

と部分系のエントロピーの和で表される。

(3) 接触前の平衡状態の部分系 1, 2 がもっているエネルギーをそれぞれ E_1^0, E_2^0 とする。それらの温度との関係は,

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\partial}{\partial E_1} S_1(E_1^0), \quad \frac{1}{T_2} = \frac{\partial}{\partial E_2} S_2(E_2^0),$$

となっている。接触前の温度は $T_1 > T_2$ とすると、熱接触によって、部分系 1 のエネルギーが部分系 2 に移動していくことが自然だと考えられる。エントロピーの変化は,

$$dS_{1+2}(E_1^0 + E_2^0) = \frac{\partial}{\partial E_1} S_1(E_1^0) dE_1 + \frac{\partial}{\partial E_2} S_2(E_2^0) dE_2 = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dE_1$$

ここで、 $1/T_1 - 1/T_2 < 0$ かつ $dE_1 < 0$ なので⁶、変化分は正、つまり増加していることがわかる。

また、平衡状態でのエネルギー分配 (E_1^*, E_2^*) はエネルギー ($E = E_1^0 + E_2^0$) 一定のもとでの最も確率の大きな分配である。すなわち、平衡状態で実現される分配の確率は、平衡状態でない初期条件としての分配 (E_1^0, E_2^0) の確率よりも大きい:

$$W_1(E_1^*)W_2(E_2^*) > W_1(E_1^0)W_2(E_2^0)$$

このことから,

$$S_{1+2}(E) > S_1(E_1^0) + S_2(E_2^0)$$

と言える。熱接触のために結合系のエントロピーは増大したことになる⁷。

問題 2-10 コインの統計力学的なエントロピー:

表向きのコインの数を $N_+ = pN$ とすると、その場合の数 $W(p)$ は,

$$W(p) = {}_N C_{N_+} = \frac{N!}{N_+!(N - N_+!)}$$

である。ここから決まる統計力学的エントロピーは,

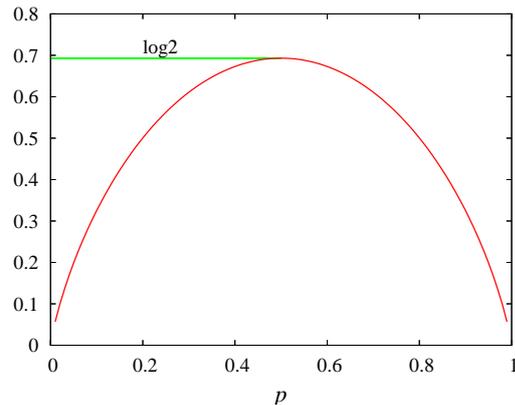
$$\frac{S(p)}{k_B} = \log W(p) = \log \left(\frac{N!}{N_+!(N - N_+!)} \right) \simeq -N [p \log p + (1 - p) \log(1 - p)]$$

最後の等式ではスターリングの項式を用いた。この式は二項エントロピーと呼ばれている。

⁶ここが自然な仮定になっている。

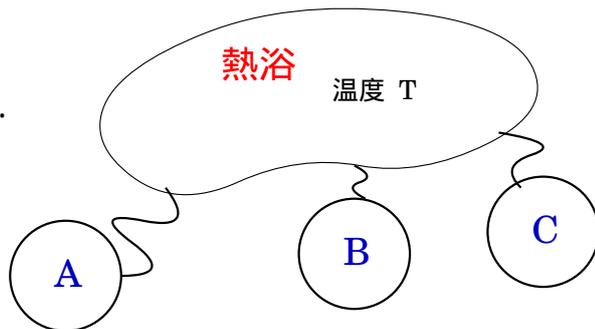
⁷しかし、これは熱力学第二法則を証明したことには全くなっていないことに注意されたい。エントロピー増大則を、統計力学の言葉で最も確率の大きな状態が実現すると言い替えただけである。あるいは、第二法則とうまく整合するような、エントロピーを統計力学的に設定したとみることでもできる。

この $S(p)$ を最大にする p は, $p = 0.5$ であり, そのときの値は, $N \log 2$ である. 丁度表裏が半分のときに一番エントロピーが大きいというわけであるが, この一番場合の数が $\sum_{k_B} \Omega_{k_B}$ 多くて, ぐちゃぐちゃした感じがわかるだろうか. 一方で表ばかり ($p=1$) や裏ばかり ($p=0$) は場合の数は一通りしか無く, エントロピーはゼロである.



問題 2-11 合成系の分配関数と自由エネルギー :

問題文に明記されていなくて, 想定されている状況がわかりにくかったかもしれない. 例えば右図のような状況を考えている. 大きな温度 T の熱浴に, 部分系 A,B,C が弱く接触しているとする. 部分系は (ほぼ) 独立とすれば, 確率の基本原則より独立事象の確率は積で表される.



そのときの分配関数もやはり積で表されるので, ほぼ自明に,

$$Z_{A+B+C} = Z_A Z_B Z_C \quad (2.21)$$

である. また対応する自由エネルギーは,

$$F_{A+B+C} = -\frac{1}{\beta} \log Z_{A+B+C} = -\frac{\log Z_A + \log Z_B + \log Z_C}{\beta} = F_A + F_B + F_C \quad (2.22)$$

が成り立つ.

問題 2-12 Maxwell の速度分布 :

(1) 理想気体のある気体分子が速度 $\mathbf{v} = (v_x, v_y, v_z)$ と $\mathbf{v} + d\mathbf{v} = (v_x + dv_x, v_y + dv_y, v_z + dv_z)$ の間にいる確率は,

$$P(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z \propto \exp\left(-\frac{\beta m}{2}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)\right) dv_x dv_y dv_z$$

であることは, 理想気体のカノニカル分布からわかる. ここでは大きさの分布関数 $F(v)$ を求めたいのだが, それは速度ベクトルの極座標による表示から求めることができる.

$$\begin{aligned} F(v) dv &\propto \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^\pi d\phi v^2 \sin \phi P(v_x, v_y, v_z) \\ &= \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^\pi d\phi v^2 \sin \phi \exp\left(-\frac{\beta m}{2}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)\right) \\ &= 4\pi v^2 \exp\left(-\frac{\beta m v^2}{2}\right) dv \end{aligned}$$

規格化定数を A とすると,

$$\begin{aligned} 1 &= A \int_0^\infty 4\pi v^2 e^{-\frac{\beta m}{2} v^2} dv, \quad \alpha = \frac{\beta m}{2} \text{ とおくと,} \\ &= 4\pi A \int dv \left(-\frac{d}{d\alpha} \right) e^{-\alpha v^2} = 4\pi A \left(-\frac{d}{d\alpha} \right) \frac{1}{2} \int_{-\infty}^\infty e^{-\alpha v^2} dv \\ &= 4\pi A \left(-\frac{d}{d\alpha} \right) \left(\frac{\pi}{\alpha} \right)^{1/2} = 2\pi A \frac{\pi^{1/2}}{2} \alpha^{-3/2} = A \left(\frac{2\pi}{\beta m} \right)^{3/2} \end{aligned}$$

であるので, $A = \left(\frac{2\pi}{\beta m} \right)^{-3/2}$ である. まとめると,

$$F(v) = \left(\frac{2\pi}{\beta m} \right)^{-3/2} 4\pi v^2 \exp\left(-\frac{\beta m v^2}{2}\right) = \frac{4}{\pi^{1/2}} \left(\frac{\beta m}{2} \right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{\beta m v^2}{2}\right) \quad (2.23)$$

となる. グラフは図3に示した.

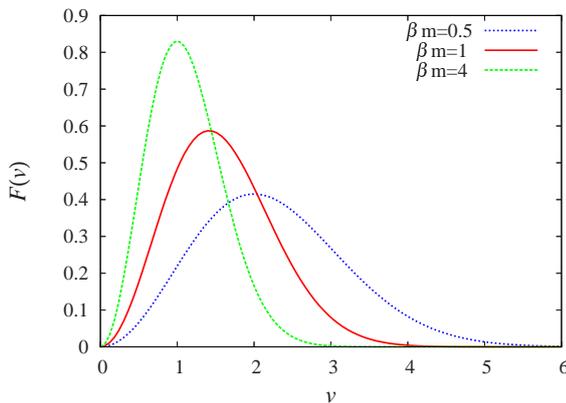


図3: 理想気体の速度分布. それぞれの線は異なる βm に対応している. ピークの位置は温度上昇とともに大きくなり, 幅は広がる.

(2) 二乗平均速度を求めてみる.

$$\begin{aligned} \langle v^2 \rangle &= \int dv v^2 F(v) = \int_0^\infty dv v^2 \frac{4}{\pi^{1/2}} \left(\frac{\beta m}{2} \right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{\beta m v^2}{2}\right) \\ &= \frac{4}{\pi^{1/2}} \left(\frac{\beta m}{2} \right)^{3/2} \int_0^\infty dv v^4 \exp\left(-\frac{\beta m v^2}{2}\right) = \frac{4}{\pi^{1/2}} \left(\frac{\beta m}{2} \right)^{3/2} \frac{d^2}{d\alpha^2} \frac{1}{2} \int_{-\infty}^\infty e^{-\alpha v^2} \\ &= \frac{4}{\pi^{1/2}} \left(\frac{\beta m}{2} \right)^{3/2} \frac{\pi^{1/2}}{2} \frac{3}{4} \left(\frac{\beta m}{2} \right)^{-5/2} = \dots = \frac{3}{\beta m} \end{aligned} \quad (2.24)$$

ここから平均速度 $\bar{v} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$ がわかる.

この結果は実は計算しなくてもわかる. 理想気体はエネルギー等分配則が成り立っているので,

$$\frac{m}{2} \langle v^2 \rangle = 3 \cdot \frac{k_B T}{2}$$

から上の結果は出てくる. $\langle v \rangle$ も同様に計算でき, 上の結果とはずれぬが, その温度依存性は変わらない.

(3), (4)

具体的な平均速度を上の式を使って求めてみる．ボルツマン定数 $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{J/K}$, 酸素分子の質量 $\sim 53.4 \times 10^{-27} \text{Kg}$ を用いると,

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{3 \cdot 1.38 \times 10^{-23} \cdot 293}{53.4 \times 10^{-27}}} \simeq 480 \text{m/s}$$

となる．これはとても速く感じられ，当時，気体分子運動論の批判の要因になった．具体的には温度 T の気体の入った箱を開放したときに拡散速度が上記のように高速でない実験結果が根拠であった．現実には気体分子が一様にその速度で運動しているわけではない．我々に衝突しても感じられるほど大きな力積はもっていない．

問題 2-13 カノニカル分布の別法：

(1) カノニカル分布の別法に関する問題．独立事象の確率が積で表さることから，その式の両辺をそれぞれ E_1 と E_2 で微分してみることにする．

$$\begin{aligned} \frac{d}{dE_1^l} P_{1+2}(E^{lm}) &= \frac{dP_1}{dE_1^l} P_2, \\ \frac{d}{dE_2^m} P_{1+2}(E^{lm}) &= P_1 \frac{dP_2}{dE_2^m}. \end{aligned}$$

一方で，二式の左辺は $\frac{d}{dE_1^l} P_{1+2}(E^{lm})$ であるので，両辺の比をとると，

$$\frac{dP_1}{dE_1^l} P_2 = P_1 \frac{dP_2}{dE_2^m} \implies \frac{P_1'}{P_1} = \frac{P_2'}{P_2} \quad (2.25)$$

となる．ここで'はそれぞれの引数での微分を意味する．この式がどんな E_1, E_2 に対しても成り立つには定数でなくてはならない．その定数を $-\beta$ とすると，確率 P_1 は

$$P_1(E_1^l) \propto \exp(-\beta E_1^l) \quad (2.26)$$

である．指数関数の形は非常に一般的な結果であることがわかる．また，ここまでの議論では物理の要素は何も入っていない．そのため，この段階では定数 β はその正負も含めて何も決まらない．

(2) そこで次に定数の意味を考えてみる．

(a) 分配関数の現れる全ての状態についての l の和をエネルギー E の和で書き換えることが出来る．クロネッカーのデルタ関数 δ_{E, E_l} を次のように定義する．

$$\delta_{E, E_l} = \begin{cases} 1, & E = E_l \\ 0, & E \neq E_l \end{cases} \quad (2.27)$$

この関数は $\sum_E \delta_{E, E_l} = 1$ の性質を持つことから，

$$Z = \sum_l \left(\sum_E \delta_{E, E_l} \right) e^{-\beta E_l} = \sum_E \left(\sum_l \delta_{E, E_l} \right) e^{-\beta E} \quad (2.28)$$

と表すことができる．最後の式の $\sum_l \delta_{E,E_l}$ は全ての状態 l についてそのエネルギーが E である場合の個数を数えているので，状態数 $W(E)$ に他ならない．

(b) 系 1 のエネルギーが E である確率は，規格化定数を $Z (= \sum_l \exp(-\beta E_l))$ として，

$$P(E) = \frac{\sum_l \delta_{E,E_l} e^{-\beta E}}{Z} = \frac{W(E) e^{-\beta E}}{Z} = \frac{1}{Z} \exp(-\beta E + \log W(E)) \quad (2.29)$$

となる．この確率を最大にする E ，すなわち尤もらしい E の条件は，

$$\frac{d}{dE} P(E) = \frac{1}{Z} \left[\left(-\beta + \frac{W'}{W} \right) e^{-\beta E + \log W} \right] = 0$$

である．つまり，

$$\frac{d}{dE} \log W(E) = \beta \quad (2.30)$$

である．

(c) ボルツマンのエントロピー S を $S = k_B \log W$ と導入すると，上の条件は，

$$\frac{1}{k_B} \frac{d}{dE} S = \beta$$

となり，熱力学の関係式⁸を思い出せば， β は温度 T を用いて

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad (2.31)$$

であることがわかる．

⁸ $\left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_V = \frac{1}{T}$

3 統計力学の基礎的考え方

問題 3-1 Kittel の Zipper 問題：

この問題のエネルギーは，

$$E = \sum_i^N \epsilon_i, \quad (\epsilon_i = 0 \text{ or } \epsilon)$$

であり，分配関数は全てのミクロな状態について，ボルツマン因子 $e^{-\beta E}$ を足しあわせばよい．温度が低くなると，エネルギーが低い状態，すなわち zipper は閉じている状態の確率が大きくなる．一方で，高温になると，他の状態の相対確率が大きくなるので，zipper は開いてくる．その様子を調べてみることにしよう．この問題でのミクロな状態はジッパーが端からいくつ開いているかで特徴付けられるので，その分配関数は，

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\epsilon_i=0,\epsilon} \exp(-\beta E) \quad (\text{但し，ジッパーの実現しうる状態だけ}) \\ &= \sum_{n=0}^N e^{-\beta \epsilon n}, \quad (\text{ここで } n \text{ は開いているジッパーの数}) \\ &= \frac{1 - (e^{-\beta \epsilon})^{N+1}}{1 - e^{-\beta \epsilon}} \end{aligned} \tag{2.1}$$

である．

平均連結数

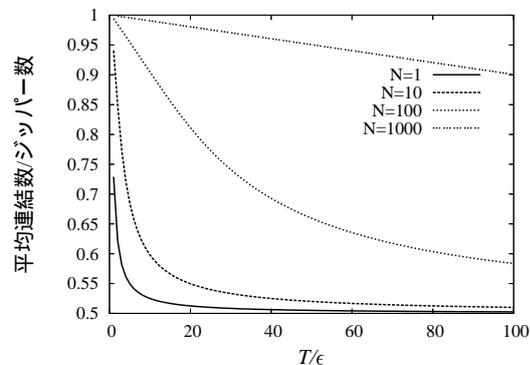
$$\begin{aligned} \langle n \rangle &= \frac{\sum_{m=0}^N (N-m)e^{-\beta \epsilon m}}{Z} = N - \frac{1}{Z} \sum_m m e^{-\beta \epsilon m} \\ &= \dots = N - \left[\frac{(N+1)e^{-\beta \epsilon (N+1)}}{1 - e^{-\beta \epsilon (N+1)}} - \frac{e^{-\beta \epsilon}}{1 - e^{-\beta \epsilon}} \right] \end{aligned} \tag{2.2}$$

高温極限では平均連結率 $\langle n \rangle / N$ の値は $1/2$ になることがわかる⁹．一方で，低温極限では，

$$\frac{\langle n \rangle}{N} \simeq 1 - \left(1 + \frac{1}{N}\right) e^{-\beta \epsilon (N+1)} + \frac{1}{N} e^{-\beta \epsilon} \simeq 1 - e^{-\beta \epsilon (N+1)}$$

である．この様子を下図に示した．

温度のスケールを ϵ で測ることにして，各ジッパー当たりの平均連結数（つまり連結確率）を温度の関数として描いてみる．ジッパー数 N 無限大の極限はとれないようである．長さが大きいほどなかなか解けなくなっている．これを DNA の簡単なモデルだと考えたのが Kittel であるが，実際の DNA はある温度で一気に解離が起こるようである．



⁹ どの状態も同じ確率で実現する．結局，zipper は半開きになる． β が小さいとして，実際に示せ．

問題 3-2 重力中の理想気体：

理想気体のときは力学的エネルギーは位置に全く依存していなかった．そのために位置の積分はただ体積が出てきただけであった．一様な重力があると，そうはいかない．重力の効果はどこに表せるだろうか？

(1) 理想気体に重力ポテンシャルを加えた系を考える．

分配関数：

$$\begin{aligned}
 Z &= \frac{1}{h^N N!} \int \cdots \int dx_1 dy_1 dz_1 \cdots dx_N dy_N dz_N \int \cdots \int dp_{x_1} dp_{y_1} dp_{z_1} \cdots dp_{x_N} dp_{y_N} dp_{z_N} \\
 &\quad \exp \left(-\beta \sum_i \left(\frac{p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2}{2m} + mgz_i \right) \right) \\
 &= \frac{1}{h^N N!} \left[A \int_0^\infty dz e^{-\beta mgz} \int d^3 p e^{-\frac{\beta \mathbf{p}^2}{2m}} \right]^N = \frac{1}{h^N N!} \left[A \frac{k_B T}{mg} (2\pi m k_B T)^{3/2} \right]^N \\
 &= \frac{1}{N!} \left[\frac{A}{mgh} (2\pi m)^{3/2} (k_B T)^{5/2} \right]^N \tag{2.3}
 \end{aligned}$$

(2) ヘルムホルツの自由エネルギー

$$F = -k_B T \log Z = -N k_B T \log \frac{1}{N!} \left(\frac{A (2\pi m)^{3/2} (k_B T)^{5/2}}{mgh} \right) \tag{2.4}$$

(3) 高さの期待値

ある粒子に注目して，その粒子の z 座標の期待値を計算する．

$$\langle z \rangle = \frac{\int_0^\infty dz z e^{-\beta mgz}}{\int_0^\infty dz e^{-\beta mgz}} = \frac{-\frac{k_B T}{mg} z e^{-\beta mgz} \Big|_0^\infty + \int_0^\infty dz \frac{k_B T}{mg} e^{-\beta mgz}}{-\frac{k_B T}{mg} e^{-\beta mgz} \Big|_0^\infty} = \frac{\left(\frac{k_B T}{mg} \right)^2}{\frac{k_B T}{mg}} = \frac{k_B T}{mg} \tag{2.5}$$

温度に比例して，高くなっていることがわかる．

(4) 運動量 p と位置 z は結合していないので，位置の自由度を積分してしまえば速度の情報は全く変わらず，速度分布は理想気体とは変わらない．

(5) エネルギー

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z = N \frac{\partial}{\partial \beta} \log \beta^{5/2} = \frac{5}{2} N k_B T \tag{2.6}$$

比熱は

$$C = \frac{\partial}{\partial T} E = \frac{5}{2} N k_B \tag{2.7}$$

である

(6) また，粒子当たりの位置エネルギーは， $\langle mgz \rangle = k_B T$ となる．理想気体のエネルギー期待値が $3k_B T/2$ であったことを思い出すと，この位置エネルギー分だけエネルギーの期待値は上がっている．このことが，粒子当たりの比熱を k_B だけ大きくしている．

問題 3-3 古典的調和振動子系：

計算の前に系の性質を概観してみる．カノニカル分布の取扱いでは，あるエネルギーが E_i であるミクロな状態 i が温度 T で実現する確率は， $\exp(-E_i/T)$ となる．温度が低くなれば，エネルギーの低い状態の実現する確率が顕著に大きくなる．この調和振動子系のエネルギーの低い状態は， $(\{x_i = 0, p_i = 0\})$ である．つまり，絶対零度では全ての振動子は釣り合いの位置にじっと止まっているというわけである．絶対零度から温度をあげると，振動子は励起¹⁰され，そのエネルギーを各振動子に分配する．その定量的な予言を見るのがここでの問題である．

(1) まず，分配関数は，

$$\begin{aligned} Z(T) &= \frac{1}{h^N} \int dx_1 \cdots dx_N \int dp_1 \cdots dp_N \exp[-\beta \mathcal{H}(\{x_i, p_i\})] \\ &= \left[\frac{1}{h} \int dx_1 \int dp_1 \exp \left[-\beta \left(\frac{p_1^2}{2m^2} + \frac{m\omega^2}{2} x_1^2 \right) \right] \right]^N \\ &= \left[\frac{1}{h} \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{1/2} \left(\frac{2\pi}{\beta m \omega^2} \right)^{1/2} \right]^N = \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega} \right)^N \end{aligned}$$

となる¹¹．ここで， $\hbar = h/2\pi$ である．

(2) 内部エネルギー $\langle E \rangle$ は，

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(T) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(\frac{1}{\beta \hbar \omega} \right)^N = N k_B T \quad (2.8)$$

であり，比熱は

$$C = \frac{\partial}{\partial T} \langle E \rangle = N k_B \quad (2.9)$$

である．最初の議論のとおり絶対零度の極限でエネルギーは0になり，そこから温度に比例してエネルギーは大きくなる．温度に比例することから，比熱は一定である．これはエネルギー等分配則に他ならない．次の問題でもう少し詳しく調べる．

また，エントロピー S は，

$$S = -\frac{\partial}{\partial T} F = -\frac{\partial}{\partial T} \left(-k_B T \ln \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega} \right)^N \right) = N k_B \left(\ln \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega} \right) + 1 \right) \quad (2.10)$$

¹⁰釣り合いの位置からずれたり，運動エネルギーを獲得したりして，エネルギーは上がる．

¹¹この問題では分配関数を $N!$ で割る必要はない．理想気体の場合には，粒子の不可分性から粒子の入れ換えに対する数えすぎを無くすために $N!$ で割っていた．それは一方でヘルムホルツ自由エネルギーの示量性を獲得するために必要な措置でもあった．しかし，ここでは，問題設定があいまいだったかもしれないが，一次元上に離れた一方向にしか振動しない N 個の振動子を考えている．端から順番に振動子に名前をつけると，完全に識別可能である．ここではその規格化は必要ない．それは自由エネルギーの示量性に関しても同じである．