 \quad (552)$$

より

$$dF = - \sum_i (\ln p_i - \alpha' + \beta E_i) dp_i = 0 \quad (\alpha' \equiv \alpha - 1) \quad (553)$$

が得られ、すべての i について成り立つ

$$\ln p_i - \alpha' + \beta E_i = 0 \quad (554)$$

を変形して、

$$p_i = e^{\alpha'} e^{-\beta E_i} \quad (555)$$

を得る。式(539)と式(555)より、

$$1 = e^{\alpha'} \sum_i e^{-\beta E_i} \quad (556)$$

が成り立つから、式(556)を変形した

$$e^{\alpha'} = \frac{1}{\sum_i e^{-\beta E_i}} \quad (557)$$

を式(555)に代入すれば, Boltzmann 分布式

$$p_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{\sum_{i=\text{状態}} e^{-\beta E_i}} \quad (558)$$

が得られる。正準集団分配関数は式(558)の分母, つまり,

$$Q = \sum_{i=\text{状態}} e^{-\beta E_i} \quad (559)$$

である。

未定乗数 β を決定するには, §5で示したように, 熱力学のエントロピーの式を用いる。最確配置での \tilde{M} 個の要素全体のエントロピーは

$$S = k \ln W_C \quad (560)$$

であるが, これに式(536)を代入すると,

$$S = -\tilde{M}k \sum_i p_i \ln p_i \quad (561)$$

となる。式(561)に式(558), (559)を代入すると,

$$S = -\tilde{M}k \sum_i p_i (-\beta E_i - \ln Q) \quad (562)-1$$

$$= \tilde{M}k \beta \langle E \rangle + \tilde{M}k \ln Q \quad (562)-2$$

が得られる(式(539)と式(543)を利用した)。式(562)の両辺を \tilde{M} で割れば, 要素1つあたりの平均エントロピー

$$\langle S \rangle = k \beta \langle E \rangle + k \ln Q \quad (563)$$

が得られる。熱力学の式

$$dU = TdS - pdV + \mu dN \quad (564)$$

の U は $\langle E \rangle$ に, S は $\langle S \rangle$ に対応するから, 式(564)は

$$d\langle S \rangle = \frac{1}{T} \langle E \rangle + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN \quad (565)$$

と書き換えられる。式(563)からは

$$\frac{\partial \langle S \rangle}{\partial \langle E \rangle} = k \beta \quad (566)$$

が、式(565)からは

$$\frac{\partial \langle S \rangle}{\partial \langle E \rangle} = \frac{1}{T} \quad (567)$$

が得られるから、式(566)と式(567)より、

$$k\beta = \frac{1}{T} \quad (568)$$

つまり、

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad (569)$$

が得られる。以上より、正準集団の取扱いによる分布式(Boltzmann 分布式)は

$$p_i = \frac{e^{-E_i/kT}}{\sum_{i=\text{状態}} e^{-E_i/kT}} \quad (570)$$

で与えられ、正準集団分配関数は

$$Q(N, V, T) = \sum_{i=\text{状態}} e^{-E_i/kT} \quad (571)$$

となる¹。 p_i を「1個の粒子がエネルギー E_i をもつ確率」とか「1個の粒子が状態 i にある確率」と表現し、式(571)を分子分配関数(q)と呼ぶことが多いが、上述の議論からわかるように、一般的には、 p_i は「 N 個の粒子からなる系(N 粒子系)1つがエネルギー E_i をもつ確率」であり、 $N = 1$ の場合に p_i が「1個の粒子がエネルギー E_i をもつ確率」になり、式(571)が分子分配関数と呼ばれる²。したがって、分子分配関数は正準集団分配関数である。

未定乗数 β を得る別法を示す。正準集団の要素は (N, V, T) で規定されており、式(563)の $\langle E \rangle$ および Q は (N, V, T) の関数であるから、 $\langle S \rangle$ も (N, V, T) の関数である。熱力学関数のうち (N, V, T) を自然な変数としてもつものは、

$$dA = -SdT - pdV + \mu dN \quad (572)$$

からわかるように、Helmholtz エネルギー A であり、

$$\langle A \rangle = \langle E \rangle - T \langle S \rangle \quad (573)$$

¹ 和は集団の各要素について制限のないエネルギー状態(i)についてとる。

² 分子分配関数の導出では、要素の総数 \bar{M} を N と記すことが多い。また、分子分配関数の場合、1分子系であるから、本付録で定義した N の値は1である($N = 1$ を1粒子状態近似と呼ぶ)。

より

$$\langle S \rangle = \frac{1}{T} \langle E \rangle + \frac{1}{T} \langle A \rangle \quad (574)$$

が成り立つ。式(563)と式(574)は同じ $\langle S \rangle$ を表しているから、式(563)と式(574)の右辺第1項から

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad (575)$$

となり、式(575)を式(563)に代入すれば、

$$\langle S \rangle = \frac{\langle E \rangle}{T} + k \ln Q \quad (576)$$

が得られる。

また、式(563)と式(574)の右辺第2項から(あるいは、式(573)と式(576)から)、

$$\langle A \rangle = -kT \ln Q \quad (577)$$

が得られる。 $\langle A \rangle$ は N 粒子系1つあたりの平均 Helmholtz エネルギーであるから、熱力学で、通常、 A と書かれるものである ($N = \text{Avogadro 定数}$ であれば、 A の単位は J mol^{-1} となる)。分配関数 Q から A が得られれば、式(572)から、

$$p = -(\partial A / \partial V)_{T,N} \quad (578)$$

$$\mu = (\partial A / \partial N)_{V,T} \quad (579)$$

により p, μ が得られ¹、その他の熱力学関数 $E(U) = A + TS, H = E + pV, G = H - TS = \mu N$ も付録2に示したように順次得ることができる。なお、 N, V, T は系を規定する独立変数であるから熱力学関数の関係から決定する必要はない。

付録8-2. 大正準集団

次に、大正準集団の取扱いについて考えよう。大正準集団では、構成要素(系)のエネルギーが要素ごとに異なってもよい点は正準集団の取扱いと同じであるが、正準集団では固定値であった要素1つに含まれる粒子数 N も固定値ではなくなる²。したがって、1つの要素の状態はエネルギーだけでは指定できず、粒子数 N も同時に指定する必要がある。具体的な例を見てみよう。図20(左)は1つの大正準集団の構造を描いたものであり、いろいろな粒子数 N をもつ要素がエネルギー図に書き込まれている。1つの要素を指定するパラメータが2つ (N と i) あるから、微視状態³の数を一気に計算するのは難しい。そこで、同じ粒子数 N をもつ要素ごとに分けてエネルギー図を作成したのが図20(右)である。§2で示したように、 N 粒子系のエネルギー構造は N に依存するので、 N ごとにエネルギー図は異なる。

図20にもとづいて大正準集団の取扱いに関する定式化を進める前に、使用する文字をまとめておく。

¹ $S = -(\partial A / \partial T)_{V,N}$ も成り立つ。また、Gibbs-Helmholtz の式 $E = -[\partial(A/T) / \partial T]_{V,N}$ なども使える。

² 系を複製する装置の調子が悪く、複製のたびに分子数が変わってしまうが、 \bar{M} 個複製するごとに分子数をカウントすると、その平均値は(なんとか)一定値 \bar{N} / \bar{M} に維持できているという状況である。

³ 図20(左)は1つの巨視状態を表しており、同じ N をもつ要素同士を入れ替えたものが微視状態である。

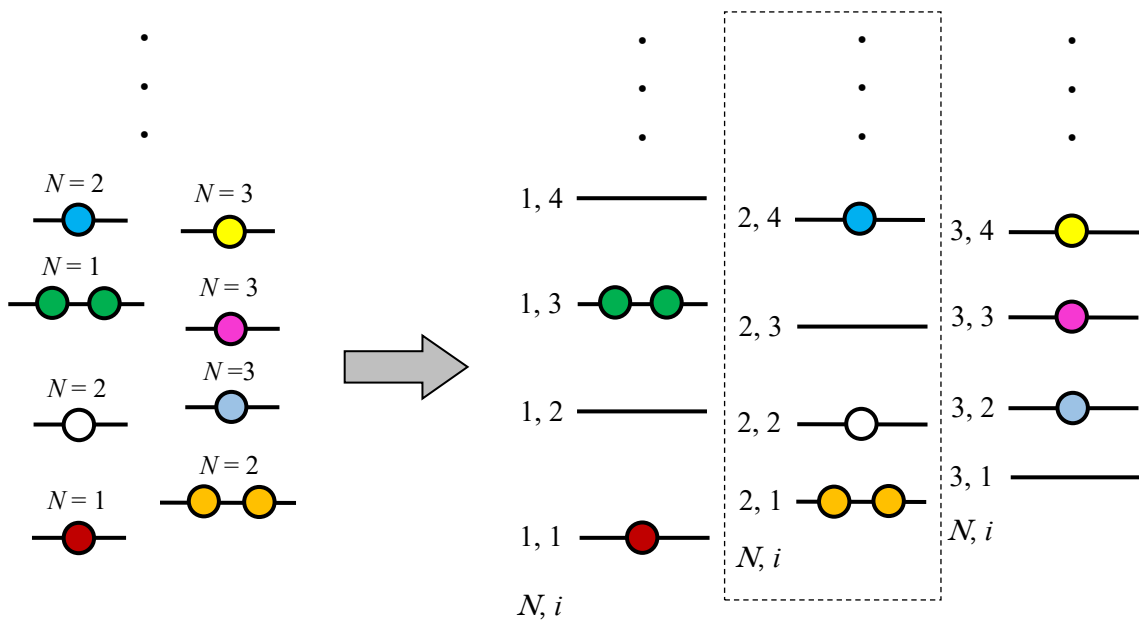


図20. 大正準集団の要素の分類

- N : 要素1つに含まれる粒子の数(= N 粒子系)
 - V : 要素1つの体積
 - μ : 粒子1個あたりの化学ポテンシャル¹
 - T : 要素の温度
 - E_i : 要素1つのエネルギー(i はエネルギー E_i の状態を指す²)
 - M_{Ni} : 粒子数が N でエネルギー E_i をもつ要素の数(=状態 N, i の要素の数)³
 - \tilde{M} : 1つの集団内の要素(系)の総数(系)
 - \tilde{E} : 1つの集団の全エネルギー(要素 \tilde{M} 個の総エネルギー)
 - \tilde{N} : 1つの集団内の粒子の総数
- } すべての要素で同じ

これらの文字の物理的な意味を把握しやすいように、図20(右)の破線で囲った領域にあたる同じ粒子数 N をもつ要素のエネルギー図について一般的な構造を描いたものが図21である。ある大正準集団と別の大正準集団の違いは、要素の配置の仕方 $\{M_{Ni}\}$ の相違(=巨視状態の相違)である。大正準集団の構成要素はそれぞれ異なる (N, i) をもつが⁴、どの大正準集団も全要素の総エネルギー \tilde{E} が同じ値に固定されているので、大正準集団それぞれは孤立系である⁵。孤立

¹ 化学ポテンシャルがなぜ必要になるのか唐突に感じられるかもしれないが、粒子の個数の変化にともなう系のエネルギーの変化を考慮するから必要になる。また、化学ポテンシャルは示強変数であり、粒子の個数には依存しないので、 μ を系(要素)の化学ポテンシャルと表現しているテキストも多い。

² i は状態に付けた番号である。 N 分子系のエネルギー構造は N に依存する(i が同じでも N が異なれば E_i は異なる)から、厳密には、 E_i が N に依存することを明示する意味で $E_i(N)$ と記すのがよい。

³ M_{Ni} は、文字 M に1文字の添字 Ni が付いているのではなく、2文字の添字 N と i が付いているので、正確には $M_{N,i}$ と書くべきであるが、式が煩雑になるので、添字にコンマを入れず M_{Ni} と書く。

⁴ 完全にすべて異なるわけではなく、同じ N と i をもつ要素もある。

⁵ 大正準集団同士はエネルギーをやりとりしない。

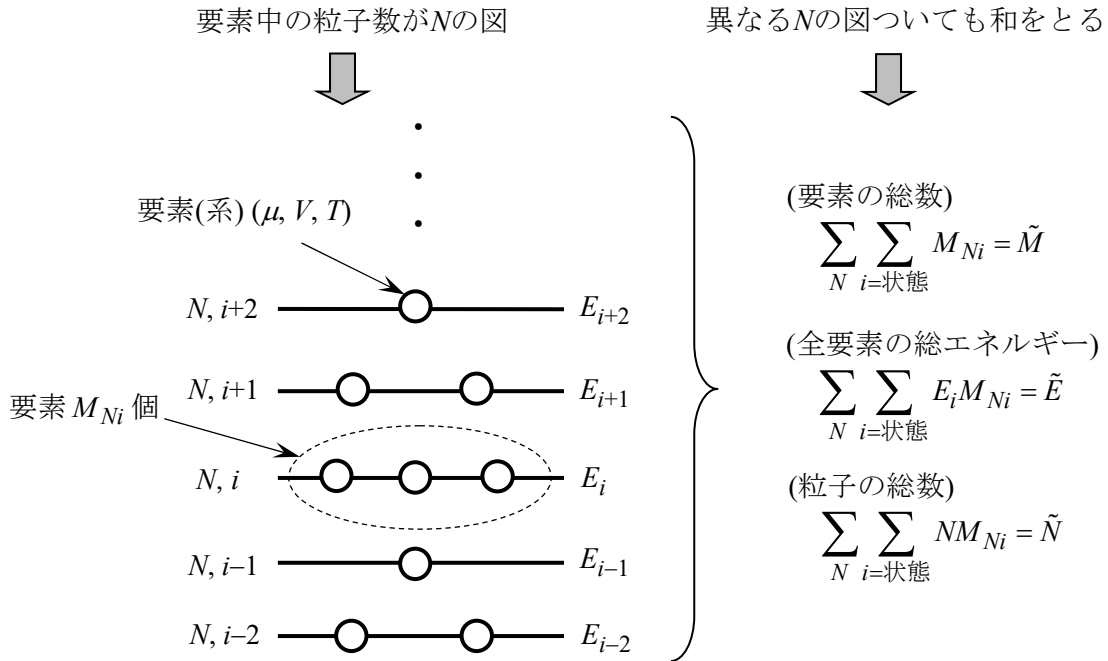


図21. 大正準集団の構造と束縛条件

系に含まれる微視状態はすべて同じ確率をもつから¹, Ω の代用 ($\ln \Omega \approx \ln W$) となる最大の出現確率をもつ大正準集団を見出すには, 最大の微視状態数 W をもつ大正準集団(巨視状態)の配置(最確配置)の見出せばよい².

以上で準備が整ったので, 1つの大正準集団に含まれる微視状態数 W_G を計算しよう。ここでは, 大正準集団の取扱いを進めているので, grand canonical(大正準)の頭文字の添字 G を W に付ける³。図20(左または右)の1つの大正準集団内の全要素数 \tilde{M} は, M_{Ni} を N と i について総和した数であるから

$$\tilde{M} = \sum_N \sum_i M_{Ni} \quad (580)$$

と表せ, すべての要素を入れ替える(順列)の数は $\tilde{M}!$ である。同じエネルギー状態にある要素の入れ替えは微視状態の数としてカウントしないが, エネルギーが同じでも異なる粒子数 N をもつ要素同士は異なる状態 (N, i) にあるから, (N, i) で指定される状態⁴ごとの入れ替え方法をカウントする必要がある(図20(右)の描き方の方がわかりやすい)。図20(右)で, $N=1$ の要素の配置の同じエネルギー状態の中での粒子の入れ替えの総数は

¹ 図20(左)は1つの巨視状態を表しており, M_{Ni} と \tilde{E} を変えないで, 要素を入れ替えたものが微視状態である。

² 正準集団に関する記述に酷似した表現になりますが, 御容赦ください。

³ microcanonical(小正準)の micro と canonical の間にはスペースを入れないが, grand canonical(大正準集団)の grand と canonical の間にはスペースを入れる。

⁴ 正準集団の取扱いでは, 1つの状態はエネルギーだけで指定された。

$$\prod_i M_{1i}! \quad (581)$$

であり、 $N=2$ の要素の入れ替えの総数は

$$\prod_i M_{2i}! \quad (582)$$

となるから、すべての N についての要素の入れ替え総数は

$$\prod_i M_{1i}! \prod_i M_{2i}! \prod_i M_{3i}! \cdots = \prod_N \prod_i M_{Ni}! \quad (583)$$

と書ける。したがって、1つの大正準集団に含まれる微視状態の数 W_G は

$$W_G = \frac{\tilde{M}!}{\prod_N \prod_{i=\text{状態}} M_{Ni}!} \quad (584)$$

により表される。Stirlingの公式を用いて $\ln W_G$ を式(534)~(536)と同様に変形すると¹,

$$\ln W_G = \tilde{M} \ln \tilde{M} - \sum_N \sum_i M_{Ni} \ln M_{Ni} \quad (585)-1$$

$$= -\tilde{M} \sum_N \sum_i p_{Ni} \ln p_{Ni} \quad (585)-2$$

となる。ここで、 p_{Ni} は、1つの要素が状態 (N, i) にある確率

$$p_{Ni} = \frac{M_{Ni}}{\tilde{M}} \quad (586)$$

である。 $\ln W_G$ は \tilde{M} 個の要素全体の量であるから、要素1つあたりの量は

$$f \equiv \frac{\ln W_G}{\tilde{M}} = -\sum_i p_{Ni} \ln p_{Ni} \quad (587)$$

で表される。

次に、図21を参考にして束縛条件について考えよう。要素の総数は、すでに、式(580)で示したように、 M_{Ni} を N と i について総和をとったものであり、

$$\sum_N \sum_i M_{Ni} = \tilde{M} \quad (588)$$

であるが、式(586)を適用すると、

$$\sum_N \sum_i p_{Ni} = 1 \quad (589)$$

となり、1つ目の束縛条件として

¹ ここ以降、正準集団の取扱いに似た計算と表現が多くなります。

$$g = \left(\sum_N \sum_i p_{Ni} \right) - 1 = 0 \quad (590)$$

が得られる。

1つの集団の全エネルギー(要素 \tilde{M} 個の総エネルギー) \tilde{E} については, 特定の N をもちエネルギー E_i 上にある M_{Ni} 個の要素のエネルギーの和が $E_i M_{Ni}$ であり, これをすべての N と i について総和すれば要素 \tilde{M} 個分の総エネルギーになるから,

$$\sum_N \sum_i E_i M_{Ni} = \tilde{E} \quad (591)$$

であり, p_{Ni} を用いると,

$$\sum_N \sum_i E_i p_{Ni} = \frac{\tilde{E}}{\tilde{M}} \quad (592)$$

と書ける。右辺は要素1つあたりの平均エネルギーであるから, これを $\langle E \rangle$ で表すと,

$$\sum_N \sum_i E_i p_{Ni} = \langle E \rangle \quad (593)$$

となるので, 2つ目の束縛条件

$$h = \left(\sum_N \sum_i E_i p_{Ni} \right) - \langle E \rangle = 0 \quad (594)$$

が得られる。

大正準集団で新たに導入すべき束縛条件は粒子の総数が一定という条件である¹。特定の N をもつ粒子(\neq 要素)の数は

$$N \sum_i M_{Ni} \quad (595)$$

であるが, これを N について総和したものが粒子の総数 \tilde{N} であるから,

$$\sum_N \sum_i N M_{Ni} = \tilde{N} \quad (596)$$

となり, これも p_{Ni} を用いて,

$$\sum_N \sum_i N p_{Ni} = \frac{\tilde{N}}{\tilde{M}} \quad (597)$$

と書ける。右辺は要素1つあたりの平均粒子数であるから, これを $\langle N \rangle$ で表すと,

$$\sum_N \sum_i N p_{Ni} = \langle N \rangle \quad (598)$$

¹ 全要素数一定の条件と混同しないように注意。

となるので、3つめの束縛条件として

$$i = \left(\sum_N \sum_i N p_{Ni} \right) - \langle N \rangle = 0 \quad (599)$$

が得られる。以上より、大正準集団の W_G を最大にする最確配置での $\{p_{Ni}\}$ は、関数

$$f = - \sum_N \sum_i p_{Ni} \ln p_{Ni} \quad (600)$$

の極値問題を、次の3つの束縛条件

$$g = \left(\sum_N \sum_i p_{Ni} \right) - 1 = 0 \quad (601)$$

$$h = \left(\sum_N \sum_i E_i p_{Ni} \right) - \langle E \rangle = 0 \quad (602)$$

$$i = \left(\sum_N \sum_i N p_{Ni} \right) - \langle N \rangle = 0 \quad (603)$$

のもとで解けば得られる。Lagrange の未定乗数法を適用し、3つの未定乗数 (α, β, γ) を用いて

$$F = f + \alpha g - \beta h - \gamma i \quad (604)$$

を作り、 F の全微分が0となる式

$$dF = df + \alpha dg - \beta dh - \gamma di = 0 \quad (605)$$

から得られる p_{Ni} に関する方程式を解けばよい。 f, g, h, i それぞれの全微分は

$$df = - \sum_N \sum_i (\ln p_{Ni} + 1) dp_{Ni} \quad (606)$$

$$dg = \sum_N \sum_i dp_{Ni} = 0 \quad (607)$$

$$dh = \sum_N \sum_i E_i p_{Ni} = 0 \quad (608)$$

$$di = \sum_N \sum_i N p_{Ni} = 0 \quad (609)$$

であるから、式(606), (607), (608), (609)を(605)に代入した

$$dF = - \sum_N \sum_i (\ln p_{Ni} + 1) dp_{Ni} + \alpha \sum_N \sum_i dp_{Ni} - \beta \sum_N \sum_i E_i dp_{Ni} - \gamma \sum_N \sum_i N dp_{Ni} = 0 \quad (610)$$

より、

$$dF = - \sum_N \sum_i (\ln p_{Ni} - \alpha' + \beta E_i + \gamma N) dp_{Ni} = 0 \quad (611)$$

が得られ($\alpha' = \alpha - 1$),

$$\ln p_{Ni} - \alpha' + \beta E_i + \gamma N = 0 \quad (612)$$

より,

$$p_{Ni} = e^{\alpha'} e^{-(\beta E_i + \gamma N)} \quad (613)$$

を得る。式(613)に式(589)を適用すると,

$$1 = e^{\alpha'} \sum_N \sum_i e^{-(\beta E_i + \gamma N)} \quad (614)$$

となるから, 上式を変形した

$$e^{\alpha'} = \frac{1}{\sum_N \sum_i e^{-(\beta E_i + \gamma N)}} \quad (615)$$

を式(613)に代入し, 分布式として,

$$p_{Ni} = \frac{e^{-(\beta E_i(N) + \gamma N)}}{\sum_N \sum_{i=\text{状態}} e^{-(\beta E_i(N) + \gamma N)}} \quad (616)$$

を得る¹。式(616)の右辺分母が大正準集団の分配関数

$$\Xi = \sum_N \sum_{i=\text{状態}} e^{-(\beta E_i(N) + \gamma N)} \quad (617)$$

である²。

正準集団の場合と同様に, 未定乗数を Boltzmann のエントロピーの式

$$S = k \ln W_G \quad (618)$$

にもとづいて決定しよう(W_G は最確配置での W_G)。式(618)に式(585)を代入すると,

$$S = -\tilde{M} k \sum_N \sum_i p_{Ni} \ln p_{Ni} \quad (619)$$

となり, 式(619)に式(616), (617)を代入すると,

$$S = -\tilde{M} k \sum_i p_{Ni} (-\beta E_i - \gamma N - \ln \Xi) \quad (620)-1$$

$$= \tilde{M} k \beta \langle E \rangle + \tilde{M} k \gamma \langle N \rangle + \tilde{M} k \ln \Xi \quad (620)-2$$

¹ N 分子系のエネルギー準位構造は N に依存するので $E_i(N)$ と記す。

² Ξ はローマ字 X の大文字に対応するギリシャ文字(グザイ)である(Ξ はやや見づらい文字で, 筆者はあまり好きではないが, ほぼすべてのテキストが大正準集団分配関数を Ξ で書いているので, 本書も慣習に従う)。

が得られる。両辺を \tilde{M} で割れば、要素1つあたりの平均エントロピーが

$$\langle S \rangle = k\beta \langle E \rangle + k\gamma \langle N \rangle + k \ln \Xi \quad (621)$$

により表される。熱力学の式

$$dU = TdS - pdV + \mu dN \quad (622)$$

の U は $\langle E \rangle$ に、 S は $\langle S \rangle$ に、 N は $\langle N \rangle$ に対応するから、式(622)は

$$d\langle S \rangle = \frac{1}{T} d\langle E \rangle + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} d\langle N \rangle \quad (623)$$

の形に書ける。正準集団の場合と同様に、 $\beta = 1/(kT)$ になることは容易にわかるので、 γ を決定しよう。式(621)からは

$$\frac{\partial \langle S \rangle}{\partial \langle N \rangle} = k\gamma \quad (624)$$

が、式(623)からは

$$\frac{\partial \langle S \rangle}{\partial \langle N \rangle} = -\frac{\mu}{T} \quad (625)$$

が得られるから、式(624)と式(625)より、

$$k\gamma = -\frac{\mu}{T} \quad (626)$$

つまり、

$$\gamma = -\frac{\mu}{kT} \quad (627)$$

となる。 $\beta = 1/(kT)$ と式(627)を式(616)に代入して、大正準集団の分布式

$$P_{Ni} = \frac{e^{-[E_i(N) - \mu N]/kT}}{\sum_N \sum_{i=\text{状態}} e^{-[E_i(N) - \mu N]/kT}} \quad (628)$$

および大正準集団分配関数

$$\Xi(\mu, V, T) = \sum_N \sum_{i=\text{状態}} e^{-[E_i(N) - \mu N]/kT} \quad (629)$$

を得る¹。大正準集団分配関数は「大分配関数」と呼ばれることが多い。

大分配関数から熱力学関数を得る手順について考えよう。未定乗数 $\beta=1/(kT)$ と $\gamma=-\mu/(kT)$ を式(621)に代入した

$$\langle S \rangle = \frac{1}{T} \langle E \rangle - \frac{\mu}{T} \langle N \rangle + k \ln \mathcal{E} \quad (630)$$

より、

$$\langle E \rangle - T \langle S \rangle - \mu \langle N \rangle = -kT \ln \mathcal{E} \quad (631)$$

が得られる(以降、集団の構成要素1つあたりの平均値を表す $\langle \ \rangle$ は省略する)。式(631)の左辺は複数の項からできているが、右辺の「 $-kT \ln(\text{分配関数})$ 」という形は、正準集団による取扱いでの Helmholtz エネルギーの式(577)に対応しており、式(631)は大正準集団による取扱いによりさまざまな熱力学関数を導出する役割を担う(と考えられる)ので、「グランドポテンシャル」(grand potential)と呼び、左辺をまとめて J で表す²。式(631)の左辺は、 $A = E - TS$ および $G = N\mu$ (式(472))を適用すれば、

$$A - G = -kT \ln \mathcal{E} \quad (632)$$

と書くこともできる。さらに、 $G = H - TS = E + pV - TS = A + pV$ より、 $A - G = -pV$ であるから、

$$pV = kT \ln \mathcal{E} \quad (633)$$

も成り立つ³。したがって、

$$J \equiv E - TS - \mu N = A - G = -pV = -kT \ln \mathcal{E} \quad (634)$$

であるが⁴、式(633)の形に書くと、両辺の全微分は

$$pdV + Vdp = kd(T \ln \mathcal{E}) \quad (635)$$

となり、左辺が右辺と同じ (μ, V, T) の関数であるように見えない⁵。そこで、もともとの式(631)に立ち返って全微分を計算してみよう。式(631)の左辺の各項の全微分は

$$dE = TdS - pdV + \mu dN \quad (636)$$

$$d(TS) = TdS + SdT \quad (637)$$

¹ 和は集団の各要素について制限のない分子数(N)とエネルギー状態(i)についてとる。

² 名称は統一されておらず(Green Book(文献16)にも記載はない)、ランダウポテンシャル(Landau potential)あるいは熱力学ポテンシャルと呼んでいる成書もある(熱力学ポテンシャルは E, H, A, G, J の総称として使われることが多いので、命名するのであればグランドポテンシャルが最適である)。名称は付けず、単に J あるいは Ω で表す場合も多い(Ω は微視状態の総数に使われることが多いので、 J の方が無難である)。日本では J または Ω がよく用いられるが、海外では Φ または Ω で表されることが多い(特に、ランダウポテンシャルと呼ぶとき Ω が用いられる)。

³ pV という量が、正準集団の取扱いにおける Helmholtz エネルギーに相当する役割を担うとは驚きである(筆者個人の感想)。

⁴ J の定義が一見複雑に見えるが、数学的には、Helmholtz エネルギー $A = E - TS$ の変数 (N, V, T) の中の N を変数変換(Legendre 変換)により μ に置き換え、変数 (μ, V, T) をもつ関数を作るために $A - \mu N$ としたものが J である。したがって、熱力学関数 $E(S, N, V)$, $H(S, N, p)$, $A(N, V, T)$, $G(N, p, T)$, $J(\mu, V, T)$ は Legendre 変換によりつながっており、(エントロピー $S(E, N, V)$ も含めて)熱力学ポテンシャルと呼ばれる。平衡状態におけるすべての熱力学量を熱力学ポテンシャルから得ることができる。Legendre 変換については文献15の付録3を参照。

⁵ 圧力 p が μ, V, T の関数(のはず)であるが、それがあらわに見えない。

$$d(\mu N) = \mu dN + Nd\mu \quad (638)$$

であるから,

$$dJ = d(E - TS - \mu N) = -SdT - pdV - Nd\mu \quad (639)$$

となり, 式(634)から

$$dJ = -SdT - pdV - Nd\mu = -kd(T \ln \Xi) \quad (640)$$

が得られる(dJ は $-d(pV)$ および $d(A-G)$ と同じものであるが, 式(640)により, (μ, V, T) の関数であることが明確になった(安堵)¹). 式(640)より, 要素1つあたりのエントロピー, 圧力, 粒子数の平均値が

$$S = -\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_{\mu, V} = k \left[\frac{\partial(T \ln \Xi)}{\partial T} \right]_{\mu, V} = k \ln \Xi + kT \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial T} \right)_{\mu, V} \quad (641)$$

$$p = -\left(\frac{\partial J}{\partial V}\right)_{\mu, T} = k \left[\frac{\partial(T \ln \Xi)}{\partial V} \right]_{\mu, T} = kT \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} \right)_{\mu, T} \quad (642)$$

$$N = -\left(\frac{\partial J}{\partial \mu}\right)_{V, T} = k \left[\frac{\partial(T \ln \Xi)}{\partial \mu} \right]_{V, T} = kT \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{V, T} \quad (643)$$

により与えられる(要素1つあたりの平均値の記号 $\langle \rangle$ を省略している)ので, $S = \langle S \rangle$, $p = \langle p \rangle$, $N = \langle N \rangle$ であることに注意)。エネルギー E は式(634)より,

$$E = J + TS + \mu N \quad (644)$$

と表されるから, 式(644)に J (式(634)), S (式(641)), N (式(643))を代入して,

$$E = -kT \ln \Xi + T \left[k \ln \Xi + kT \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial T} \right)_{\mu, V} \right] + \mu kT \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{V, T} \quad (645-1)$$

$$= kT^2 \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial T} \right)_{\mu, V} + \mu kT \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{V, T} \quad (645-2)$$

となる。あるいは, 式(301)の導出に似た手順により,

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} e^{-(E_i - \mu N)/kT} \right]_{\mu, V} = \frac{(E_i - \mu N)}{kT^2} e^{-(E_i - \mu N)/kT} \quad (646)$$

から

$$kT^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} e^{-(E_i - \mu N)/kT} \right]_{\mu, V} = (E_i - \mu N) e^{-(E_i - \mu N)/kT} \quad (647)$$

が得られるので,

$$\sum_N \sum_i (E_i - \mu N) e^{-(E_i - \mu N)/kT} = kT^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \sum_N \sum_i e^{-(E_i - \mu N)/kT} \right]_{\mu, V} = kT^2 \left(\frac{\partial \Xi}{\partial T} \right)_{\mu, V} \quad (648)$$

となり, これを大分配関数 Ξ で割れば $E - \mu N \equiv \langle E \rangle - \mu \langle N \rangle$ が得られるから,

¹ $-d(pV) = -pdV - Vdp$ が dJ に等しいことは, $-d(pV)$ にGibbs-Duhemの式 $-SdT + Vdp - Nd\mu = 0$ をたして, $-d(pV) = -pdV - Vdp - SdT + Vdp - Nd\mu = -SdT - pdV - Nd\mu = dJ$ により示せる。

$$E - \mu N = kT^2 \frac{1}{\Xi} \left(\frac{\partial \Xi}{\partial T} \right)_{\mu, V} = kT^2 \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial T} \right)_{\mu, V} \quad (649)$$

を得る。すでに得ている N (式(643))を式(649)に代入すると、

$$E = kT^2 \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial T} \right)_{\mu, V} + \mu N = kT^2 \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial T} \right)_{\mu, V} + \mu kT \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{V, T} \quad (650)$$

となり、確かに式(645)に一致する。エントロピーは $E - \mu N$ を用いて、

$$S = k \ln \Xi + \frac{E - \mu N}{T} \quad (651)$$

と表すこともできる。また、 $p = J/V$ であるから、

$$p = \frac{kT \ln \Xi}{V} \quad (652)$$

が成り立つ¹。

エンタルピー、Helmholtz エネルギー、Gibbs エネルギーも計算しておこう。エンタルピーは $H = E + pV$ であるから、式(634)と(645)-2を用いて、

$$H = kT^2 \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial T} \right)_{\mu, V} + \mu kT \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{V, T} - kT \ln \Xi \quad (653)$$

となる。Helmholtz エネルギーは $A = E - TS = J + \mu N$ であるから、式(634)と(643)を用いて、

$$A = -kT \ln \Xi + \mu kT \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{V, T} \quad (654)$$

と得られる。Gibbs エネルギーは $G = H - TS = A - J$ であるから、式(634)と式(654)-2により、

$$G = -kT \ln \Xi + \mu kT \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{V, T} + kT \ln \Xi \quad (655)-1$$

$$= \mu kT \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{V, T} \quad (655)-2$$

となる。以上より、大分配関数が得られれば、すべての熱力学関数を計算できることがわかる。なお、 μ, V, T は系を規定する独立変数であるから熱力学関数の関係から決定する必要はない。

付録8-3. 小正準集団

最後に、小正準集団について考えよう。小正準集団は構成要素の (N, V, E) がすべて同じ集団であり、 (N, V, E) の条件で系がとりうる全微視状態²を要素とする集団であるから、構造は図22のようになる。正準集団や大正準集団で考慮した異なるエネルギー状態間での要素の入れ替えはなく、同じエネルギー状態での要素の入れ替えは状態数としてカウントしないから、配置は1つ(そのまま最確配置)である。図22の「●」1つが系の1つの微視状態に対応しており、 j は各微視状態に付けた番号である。要素の意味が、正準集団(図19)および大正準集団(図

¹ 言い換えると、 $(\partial \ln \Xi / \partial V)_{\mu, T} = \ln \Xi / V$ であり、 $\ln \Xi(\mu, aV, T) = a \ln \Xi(\mu, V, T)$ が成り立つ(変数のうち V のみが示量変数)。

² 粒子数 N 、体積 V の系がエネルギー E にあるとき、とりうるすべての微視状態、と言い換えられる。

(N, V, E)の系がとりうる全微視状態

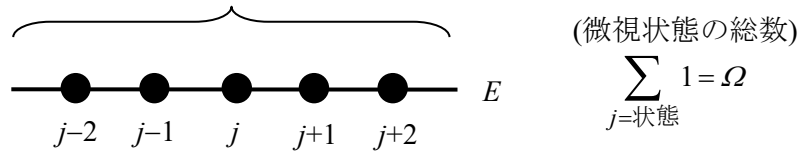


図22. 小正準集団の構造と束縛条件

20, 21)と異なるので、要素を●で表し、状態に付ける番号も(i ではなく) j とする。●の総数はエネルギー E で系がとりうる微視状態の総数 Ω に等しい。統計力学の基本原理である「等先験確率」を適用してしまうと、すべての微視状態の確率は同じであり、

$$p_j = \frac{1}{\Omega} \quad (656)$$

となるが、これではあつけないので、「 $p_j = \text{定数}$ 」を前提としないで、式(656)を導出してみよう。

各微視状態の確率 p_j が未知であるとする、各微視状態ごとの確率が p_j である集団全体のエントロピーは

$$S = -k \sum_j p_j \ln p_j \quad (657)$$

であり、当然ながら、個々の要素の確率の和は1であるから、

$$\sum_j p_j = 1 \quad (658)$$

が成り立つ(どの集団でも必要なこの条件だけが小正準集団の束縛条件となる)。小正準集団の各要素のエネルギーは同じなので、エネルギーに関する束縛条件はない¹。小正準集団の要素は(エネルギーが固定されているので)それぞれ孤立系であり、平衡状態でエントロピーが最大になるから、式(658)の条件のもとで式(657)を最大にする $\{p_j\}$ を決定すればよい。式(657)に含まれている k は定数であるから、極値問題では除いて考えて、

$$f = - \sum_j p_j \ln p_j \quad (659)$$

を、式(658)から得られる束縛条件

¹ 束縛条件は、要素ごとに異なる物理量に関して追加される(正準集団ではエネルギー E_i であり、大正準集団ではエネルギー E_i と粒子数 N)。

$$g = \left(\sum_j p_j \right) - 1 = 0 \quad (660)$$

のもとで最大にする $\{p_j\}$ を計算する。 f と g の全微分はそれぞれ式(549)と式(550)で得ているから、

$$dF = df + \alpha g = - \sum_j (\ln p_j + 1) + \alpha \sum_j dp_j = 0 \quad (661)$$

より

$$\ln p_j = \alpha' \quad (\alpha' \equiv \alpha - 1) \quad (662)$$

となるから、

$$p_j = e^{\alpha'} \quad (663)$$

が得られる。式(663)に式(658)を適用すると、

$$1 = \sum_j e^{\alpha'} = e^{\alpha'} \sum_j 1 = e^{\alpha'} \Omega \quad (664)$$

であるから、

$$e^{\alpha'} = \frac{1}{\Omega} \quad (665)$$

となり、式(664)を式(663)に代入して、小正準集団の分布式として

$$p_j = \frac{1}{\Omega(N, V, E)} \quad (666)$$

を得る。式(666)は、小正準集団の各要素の出現確率はすべて等しく、微視状態総数の逆数であることを示しており、「等先験確率」に一致する。小正準集団の分配関数は式(666)の右辺分母の Ω であり、単に「状態数」と呼ばれることが多い。式(666)を式(657)に代入すれば、

$$S = -k \sum_j \frac{1}{\Omega} \ln \frac{1}{\Omega} \quad (667)-1$$

$$= -k \ln \frac{1}{\Omega} \sum_j \frac{1}{\Omega} \quad (667)-2$$

$$= (k \ln \Omega) \sum_j \frac{1}{\Omega} \quad (667)-3$$

$$= k \ln \Omega \quad (667)-4$$

となり、微視状態の総数が Ω である系のエントロピーが得られる。

小正準集団の取扱いにより熱力学関数を得る際に、まず頼りになる関係式は

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN \quad (668)$$

である。まず、温度が $(\partial S/\partial E)_{N,V} = 1/T$ により得られ、圧力は $(\partial S/\partial V)_{E,N} = p/T$ により、化学ポテンシャルは $(\partial S/\partial N)_{E,V} = -\mu/T$ により決まる。その他の熱力学関数も関数同士の関係を用いて順次得られる。なお、 N, V, E は系を規定する独立変数であるから熱力学関数の関係から決定する必要はない。

以上の議論にもとづいて、小正準集団、正準集団、大正準集団それぞれの束縛条件の関係をまとめると、次のような階層構造として表すことができる。また、表12に各集団の分布式と分配関数を記す。

$$\left. \begin{array}{l} \text{束縛条件: } \sum_j p_j = 1 \\ \text{束縛条件: } \sum_i E_i p_i = \langle E \rangle \\ \text{束縛条件: } \sum_N \sum_i N p_{Ni} = \langle N \rangle \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{小正準集団} \\ \text{正準集団} \\ \text{大正準集団} \end{array} \quad (669)$$

エントロピーを表す式としていろいろな形が現れたが、文献17は、Boltzmann が示した式は

$$S = k \ln W_m \quad (W_m \text{ は最確配置の微視状態数}) \quad (670)$$

であり、

$$S = k \ln \Omega \quad (\Omega \text{ は微視状態総数}) \quad (671)$$

はのちに Gibbs が示した式であると述べている。また、式(657)

$$S = -k \sum_i p_i \ln p_i \quad (672)$$

は Boltzmann が導出したものであり、歴史的には式(670)より先であるとも述べている。系の粒子数 N が大きければ¹、 $\ln \Omega \approx \ln W_m$ が成り立ち、式(670)と式(671)の差はなくなる。また、小正準集団では、式(667)に示したように式(671)と式(672)が一致する。なお、成書によっては、式(671)を Boltzmann のエントロピーと呼び、式(672)を Gibbs のエントロピーと呼んでいるものもあるが(文献18)、化学熱力学の範囲では両者に有意な差がある状況²を考えることは少ないので、呼び名にあまりこだわる必要はない(と思います)。ちなみに、Boltzmann の墓石に彫られているのは式(670)である(正確には、 $S = k \ln W$)。式(670)は Boltzmann の式と呼ばれているが、Boltzmann の論文に式

¹ 系の粒子数あるいは複製数が十分大きい場合を熱力学的極限という。

² 言い換えると、物理量のゆらぎが無視できない状況。熱力学的極限ではゆらぎを無視できる。

表12. 小正準集団, 正準集団, 大正準集団の分布式と分配関数

集団	要素の条件 ^{※1}	分布式	分配関数
小正準集団	N, V, E	$p_j = \frac{1}{\Omega} \text{※2}$	Ω (微視状態総数)
正準集団	N, V, T	$p_i = \frac{e^{-E_i/kT}}{Q} \text{※2}$	$Q = \sum_{i=\text{状態}} e^{-E_i/kT}$
大正準集団	μ, V, T	$p_{Ni} = \frac{e^{-[E_i(N)-\mu N]/kT}}{\Xi}$	$\Xi = \sum_N \sum_{i=\text{状態}} e^{-[E_i(N)-\mu N]/kT}$

※1 どの集団でも, 要素の条件が各分配関数の変数(=系の独立変数)となる。

※2 小正準集団の j は系がエネルギー E でとりうる(微視)状態に付けた番号であり, 正準集団の i は系のエネルギー状態に付けた番号である。

(670)は書かれておらず, 式(670)の形に表したのはあの Planck であることから, 式(670)を Boltzmann-Planck 方程式と呼んでいる成書もある。

正準集団分配関数 $Q(N, V, T)$ (式(36))の式中の G_i は N 粒子系のエネルギー準位(E_i)の縮重度であるが, 言い換えると, G_i は (N, V, E_i) で規定される粒子系の微視状態の総数であるから, 小正準集団の分配関数(状態数) $\Omega(N, V, E_i)$ に相当する。したがって,

$$Q(N, V, T) = \sum_{j=\text{状態}} e^{-E_j/kT} \quad (673)-1$$

$$= \sum_{i=\text{準位}} G_i(N) e^{-E_i/kT} \quad (673)-2$$

$$= \sum_E \Omega(N, V, E) e^{-E/kT} \quad (673)-3$$

が得られ, 式(673)は小正準集団と正準集団の分配関数の関係を与える。また, 大分配関数は

$$\Xi(\mu, V, T) = \sum_N \sum_{i=\text{状態}} e^{-[E_i(N)-\mu N]/kT} \quad (674)-1$$

$$= \sum_N \left(e^{\mu N/kT} \sum_E \Omega(N, V, E) e^{-E(N)/kT} \right) \quad (674)-2$$

$$= \sum_N Q(N, V, T) e^{\mu N/kT} \quad (674)-3$$

と表すことができ, 式(674)は正準集団分配関数と大分配関数の関係を示している。式(673)と式(674)は分配関数間の関係を把握するには有益な式であるが, 式(673)を用いて $\Omega(N, V, E)$ から $Q(N, V, T)$ を計算したり, 式(674)を用いて $Q(N, V, T)$ から $\Xi(\mu, V, T)$ を計算したりするのは不適切である。どの集団を用いても得られる熱力学関数は同じであるから, ある集団での分配関数が得られていれば, わざわざ別の集団の分配関数に変換する必要はない。

付録9. Stirling の公式

Stirling の公式は数値の階乗を(階乗を使わない式で)近似的に表すものであるが、表記によって精度が異なる。本付録では、表記と精度の関係をまとめる。数値 x の階乗 $x!$ の厳密な値は Γ 関数(ガンマ関数)で表される。

$$x! = \Gamma(x+1) = \int_0^{\infty} z^x e^{-z} dz \quad (675)$$

$x!$ の値を具体的に計算する際に使われる Stirling の公式を高精度順に記すと、

$$x! = \sqrt{2\pi x} \left(\frac{x}{e}\right)^x \left(1 + \frac{1}{12x} + \frac{1}{288x^2} - \frac{139}{51840x^3} - \frac{571}{2488320x^4} + \dots\right) \quad (676)$$

$$x! = \sqrt{2\pi x} \left(\frac{x}{e}\right)^x \quad (677)$$

$$x! = \left(\frac{x}{e}\right)^x \quad (678)$$

となる。式(675)を対数の形で書くと、

$$\ln x! = x \ln x - x + \frac{1}{2} \ln(2\pi x) + \frac{1}{12x} - \frac{1}{360x^3} + \frac{1}{1260x^5} - \frac{1}{1680x^7} + \dots \quad (679)$$

であり、式(677)を対数の形で書くと

$$\ln x! = x \ln x - x + \frac{1}{2} \ln(2\pi x) \quad (680)$$

となる。式(5)を対数の形で書いたものが、なじみ深い

$$\ln x! = x \ln x - x \quad (681)$$

である。式(681)は $\ln x!$ の近似式としては精度が高いが、対数をとる前の式(678)は $x!$ の近似式としては高精度とはいえないので注意が必要である。 $x!$ および $\ln x!$ の真値と近似式による値との比較を表13(式(678)と式(681))および表14(式(677)と式(680))に示す。

表13-1. $x!$ と $(x/e)^x$ の値と比

x	$x!$	$(x/e)^x$	$x!/(x/e)^x$
5	120	21.1	5.7
10	3.63×10^6	4.54×10^5	8.0
15	1.31×10^{12}	1.34×10^{11}	9.8
20	2.43×10^{18}	2.16×10^{17}	11.3
100	9.33×10^{157}	3.71×10^{156}	25.2

表13-2. $\ln x!$ と $\ln(x/e)^x$ の値と比

x	$\ln x!$	$\ln(x/e)^x$	$\ln x!/\ln(x/e)^x$
5	4.79	3.05	1.57
10	15.1	13.0	1.16
15	27.9	25.6	1.09
20	42.3	39.9	1.06
100	363.7	360.5	1.01

表14-1. $x!$ と $\sqrt{2\pi x}(x/e)^x$ の値と比

x	$x!$	$\sqrt{2\pi x}(x/e)^x$	$x!/[\sqrt{2\pi x}(x/e)^x]$
5	120	118	1.02
10	3.63×10^6	3.60×10^6	1.01
15	1.31×10^{12}	1.30×10^{12}	1.007
20	2.43×10^{18}	2.42×10^{18}	1.004
100	9.33×10^{157}	9.32×10^{157}	1.001

表14-2. $\ln x!$ と $\ln[\sqrt{2\pi x}(x/e)^x]$ の値と比

x	$\ln x!$	$\ln[\sqrt{2\pi x}(x/e)^x]$	$(\ln x!)/\ln[\sqrt{2\pi x}(x/e)^x]$
5	4.79	4.77	1.004
10	15.1	15.1	1.0005
15	27.9	27.9	1.0003
20	42.3	42.3	1.00001
100	363.7	363.7	1.00000

雑感 (1分子系 N 個と N 分子系1つの相違)

本書も例外ではないが、多くのテキストが正準集団分配関数(カノニカル分配関数)の説明や導出を示す前に分子分配関数を導出している。そのため、分子分配関数が正準集団分配関数であることを理解できないままになったり、分子分配関数は小正準集団分配関数なのだろうかというような迷いが生じたりする¹。分子分配関数を導出したあとで、熱力学関数が分子分配関数で表されることを示すために、 N 個の分子²のエネルギーやエントロピーと分子分配関数の関係を導出するという展開によって、「1分子系 N 個」と「 N 分子系1つ」が同じであると誤解しやすいので注意が必要である。

以下に、あるテキストの解説文の展開を示すが、危うい点に気付けるだろうか。

 N 個の分子の全エネルギーは

$$E = \sum_i n_i \varepsilon_i \quad (682)$$

与えられるから、Boltzmann 分布式(=式(22))から得られる

$$n_i = \frac{N g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{q} \quad (683)$$

を代入すると

$$E = \frac{N}{q} \sum_i g_i \varepsilon_i e^{-\varepsilon_i/kT} \quad (684)$$

となる。また、

$$\varepsilon_i e^{-\varepsilon_i/kT} = -k \left[\frac{\partial}{\partial (1/T)} e^{-\varepsilon_i/kT} \right]_V = kT^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} e^{-\varepsilon_i/kT} \right)_V \quad (685)$$

であるから³、式(685)を式(684)に代入して変形すると、

$$E = \frac{NkT^2}{q} \sum_i g_i \left(\frac{\partial}{\partial T} e^{-\varepsilon_i/kT} \right)_V \quad (686)-1$$

$$= \frac{NkT^2}{q} \left(\frac{\partial}{\partial T} \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT} \right)_V \quad (686)-2$$

$$= \frac{NkT^2}{q} \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_V \quad (686)-3$$

¹ とはいえ、分子分配関数を示す前に正準集団分配関数を解説するのはかなり難しい。

² 「 N 個の分子」を「 N 分子系」と呼ぶべきでないことがあとでわかるであろう。

³ 体積が変化するとエネルギー準位構造が変化するので、ここでは定容条件で考える。

$$= NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V \quad (686)-4$$

が得られる。したがって、 N 個の分子のエネルギーは

$$E = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V \quad (687)$$

と表すことができる。

N 個の分子のエントロピーは Boltzmann の式

$$S = k \ln W_m \quad (688)$$

で表される。なお、 W_m は式(14)で与えられる最確配置に含まれる微視状態の総数である。1つの配置の微視状態数は式(4)-2で与えられるから、 W_m は

$$W_m = N! \prod_i \frac{(g_{mi})^{n_{mi}}}{n_{mi}!} \quad (689)$$

と表すことができる。添字が増えて見にくくなるのを防ぐため、以降では右辺の添字 m を省略する。式(689)を式(688)に代入する前に $\ln W_m$ を計算しておくこと、

$$\ln W_m = \ln N! + \sum_i n_i \ln g_i - \sum_i \ln n_i! \quad (690)-1$$

$$= N \ln N - N + \sum_i n_i \ln g_i - \sum_i n_i \ln n_i + \sum_i n_i \quad (690)-2$$

$$= N \ln N + \sum_i n_i \ln g_i - \sum_i n_i \ln n_i \quad (690)-3$$

$$= \sum_i n_i \ln N + \sum_i n_i \ln g_i - \sum_i n_i \ln n_i \quad (690)-4$$

$$= \sum_i n_i \ln \left(\frac{Ng_i}{n_i} \right) \quad (690)-5$$

となる。式(690)-5の真数部 (Ng_i/n_i) は Boltzmann 分布式(=式(22))から

$$\frac{Ng_i}{n_i} = \frac{q}{e^{-\varepsilon_i/kT}} = qe^{\varepsilon_i/kT} \quad (691)$$

と表すことができるから、式(691)を用いて $\ln W_m$ の変形をつづけると、

$$\ln W_m = \sum_i n_i \ln \left(qe^{\varepsilon_i/kT} \right) \quad (692)-1$$

$$= \frac{1}{kT} \sum_i n_i \varepsilon_i + \sum_i n_i \ln q \quad (692)-2$$

$$= \frac{E}{kT} + N \ln q \quad (692)\text{-}3$$

となる。式(692)-3を式(688)に代入して、 N 個の分子のエントロピーを表す式として

$$S = \frac{E}{T} + Nk \ln q \quad (693)$$

が得られる。

もちろん、式(693)で終わりではなく、式(693)が常に正しいとは限らないことが指摘され、独立非局在系(典型例は理想気体)に関する解説につづいて Sackur-Tetrode の式が導出されるといふ展開になる。

上記の解説で、 N 個の分子のエネルギー(式(687))とエントロピー(式(693))が得られているが、分子分配関数が(複数分子ではなく)1個の分子の情報にもとづく分配関数であるにもかかわらず N 個の分子という“集団”の物理量が得られていることが不自然に感じられないだろうか。本書で再三述べたように、上記の解説は、一見、 N 分子系のエネルギーとエントロピーを導き出しているように見えるが、正確に表現すると、1分子系が N 個ある場合について、全体(N 個の分子)のエネルギーとエントロピーを計算しようとしており、 N 分子系1つあたりのエネルギーとエントロピーを計算しているわけではない(分子分配関数が対象としている「系」に含まれる分子数は1個であり、 N 個($N \geq 2$)ではない)。さらに言い換えると、本来、分子分配関数からは注目する物理量の分子1個あたりの平均値(期待値)しか得ることができないのに、独立系の分子が N 個ある状況について、分子1個あたりの物理量の大きさを単純に個数倍(N 倍)して全体(N 個分)の物理量を得ようとしている点に問題がある。

§3で述べた、1つの系を \tilde{M} 個複製して正準集団を作る方法にもとづいて、式(35)で与えられる確率分布 $\{\tilde{p}_i\}$ は1つの系についての確率分布であるから、その確率分布により計算されるのは注目する物理量の系1つあたりの平均値(期待値)である。とすると、式(22)において、 n_i よりも p_i の方が重要な量であり¹、 p_i を用いて分子1個あたりの物理量(の平均値)を計算する必要がある。分子1個あたりのエネルギーを $\langle \varepsilon \rangle$ と表すと、

$$\langle \varepsilon \rangle = \sum_i p_i \varepsilon_i \quad (694)$$

となる。Boltzmann 分布式(式(22))より得られる

$$p_i = \frac{g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{q} \quad (695)$$

を式(694)に代入すると、

¹ n_i は N に依存するが、 p_i は N に依存しないので、 n_i よりも p_i の方が系特有の量である。「重要な」よりも「本質的な」と表現する方が適切かもしれない。

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{q} \sum_i \varepsilon_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT} \quad (696)$$

が得られ、式(684)～式(686)-4の式変形を参考にして、分子1個あたりのエネルギーとして

$$\langle \varepsilon \rangle = kT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V \quad (697)$$

を得る。式(697)は $\langle \varepsilon \rangle = E/N$ に式(687)を代入しても得られるが、ここでは確率分布 p_i にもとづいて $\langle \varepsilon \rangle$ を導出した。

分子1個あたりのエントロピー $\langle s \rangle$ は(エネルギーの場合の $\langle \varepsilon \rangle = E/N$ と同様に)式(688)の $1/N$ の大きさ、つまり、

$$\langle s \rangle = \frac{S}{N} = \frac{k}{N} \ln W_m \quad (698)$$

となるから、最終的に、式(693)を N で割って

$$\langle s \rangle = \frac{\langle \varepsilon \rangle}{T} + k \ln q \quad (699)$$

と表すことができる。

1つの系が分子 N 個からなる N 分子系については、付録2で、系1つあたりのエネルギーおよびエントロピーがそれぞれ式(301)

$$\langle E \rangle = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V \quad (700)$$

および式(309)

$$\langle S \rangle = \frac{\langle E \rangle}{T} + k \ln Q \quad (701)$$

になることを示した¹。式(697)と式(700)はいずれも系1つあたりのエネルギーを表している。相違点は系を構成する分子の数だけであり(式(697)は1分子、式(700)は N 分子)、式の形はまったく同じである($\langle \varepsilon \rangle \leftrightarrow \langle E \rangle$, $q \leftrightarrow Q$ という対応)。エントロピーについては、式(699)と式(701)がともに系1つあたりのエントロピーを表している。この場合も、相違点は系を構成する分子数のみであり、式の形はまったく同じである($\langle s \rangle \leftrightarrow \langle S \rangle$, $q \leftrightarrow Q$ という対応)。しかし、1分子系が N 個ある場合のエネルギー(式(687))と N 分子系が1つあたりのエネルギー(式(700))は同形ではない。同様に、1分子系が N 個ある場合のエントロピー(式(693))と N 分子系1つあたりのエントロピー(式(701))も同形ではない。以上の議論をまとめると表15のようになり、「1分子系」と「 N 分子系1つ」の式構造は同形であるが、「1分子系 N 個」は同形ではないことがわかる。「1分子系 N 個」の式と「 N 分子系1つ」の式を比較すると局在系の関係 $Q = q^N$ が得られるということは(表2参照)、非局在系については「1分子系 N 個」の表記を適用できない。

¹ 付録2では平均を表す記号 $\langle \quad \rangle$ は省略した。

したがって、「1分子系 N 個」の式は、たとえ独立系であっても、 N 分子系を扱う場合には不適切な式である。¹

表15. 1分子系と N 分子系の平均エネルギーおよび平均エントロピーの式比較

系	エネルギー	エントロピー
1分子系	$\langle \varepsilon \rangle = kT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V$	$\langle s \rangle = \frac{\langle \varepsilon \rangle}{T} + k \ln q$
1分子系 N 個	$\langle E \rangle = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V$	$\langle S \rangle = \frac{\langle E \rangle}{T} + Nk \ln q$
N 分子系1つ	$\langle E \rangle = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V$	$\langle S \rangle = \frac{\langle E \rangle}{T} + k \ln Q$

¹ 相互作用がなければ、分子1個に関する物理量の N 倍が N 個の分子の物理量に等しいと考えがちであるが、必ずしもそうではない点が重要である。

文献

1. 瀬川富士 訳「理工学のための統計力学入門」ブレイン図書, 1975年(初版) (原著: D. Rapp, *Statistical Mechanics*, Holt, Rinehart and Winston, New York, 1972)
2. 菊池 誠, 飯田昌盛, 白石 正 訳「MIT の統計力学および熱力学」現代工学社, 1983年(初版)
3. 市村 浩 訳「エントロピー」好学社, 1976年(増補改訂版) (原著: J. D. Fast, *Entropy*, 2nd ed., Philips Technical Library, Eindhoven, 1968)
4. 上野 實, 大島広行, 阿部正彦, 金元哲夫, 築山光一, 湯浅 真 監訳「物理化学 III(化学反応速度論と統計熱力学)」丸善, 2000年(初版) (原著: G. K. Vemulapalli, *Physical Chemistry*, Prentice-Hall, 1993)
5. 中川一朗, 新妻成哉, 菊地公一, 村田重夫, 小西史郎 訳「分子統計熱力学入門」東京化学同人, 1978年(第1版第3刷) (原著: J. H. Knox, *Molecular Thermodynamics*, John Wiley & Sons, 1971)
6. 藤代亮一 訳「ムーア 物理化学(上)」東京化学同人, 1976年(第4版第3刷) (原著: W. J. Moore, *Physical Chemistry*, 4th ed., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1972)
7. 山崎勝義「化学ポテンシャルと平衡定数」漁火書店. URL は下記
http://home.hiroshima-u.ac.jp/kyam/pages/results/monograph/Ref17_thermo_G.pdf
- 8a. 中野元裕, 上田貴洋, 奥村光隆, 北河康隆 訳「アトキンス 物理化学(下)」東京化学同人, 2017年(第10版第1刷) (原著: P. Atkins and J. de Paula, *Physical Chemistry*, 10th ed., Oxford University Press, 2014)
- 8b. 千原秀昭, 中村亘男 訳「アトキンス 物理化学(下)」東京化学同人, 2009年(第8版第2刷) (原著: P. Atkins and J. de Paula, *Physical Chemistry*, 8th ed., Oxford University Press, 2006)
9. 阿部龍蔵「新・演習 熱・統計力学」サイエンス社, 2006年(初版)
10. 小島和夫, 越智健二「化学系のための統計熱力学」培風館, 2003年(初版)
11. 小林 宏, 岩橋槇夫 訳「統計熱力学入門 -演習によるアプローチ-」東京化学同人, 2004年(第6刷) (原著: N. O. Smith, *Elementary Statistical Thermodynamics; A Problems Approach*, Plenum Press, New York, 1982)
12. 川勝年洋「統計物理学」朝倉書店, 2011年(初版第3刷)
13. 甲賀研一郎 訳「化学系の統計力学入門」化学同人, 2005年(初版) (原著: B. Widom, *Statistical Mechanics: A Concise Introduction for Chemists*, Cambridge University Press, 2002)
14. オヤオヤ文庫「量子力学の歴史」2章: 19世紀後半. URL は下記
http://homepage3.nifty.com/oya2/physics/qed/qed_02.htm
(2023年11月12日現在, リンク切れ)
15. 山崎勝義「熱力学第2法則と状態関数」漁火書店. URL は下記
https://home.hiroshima-u.ac.jp/kyam/pages/results/monograph/Ref09_thermo.pdf

16. 産業技術総合研究所計量標準総合センター 訳「物理化学で用いられる量・単位・記号」第3版, 講談社サイエンティフィク, 2009年. (原著 : E. R. Cohen, T. Cvitaš, J. G. Frey, B. Holmström, K. Kuchitsu, R. Marquardt, I. Mills, F. Pavese, M. Quack, J. Stohner, H. L. Strauss, M. Takami, and A. J. Thor, Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry, IUPAC Green Book, 3rd Edition, 2nd Printing, IUPAC & RSC Publishing, Cambridge, 2007.) 同書は下記 URL <http://media.iupac.org/publications/books/gbook/IUPAC-GB3-2ndPrinting-Online-22apr2011.pdf> からダウンロード可能。
日本語訳は講談社サイエンティフィクの厚意により http://www.nmij.jp/public/report/translation/IUPAC/iupac/iupac_green_book_jp.pdf からダウンロード可能。また, 正誤表は <http://www.nmij.jp/public/report/translation/IUPAC/iupac/GB-errata-20101201.pdf> からダウンロード可能。
17. 市村 浩「統計力学」裳華房, 1995年(改訂第27版)
18. 中村 伝「統計力学」岩波全書, 1979年(第12刷)

あとがき

物理化学のテキストが数多く出版されていますが¹、統計熱力学の章において「アンサンブル(集団)」の概念をきちんと解説してあるテキストをあまり見かけなくなりました²。アンサンブルの概念は統計熱力学において非常に重要であり本質ともいえるものですが、難解という理由で、初学者向けのテキストから削除されるのはとても残念なことです³。日常的に研究を進める上では、「アンサンブル」を気にしなくても、Boltzmann 分布式という結果を暗記しておけば、(Bose 凝縮や超伝導理論の研究者でない限り)支障はないかもしれません。しかし、目の前のマクロな物質に関する測定値や計算結果にミクロな描像にもとづく精緻な解釈を与えるためには、体系としての統計熱力学が必須です。分子系を複製したアンサンブルによる集団平均から熱力学量を得るという素晴らしい方法を生み出した J. Willard Gibbs 氏に敬意を払いつつ理解を深めることで、独創性で新規なアイデアが芽生えるかもしれません。

熱力学の偉大な成果である平衡定数は標準化学ポテンシャルから計算することができますが、熱力学自身は標準化学ポテンシャルを計算することができません。しかし、統計熱力学が誇る万能な“道具”である分配関数によって、分子1個のエネルギー構造と標準化学ポテンシャルがつながります。本書が、オングストローム単位⁴の世界から光年単位の宇宙スケールの世界まで、統計熱力学と熱力学にもとづいて物理化学的センスで眺める端緒になれば幸いです。

主な改版履歴を以下に記します。

- 第5版：付録4, 5を追記し、平衡定数を通じて熱力学と統計熱力学のつながりを明確にするための解説を追記しました。
- 第8版：付録2の熱力学関数を正準集団分配関数で表現する式の導出過程を平易な展開に書き換えました。
- 第12版：付録8を追記し、小正準集団、正準集団、大正準集団の分布式と分配関数を「系の複製 → 最確配置 → Lagrange の未定乗数法」型の展開により導出し、3つの統計集団を束縛条件の階層構造(式(669))により統一的に理解することを目指しました。
- 第16版：§5の正準集団による理想気体の補正 MB 統計、BE 統計、FD 統計について、文字通り未定な形になっていた未定乗数を決定し、1粒子状態の平均占有数の式を導出しました。
- 第17版：5.2を追記し、大正準集団により理想気体の補正 MB 統計、BE 統計、FD 統計を取り扱い、大分配関数と1粒子状態の平均占有数の式を導出しました。

¹ 筆者が学生時代にはなかったカラー刷りのテキストが珍しくなくなりました。

² 文献6は、著者逝去(2001年12月20日)のため改訂の機会がなくなりましたが、いわゆる教科書の中では、他書よりもはるかに詳しく小正準集団および正準集団が解説されています(第5章)。統計熱力学に限らず物理化学の教科書としてゆるぎない名著だと思います。

³ 講義も解説書も、わかりやすいことは非常に大切なことですが、「わかりやすい=理解しやすい」であって「わかりやすい=簡単」ではないと(筆者は)思います。

⁴ オングストロームは SI 単位ではないので0.1 nm とすべきですが、0.1 nm 単位では味気ないので、オングストロームを用いました。

謝辞

原稿をお読みいただき，貴重な御助言をくださると同時に，素晴らしい解説図を作成してくださった小口達夫 氏に深く感謝いたします。

統計熱力学における古典統計と量子統計の関係

2007年 1月 8日 初版第1刷
2007年 1月 28日 第2版第9刷
2007年 7月 5日 第3版第2刷
2011年 2月 20日 第4版第4刷
2012年 6月 12日 第5版第5刷
2012年 10月 8日 第6版第12刷
2016年 7月 31日 第7版第18刷
2018年 4月 22日 第8版第2刷
2020年 8月 16日 第9版第7刷
2023年 2月 19日 第10版第7刷
2023年 10月 1日 第11版第1刷
2023年 10月 22日 第12版第5刷
2023年 10月 29日 第13版第3刷
2023年 11月 5日 第14版第2刷
2023年 11月 26日 第15版第7刷
2023年 12月 24日 第16版第4刷
2024年 1月 14日 第17版第6刷

著者 山崎 勝義
発行 漁火書店

検印 

印刷 ブルーコピー
製本 ホッチキス
