

中村伝 『統計力学』

本稿は統計力学の教科書

中村伝, 1997, 統計力学 物理テキストシリーズ 10, 株式会社岩波書店, 東京

を, 要点と途中計算の分離した見通しの良い自己完結的テキストへと再構成し, さらに補足・考察を加えたノートである. ただし本稿は教科書の内容をほぼ網羅しているものの, 章末問題をはじめとして内容を多少, 取捨選択してある. さらに本稿には筆者の誤りや勘違いが潜んでいるかもしれないことをあらかじめ断っておく. 言うまでもなく, 原著を当てるに越したことはない.

なお本稿の他にも理論物理の各種ノートを以下のページで公開している.

<http://everything-arises-from-the-principle-of-physics.com/>

目次

第 I 章 熱力学の基本概念	3
第 II 章 熱——運動の一形態	25
第 III 章 力学と統計力学のはざま	48
第 IV 章 エントロピーと分布	61
第 V 章 状態和, 簡単な系への応用	83
第 VI 章 相平衡, 化学平衡および熱力学の第三法則	109
第 VII 章 量子気体	127
第 VIII 章 カノニカル分布とグランド・カノニカル分布	160
第 IX 章 理想的でない気体	180
第 X 章 溶体	200
第 XI 章 ゆらぎと相関	217
第 XII 章 非可逆過程	243
付録 A 音速の公式	273
付録 B Gauss 分布	276
付録 C ドリフト速度の係数 $1/2$ について	280
付録 D Langevin 方程式	283
付録 E Fokker-Planck 方程式	290

付録 F	Liouville の定理	299
付録 G	準古典的な波動関数と Bohr-Sommerfeld の量子化の規則	303
付録 H	d 次元球の体積	311
付録 I	弾性体の理論	313
付録 J	Boltzmann 方程式	318

第 I 章 熱力学の基本概念

§ 1. 熱力学的な状態

- 平衡状態…… 「いくら時間がたってもかわらない状態」
[しかしながら例えば常に一定の熱の流れを伴うような、定常的な非平衡状態を考え得る.]
気体の平衡状態を指定する状態変数
 - 例：気体の圧力 p と体積 V .
 - 一般には p と V の関数である 2 つの独立な量を状態変数に用いることができる.
- 温度
 - 熱力学の第零法則
「A と C, B と C がそれぞれ熱平衡にあるならば, A と B はかならず熱平衡にある」
→ 2 つの系 A, B が熱平衡にあるか, 第 3 の系 C を介して分かる.
ここで C は温度計の役割を果たしている.
[言い換えれば, 熱力学の第零法則は温度計を作れることを保証している.]
- 気体温度計
 - 経験温度 $t = f(p, V)$
 - 低密度での極限 [理想気体] に対して成り立つ Boyle の法則

$$pV = CT$$

で, 温度 T を定義できる (気体温度計の温度).

経験事実として

* 1atm の氷点で膨張率 $\alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T}$ は $1/273.15$ → 氷点は $T = 273.15^\circ$.

* Avogadro の規則 (0°C , 1atm の気体は 1mol で体積 22.4l を占める)

→ $C = R = 8.31 \times 10^7 \text{erg/deg} \cdot \text{mol}$: 気体定数.

こうして理想気体の状態方程式

$$pV = RT$$

を得る (「この書物では, ことわりのない限り 1mol の物質を考えている」).

[結局, 理想気体の状態方程式における T が気体温度計の温度となる.]

- 実在気体の状態方程式 $T = f(p, V)$.

§ 1 について

■理想気体の膨張率 (1.4) について シャルルの法則

$$V = V_0(1 + \alpha\theta) = V_0\alpha T \quad (\alpha = 1/273^\circ, \quad \theta : \text{セ氏温度})$$

において「膨張係数」が α になるのは膨張係数を $\frac{1}{V_0} \frac{\partial V}{\partial T}$ で定義したときであり, 式 (1.4) の $\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} = \frac{1}{T}$ は氷点でしか上のシャルルの法則の α に一致しないことに注意する.

■CGS 単位系 本書では CGS 単位系が用いられており，エネルギーの単位は p.4 に現れる

$$\text{erg(エルグ)} = (\text{g} \cdot \text{cm}/\text{s}^2) \times \text{cm} = \text{dyn} \times \text{cm}$$

である。

§ 2. 熱力学の第一法則

- 内部エネルギーが状態量 ↔ エネルギー保存.

実際，

もし系のひとつの状態にことなるエネルギーが伴うならば……何かうまい径路を見つけて，系も環境ももとの状態にもどるたびに仕事を生み出すような装置を発明できたであろう（第一種の永久機関）。

- 熱力学の第一法則

系に供給した仕事を A ，系に入った熱量を Q ，系の内部エネルギー変化を ΔE として，

$$\Delta E = Q + A.$$

（この関係で「熱量 Q が定義される」。）

- 理想気体では

– 内部エネルギーは温度だけの関数 $E(T)$ (§ 3)

– [Mayer の関係] $C_p - C_V = R$

→ 熱の仕事当量 $1\text{cal} = 4.185\text{J}$ (本稿次節で補足しつつまとめる)

§ 2 について

■保存則の書き方 第一法則の式 (2.3): $\Delta E = Q + A$ ではエネルギー保存則を，

$$(\text{系内部の変化量}) = (\text{外部とのやりとり})$$

という形に書いた。これは連続の式をはじめとした保存則の定式化の際の基本方針となる。しかしながら第一法則はしばしば，これを移項して $Q = \Delta E - A$ の形にも書かれる。

■仕事の符号

$$\begin{aligned} (\text{A が B にした仕事}) &= - (\text{A が B にされた仕事}) \\ &= - (\text{B が A にした仕事}) \\ &= (\text{B が A にされた仕事}). \end{aligned}$$

■熱の仕事当量 「熱量と仕事の単位の間の変換レートは第一法則から見つかる」 (p.6, 1.4) ことをそれ以降の議論が示しているのは以下のように分かる。定積・定圧変化で加える熱 $C_V \Delta T, C_p \Delta T$ を測定すると $C_p - C_V$ が cal/K を単位として出る。一方，理想気体に対して $C_p - C_V = R$ であり， R の値は erg/K を単位として既知だから換算レート (2.6) が分かる：

$$\underbrace{C_p - C_V}_{\text{cal/K}} = \underbrace{R}_{\text{erg/K}} \quad \rightarrow \quad \text{換算レート (2.6) : } 1\text{cal} = 4.2\text{J} = 4.2 \times 10^7 \text{erg}.$$

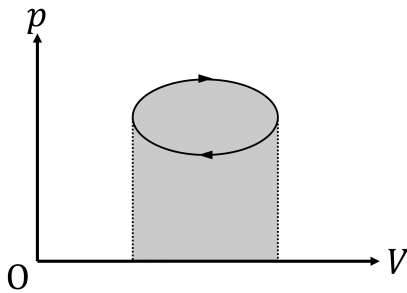


図1 外にする仕事

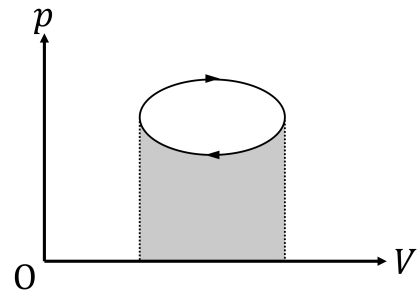


図2 外からされる仕事

次元解析 エントロピー S , Boltzmann 定数 k , 気体定数 R , 比熱 C_p, C_V に対して

$$[S] = [k] = [R] = [C_p] = [C_V] = \frac{(\text{エネルギー})}{(\text{温度})}.$$

§ 3. 可逆過程と不可逆過程

準静的過程 …… 「無限にゆっくり進む過程」

- 準静的過程では「系は平衡状態の系列を一步ずつたどってゆく」
→ p - V 平面上の道すじで表される.
- 1 サイクルの道すじに対して,

$$\oint dE = 0, \quad (E \text{ は状態量である})$$

$$\oint dQ \neq 0, \quad \oint dA \neq 0. \quad (Q, A \text{ は状態量ではない})$$

- 準静的過程では系と熱のやり取りをする環境の温度差は無限に小さい.
- 準静的過程では圧力と外力がつり合っているから, 外力のする仕事は $dA = -pdV$ とできる.
(仕事は気体の状態のとる道すじだけから定まる.)
作業物質がサイクル全体で外にする正味の仕事は

$$\oint dA = \oint pdV$$

と表され, p - V 図においてサイクルが囲う面積に対応する.

(図1 および図2 参照, 作業物質は体積 V が増大するとき外に正の仕事をする.)

- 準静的過程は可逆過程である.

Joule 過程

理想気体の内部エネルギーが温度だけの関数 $E = E(T)$ であることの実験的証拠 (図3 参照).

- 注意: 仕事の式 $dA = -pdV$ は自由膨張には適用できない.

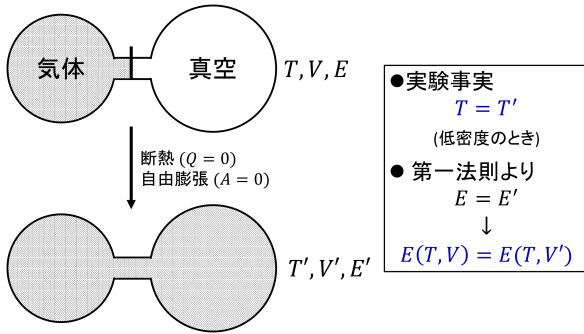


図3 Joule 過程

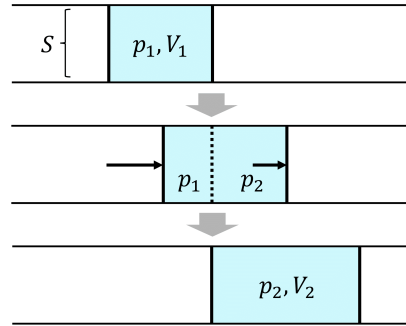


図4 Joule-Thomson 過程

- 理論的には理想気体に対して

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = 0$$

だから (第1の等号は式 (5.15), 第2の等号は状態方程式 $pV = RT$ による), $E = E(T)$.

理想気体の E が T だけの関数であることを, これまでは経験事実と考えて来た. 第二法則の段階では, これは状態方程式からの結論のひとつである. (p.23, 1.7-10)

Joule-Thomson 過程

図4 参照. [2つの部屋の圧力をそれぞれ p_1, p_2 に保って壁を移動させるには, 気体の体積は V_1 から V_2 に変化しなければならない.] 断熱過程であり, 熱力学第1法則は

$$E_2 - E_1 = p_1 S \cdot \frac{V_1}{S} - p_2 S \cdot \frac{V_2}{S} = p_1 V_1 - p_2 V_2. \quad (3.7)$$

2つの部屋の仕切り (破線) でつり合いが破れているため, Joule-Thomson 過程は非可逆である.

断熱可逆過程

ここでは理想気体を考え, 以下の条件 (断熱仕事変化という) を仮定する.

- 断熱変化 ($dQ = 0$)
- 「ゆっくりした」すなわち事実上, 外力とのつり合いを保つ変化
→ 各瞬間に気体の圧力 p と温度 T が一様な値として定義され, 状態方程式が成立.

このとき比熱比

$$\gamma \equiv \frac{C_p}{C_v}$$

を定義すると, **Poisson** の公式

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}, \quad \text{または} \quad pV^\gamma = \text{const}. \quad (1)$$

が成り立つ.

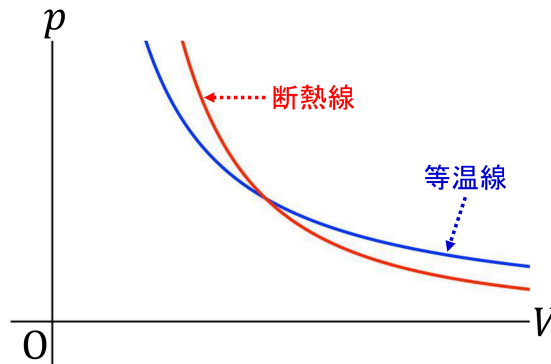


図5 断熱線 $PV^\gamma = \text{const.}$ と等温線 $PV = \text{const.}$

■断熱仕事変化と等温変化 断熱(仕事)膨張では気体が外部にした仕事の分だけ内部エネルギーが減少する*1。よって p - V グラフにおいて断熱線は等温線と図5のように交わる。

§ 3, 式の導出など

■Poisson の公式 (1) の導出

$$\begin{aligned} \text{断熱変化に対する第1法則} \quad dU = -dW, \quad \therefore nC_V dT = p dV, \\ \text{理想気体の状態方程式} \quad pV = nRT \end{aligned}$$

を辺々割ると

$$\frac{C_V}{R} \frac{dT}{T} = -\frac{dV}{V}$$

となる。これを変数分離して解くと、

$$\ln T = -\frac{R}{C_V} \ln V + \text{const}, \quad \therefore TV^{R/C_V} = \text{const.}$$

を得る。ここで Mayer の関係 $C_p = C_V + R$ を用いると

$$\gamma \equiv \frac{C_p}{C_V} = 1 + \frac{R}{C_V}$$

なので、第1式

$$TV^{\gamma-1} = \text{const.}$$

を得る。次いで状態方程式 $T = pV/nR$ を代入すると、第2式

$$pV^\gamma = \text{const.}$$

が導かれる。

対数関数の真数は本来、無次元量である。しかし真数 A が無次元量であっても、

*1 このことは式 (1) の導出過程における微分方程式 $dT/dV = -RT/C_V V (< 0)$ にも見て取れる。

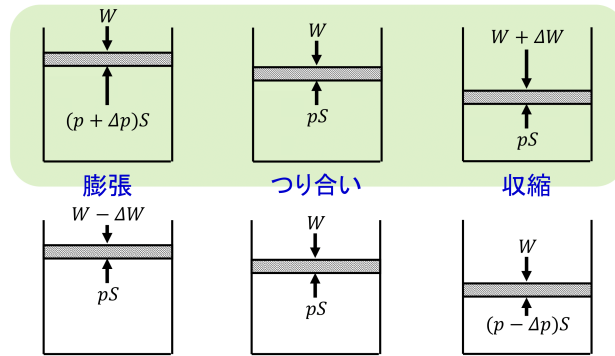


図6 準静的過程

次元を持つ量 B, C (ただし $A = BC$) を用いて

$$\log A = \log B + \log C$$

とできる。逆に言えば、真数を無次元化するのにこの関係を用いることができる。

- 上式では真数 T, V が次元を持っている。
しかし積分定数から適当な因子をとり出して
真数を無次元化することは常に可能だから、これは深刻な問題ではない。
- $\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+]$ における真数は正確には、
水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ を 1mol/L で割った無次元量である。

指数関数や三角関数の中身は常に無次元量である。 e^2 や $\sin 2$ は定義されているけれど、
 $e^{(2 \text{メートル})}$ や $\sin(2 \text{秒})$ などは定義されない。

§ 3 について

■ 準静的過程 (p.8) 気体を膨張・収縮させるのに教科書では図6上段の緑の方法を考えている。準静的過程として、代わりに下段のように考えても良い。

■ 「準静的過程では……外部から気体に加える仕事 A は気体の状態のとり道すじだけから定まる」 (p.8, 下から4,3行) について ここでは準静的でない場合を考えよう。

図7のように一端を可動式のピストンとする、 x 軸に沿った直断面 S のシリンダーに気体を封入する。シリンダー内の気体は膨張することで、外に仕事をする。外圧を $p_{\text{外}}$ とすると、外からの力 $p_{\text{外}}S$ に逆らって気体がピストンを位置 $x = x_A$ から $x = x_B$ まで動かす仕事は

$$W = \int_{x_A}^{x_B} p_{\text{外}} S dx = \int_A^B p_{\text{外}} dV$$

と表される ($dV = Sdx$ は気体の体積変化)。

ここでシリンダー内部の気体の圧力 p ではなく、外圧 $p_{\text{外}}$ を用いなければならないことに注意する。 $p > p_{\text{外}}$ のとき差 $\int (p - p_{\text{外}}) dV$ は、ピストン自体の質量を無視すれば、気体自身の流れの巨視的な運動エネルギーに変わる。その流れはやがて気体分子の器壁への衝突と内部摩擦により止められ、最終的にはそのエネルギーは

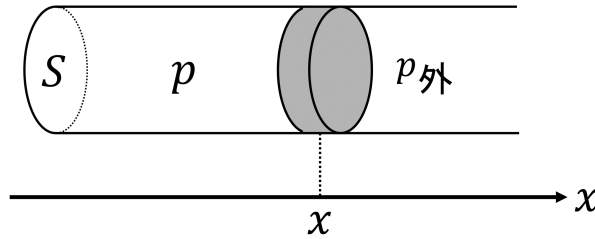


図7 シリンダー内の気体

気体分子の熱運動のエネルギー、つまり内部エネルギーに変わるので、その余分な仕事は外にした仕事に含まれない。もっともこのような場合、気体内部にムラができ、気体の圧力を一義的に定義できないことが多い。(ただし各位置で圧力が定まっていれば、圧力分布を場として定義することはできると考えられる。

■一般の形の容器 準静的過程における仕事の公式 $W = \int_A^B p dV$ は、1次元的なシリンダーに限らず一般の形の容器に対しても適用できる。実際、任意の形状の袋に気体を閉じ込めた場合を考え、袋の面要素を df 、その外向き法単位ベクトルを \mathbf{n} とすると、気体が面要素を微小距離 \mathbf{D} だけ変位させる仕事は $(pndf) \cdot \mathbf{D}$ である。よって気体の圧力 p がいたるところで一様であれば、これを表面積分の外に出すことができ、気体のする仕事は

$$W = \int \mathbf{D} \cdot (pndf) = p\Delta V, \quad \Delta V = \int \mathbf{D} \cdot \mathbf{n}df : \text{容積変化}$$

で与えられる。

■Joule-Thomson 過程の式 (3.7) の下2行について 「理想気体では、この [式 (3.7) の] 右辺は $R(T_1 - T_2)$ になるから、この過程で温度変化があらわれないならば、Joule の結論 (3.6) [$E(T, V) = E(T, V')$] は正しい」とある。これは、理想気体に対して $E = E(T)$ とすると

$$\text{式 (3.7)} \Leftrightarrow E_1(T_1) + RT_1 = E_2(T_2) + RT_2 \Leftrightarrow T_1 = T_2$$

となるためである。

■Poisson の式 (3.9) に対する若干の注意 気体が断熱的に ($dQ = 0$) 真空中に拡散していく場合には、

- 「ゆっくりした」、したがって可逆な変化ではないから、Poisson の公式を適用することはできない。
- 気体は外に仕事をしないから ($dW = 0$) 断熱自由膨張と呼ばれる。
 - これとの対比で冒頭のゆっくりした断熱変化を (既に言及したように) 断熱仕事膨張と呼ぶ。
- このとき内部エネルギーは変化せず、したがって温度は変化しない。
 - 現実の気体では気体は拡散する際、分子間引力に逆らって仕事をするため、温度がわずかに下がる (Joule-Thomson 効果 (= 冷蔵庫の作動原理))。

§ 4. 熱力学の第二法則

「第一法則は変化の向きについてなにも知らせはくれない」(p.13)。そこで次の第二法則をおく。

1. 平衡系にはエントロピーと呼ばれる状態量 S が定義される。

無限小の可逆過程で系に入った熱量を dQ とすると, $dS = \frac{dQ}{T}$.

可逆過程 $A \rightarrow B$ でのエントロピー変化はその代数和

$$\Delta S \equiv S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

で与えられる.

* T は絶対温度または Kelvin の温度.

* エントロピーには付加定数だけの不定がある.

2. 閉じた系では, 実際に起こる変化では系のエントロピーは常に増加する.

* 閉じた系: 外部と熱や仕事のやりとりがない系.

第二法則の前半の部分

まず絶対温度 T として, 気体温度計の温度 (θ で表す) を考えれば良いことを示す.

2つの熱源 $T_1, T_2 (< T_1)$ の間で働く可逆機関を考えよう. 系は熱源 T_1 から熱 Q_1 を奪い, 熱源 T_2 に熱 Q_2 を捨てるものとする. このときエントロピーは状態量なので, 1 サイクルにおける変化量は,

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0.$$

よって $Q_1 : Q_2 = T_1 : T_2$.

他方そのような熱機関の具体例として, (1mol の) 理想気体を作業物質とした Carnot サイクルを考えると,

$$Q_1 : Q_2 = \theta_1 : \theta_2 \tag{4.7}$$

が見出される (導出は下記).

以上より絶対温度 T は気体温度計の温度 θ に比例しており, 「もし 1atm の水の沸点の氷点の間を 100 に目盛るならば, 絶対温度は気体温度計の温度と同じである」(p.15).

なお,

- 第一法則より系のした仕事は $W = Q_1 - Q_2$ なので, Carnot サイクルの効率は

$$\eta \equiv \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

– 絶対零度の意味は, 最大の効率 $\eta = 1$ が $T_2 = 0$ で実現されるということのなかに含まれている.

- Carnot サイクルでは2つの等温過程で入るエントロピー Q_1/T_1 と出るエントロピー Q_2/T_2 が等しく, これを ΔS と置いたとき, 機関のする仕事 $W = Q_1 - Q_2$ は

$$W = (T_1 - T_2) \times \Delta S$$

と表される. これは

$$(\text{水力タービンから取り出せる仕事}) = (\text{落差}) \times (\text{水量})$$

に例えられる.

第二法則の後半の部分

第二法則の後半の部分 (エントロピーの増大) を適用するに当たって次のことに注意する.

- 熱のやりとりのある部分系の結合系全体は閉じた系となるので, 「エントロピーの増大」を適用できる.
- 結合系のエントロピーの和は, 部分系のエントロピーの和で与えられる.
(熱量 dQ の加算性→エントロピー変化 dS の加算性)

(a) 第二法則→ Kelvin の原理 「大気や海のような熱の‘宝庫’から動力をいくらでもひきだすことができ」(p.17)る機関を考える. そのような機関は第二種の永久機関と呼ばれ, 正確には1サイクルの間に熱源(温度 T)から熱量 $Q [> 0]$ をとり, それ以外に何の変化も残さない機関と述べるができる. このとき系のエントロピー変化はゼロだから [エントロピーは状態量ゆえ], 全体のエントロピー変化は熱源のエントロピー変化 $-Q/T$ に一致する. 第二法則によれば, これは正になるから, [はじめの想定に反して] $Q < 0$ でなければならぬ. これは第二法則が, 第二種の永久機関を禁止していることを意味している [Kelvin(Thomson)の原理, Ostwald の原理].

(b) 第二法則→可逆過程の熱効率の最大性, Clausius の原理 同様に温度 T の熱源から熱量 dQ を奪って, 1サイクルの非可逆過程が運行される時, 第二法則は

$$\oint \frac{dQ}{T} < 0$$

と表される (Clausius の不等式) [不等号の向きに注意]. これは可逆過程における式 (4.9): $\oint \frac{dQ}{T} = 0$ [エントロピーは状態量ゆえ] と比較される.

さて, 温度 $T_1, T_2 (< T_1)$ の熱源の間で働く可逆機関の熱効率は

$$\eta_{\text{rev}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

であることを見た. 非可逆機関では Clausius の不等式 $\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} < 0$ が成り立つから, その熱効率は $\eta < \eta_{\text{rev}}$ となる (確認は下記).

次にサイクルを逆向きに運行し, 仕事 W を与えて熱源 T_2 から熱 $Q_2 [> 0]$ を汲み上げ, 熱源 T_1 に熱 $Q_1 [> 0]$ を捨てる過程を考える (冷却機関). [図 9 参照. 逆向きの運行よりここでも $Q_1 > Q_2$ であり, $W = Q_1 - Q_2$.] 冷却機関の効率を $\bar{\eta} = W/Q_1 = 1 - (Q_2/Q_1)$ で定義すると, [可逆な冷却機関の効率は再び $\eta_{\text{rev}} = 1 - (T_2/T_1)$ で与えられ,] $\bar{\eta} > \eta_{\text{rev}}$ が導かれる (確認は下記). ここで低温の熱源から高温の熱源に熱を汲み上げるだけで, それ以外に何もしない機関を考えると, [$Q_1 = Q_2$ より] 冷却効率 $\bar{\eta}$ はゼロであることになる. これは $\bar{\eta} > \eta_{\text{rev}} (\geq 0)$ に反しているから, そのような機関は不可能である. [これを Clausius の原理という. 言い換えれば, 仕事 $W = Q_1 - Q_2 = 0$ で低温から高温に熱が流れることはできない.]

§ 4, 式の導出など

■Carnot サイクルの式 (4.7) の導出 理想気体を作業物質とする Carnot(カルノー) サイクルは次の過程から成る (図 8 参照). ただしここでは気体温度計の温度を T で表している.

- A→B 温度 T_+ から T_- への断熱膨張
- B→C 温度 T_- の等温圧縮 (恒温熱源 T_- へ Q_- 放熱)
- C→D 温度 T_- から T_+ への断熱圧縮

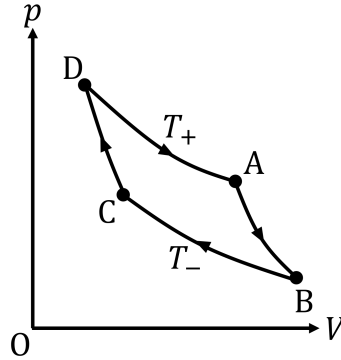


図8 Carnot サイクル

- D→A 温度 T_+ の等温膨張 (恒温熱源 $T_+ (> T_-)$ から Q_+ 吸熱)

過程 $i \rightarrow j$ で気体の吸収する熱量を Q_{ij} , する仕事を W_{ij} , 内部エネルギー変化を ΔU_{ij} と書く.

- A→B $Q_{AB} = 0$ より

$$W_{AB} = -\Delta U_{AB} = nC_V(T_+ - T_-).$$

- B→C $\Delta U_{BC} = 0$ より

$$Q_- = -Q_{BC} = -W_{BC} = -\int_{V_B}^{V_C} p dV = -nRT_- \int_{V_B}^{V_C} \frac{dV}{V} = nRT_- \ln \frac{V_B}{V_C}.$$

- C→D $Q_{CD} = 0$ より

$$W_{CD} = -\Delta U_{CD} = -nC_V(T_+ - T_-).$$

- D→A $\Delta U_{DA} = 0$ より

$$Q_+ = Q_{DA} = W_{DA} = \int_{V_D}^{V_A} p dV = nRT_+ \int_{V_D}^{V_A} \frac{dV}{V} = nRT_+ \ln \frac{V_A}{V_D}.$$

熱効率 $\eta = 1 - \frac{Q_-}{Q_+}$ を求めるには以上のうち, D→A における吸熱量 Q_+ と B→C における放熱量 Q_- を用いれば十分である. ここで断熱過程 A→B, C→D に対する Poisson の公式

$$T_+ V_A^{\gamma-1} = T_- V_B^{\gamma-1}, \quad T_+ V_D^{\gamma-1} = T_- V_C^{\gamma-1}$$

を辺々割ると

$$\frac{V_A}{V_D} = \frac{V_B}{V_C}, \quad \therefore Q_- : Q_+ = T_- : T_+$$

が見出されるので, Carnot サイクルの熱効率

$$\eta = 1 - \frac{Q_-}{Q_+} = 1 - \frac{T_-}{T_+}$$

を得る.

なお上式よりサイクル全体の第1法則

$$W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} + W_{DA} = Q_+ - Q_-$$

が成り立っていることが直接確かめられる.

■式 (4.13): $\eta < \eta_{\text{rev}} < \bar{\eta}$ の確認 まず熱機関を順の向きに運行したとき, Clausius の不等式は $\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} < 0$ となり, これは

$$\frac{Q_1}{T_1} < \frac{Q_2}{T_2} \Leftrightarrow \frac{Q_1}{Q_2} < \frac{T_1}{T_2} \Leftrightarrow \frac{Q_2}{Q_1} > \frac{T_2}{T_1}$$

と書き換えられる. よって

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1} = \eta_{\text{rev}}$$

を得る.

次に冷却機関として逆向きに運行したとき, Clausius の不等式は $\frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1} < 0$ を意味する. 上式との類似性より, 今度は

$$\bar{\eta} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} > 1 - \frac{T_2}{T_1} = \eta_{\text{rev}}$$

が得られる.

§ 4 について

■絶対温度 T と気体温度計の温度 θ の関係について 教科書の議論は次のようにアレンジできる.

$$\begin{aligned} \text{エントロピーの定義} &\Rightarrow \eta = 1 - (T_2/T_1) \quad (\text{熱力学的) 絶対温度, Kelvin 温度 } T \text{ に対して} \\ \text{状態方程式} &\Rightarrow \eta = 1 - (\theta_2/\theta_1) \quad \text{気体温度計の温度, 分子運動論的溫度}\theta \text{ に対して} \end{aligned}$$

第 2 法則 (η の最大性) より η の 2 式は一致し, 2 つの温度は目盛りの縮尺の任意性を除いて同じである*2.

なお, 絶対温度を用いてエントロピーが定義され, このとき同時に (エントロピーとの関係で) 絶対温度が定義されるというのは一見するとトートロジーのようである. しかし絶対温度 T に気体温度計の温度 θ を用いれば良いことが判明した今, そのことは表面的な問題に過ぎない (事実上, 解消されている).

■式 (4.13) の説明について 結局, 図 9 の熱機関と冷却機関の効率の表式は等しく $\eta = \bar{\eta} = 1 - (Q_2/Q_1)$ であり, 両者で Q_1, Q_2 が受け取る熱か捨てる熱かの意味が異なることに応じて

$$\begin{aligned} \eta &= 1 - \frac{Q_2}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1} = \eta_{\text{rev}}, \\ \bar{\eta} &= 1 - \frac{Q_2}{Q_1} > 1 - \frac{T_2}{T_1} = \eta_{\text{rev}} \end{aligned}$$

となる.

■Carnot の定理 熱機関の仕組みや作業物質を問わず, Carnot 機関の熱効率 $1 - (T_-/T_+)$ が温度 T_+ と T_- の間で働く熱機関の最大効率となる. このことは **Carnot の定理** と呼ばれる. また Carnot によれば, ただ 1 つの温度の熱源から他に何らの変化を残すことなしに有効な仕事を得ること (第 2 種の永久機関) は不可能である. これは前述の Kelvin の原理である. 我々は第二法則 (エントロピー増大則) から, この Carnot の定理と Kelvin の原理を導いたことになる.

ここでは Kelvin の原理から Carnot の定理を論証してみよう. 証明は以下のような帰謬法 (背理法) による [1, pp.262–263]. 高温の熱源 T_+ から Q_+ の熱を得て W の仕事をし, $Q_+ - W$ の熱を低温の熱源 T_- に捨

*2 『ファインマン物理学 II』20-2 では第 2 法則から絶対温度を用いた状態方程式を導き, これを確かめた [1, pp.277–280].

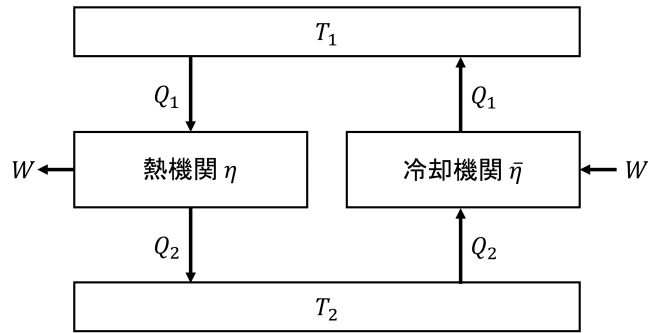


図9 熱機関と冷却機関

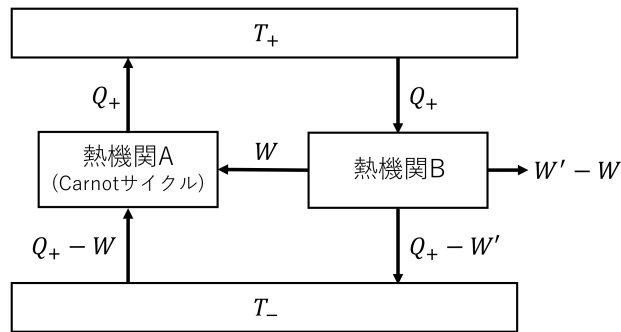


図10 Carnot の定理の証明 (帰謬法)

てる Carnot サイクル A を考える。ここで同じく高温の熱源 T_+ から Q_+ の熱を得て、Carnot サイクルよりも大きな仕事 $W' (> W)$ を引き出せるサイクル B があつたと仮定しよう (図10 参照, サイクル B は $Q_+ - W'$ の熱を T_- に捨てる)。Carnot サイクルは理想気体の準静的過程を利用しており、それ故、可逆機関であることに注意すると、サイクル B を回して得た仕事 W' のうち W を用いて Carnot サイクル A を逆向きに作動させることができる。このときサイクル A は低温の熱源 T_- から $Q_+ - W$ の熱をくみ上げて、 Q_+ の熱を高温の熱源 T_+ に戻す。正味では低温の熱源 T_- から $W' - W$ の熱をくみ上げて有効な仕事 $W' - W$ を得たことになり、高温の熱源 T_+ に変化はない。これは冒頭の Carnot の要請に反するため、Carnot サイクルよりも高い熱効率を持ついかなる熱機関もあり得ず、Carnot サイクルの熱効率が (与えられた温度 T_+ と T_- の間で働く) 熱機関の効率の最大値となる。

§ 5. 道すじによらない量

可逆過程では、第二法則 (4.1): $dQ = TdS$ を第一法則に代入した

$$dE = TdS - pdV \quad (5.1)$$

が成り立つ。[エントロピーを定義する可逆過程の式 (4.1): $dQ = TdS$ は第二法則に含まれているものと見なされている。]

表 1 熱力学的な特性関数 E, H, F, G

状態量	変数	表式	状態量の微小変化	Maxwell の関係
E	S, V	E	$TdS - pdV$	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$
H	S, p	$E + pV$	$TdS + Vdp$	$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$
F	T, V	$E - TS$	$-SdT - pdV$	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$
G	T, p	$E - TS + pV$	$-SdT + Vdp$	$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

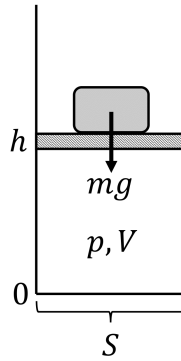


図 11 エンタルピー H の意味

示量性と示強性

- 示量性の量 …… 物質の量に比例する量 (体積, エントロピーなど)
- 示強性の量 …… 物質の量に無関係な量 (圧力, 温度など)

上式 (5.1) において S と T , V と p は互いに共役な関係にある。ここで示量変数と示強変数が互いに共役であるとは、それらの積がエネルギーの次元を持つ場合を言う。

熱力学的な特性関数

(内部) エネルギー E の Legendre 変換により, エンタルピー H , Helmholtz の自由エネルギー F , Gibbs の自由エネルギー G が得られる (表 1 参照)。例えば温度 T が固定されて状況下では, T を状態変数に持つ特性関数を用いるのが便利である。

■エンタルピー H の意味 図 11 のようにシリンダー内の気体の圧力を一定値 $p = mg/S$ に保つ。このときピストンに乗せた重りの位置エネルギー $mg \cdot h = pS \cdot h = pV$ を含めた全エネルギー $E + pV$ がエンタルピー H に相当する。

■Helmholtz の自由エネルギー F の意味 断熱過程では仕事をした分, 系の内部エネルギーが減少する:

$$\Delta E = - \int_1^2 p dV.$$

他方，等温過程では

$$\Delta F = - \int_1^2 p dV$$

が成り立つ。これは等温過程で仕事に転換できるエネルギーが $F = E - TS$ であり，内部エネルギー E のうち TS は束縛されているものと解釈できる。

■ Maxwell の関係 表 1 における「Maxwell の関係」について，一般に

$$dz = K dx + L dy$$

が全微分であるための条件は，Maxwell の関係

$$\left(\frac{\partial K}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial L}{\partial x} \right)_y \quad (5.10)$$

で与えられる ($\partial^2 z / \partial x \partial y = \partial^2 z / \partial y \partial x$ による) [本稿次節で補足].

■ 公式の特筆

$$E = F + TS = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) \right)_V. \quad (5.8)$$

また系の体積が等温的に V_1 から V_2 へ変化するとき，系の得る熱量は

$$Q = T \int_1^2 dS = T \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV = T \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV. \quad (5.11)$$

最後の等号では Maxwell の関係を用いた。これは理想気体の等温変化に対する式 (3.11): $Q = \int p dV = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$ を再現する。

経験的データ

まず測定によって得られる種々の重要な係数を挙げる。

$$\text{定積比熱 } C_V \equiv \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V,$$

$$\text{定圧比熱 } C_p \equiv \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p,$$

$$\text{膨張係数 } \alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p,$$

$$\text{等温圧縮率 } \kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T,$$

$$\text{断熱圧縮率 } \kappa_S \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S.$$

さて， T と V を状態変数にとると，式 (5.1): $dE = T dS - p dV$ の帰結として，これらがそれぞれ dT, dV 変化したときの E の変化は

$$dE = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left\{ T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right\} dV \quad (5.15)$$

と表される (導出は下記). 右辺第 1 項の係数は定積比熱 $C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$ である. また第 2 項における $(\partial p / \partial T)_V$ は膨張係数 α と等温圧縮率 κ_T を用いて

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = - \frac{(\partial V / \partial T)_p}{(\partial V / \partial p)_T} = - \frac{\alpha}{\kappa_T} \quad (5.18)$$

と表される (導出は下記). よって C_V, α, κ_T の経験的データを用いて, 変化 dT, dV に伴う内部エネルギー変化 dE を求められる.

次に状態変数を T, p に選び, 対応して dE の代わりに dH を考えると,

$$dH = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left\{ -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + V \right\} dp \quad (5.20)$$

が成り立つ (導出は下記). 右辺の係数は膨張率 $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ と定圧比熱 $C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$ が含まれているだけで, これらの経験的データを用いて変化 dT, dp に伴うエンタルピー変化 dH を求められる.

Joule-Thomson 過程では式 (3.7) によってエンタルピー $H = E + pV$ が一定となる. そこで H が一定の条件下で圧力を変化させた場合の温度変化を調べると, 上式 (5.20) より

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{V}{C_p} (\alpha T - 1) \quad (5.23)$$

が見出される (導出は下記). 適当に温度が低ければ, 実在の気体では一般にこの Joule-Thomson 係数は正になることが分かっている. よって Joule-Thomson 過程を繰り返して [気体を圧力の低い部屋に移して] いくと, 気体の温度を下げてゆくことができる (\rightarrow 気体の液化機に応用).

エントロピー

理想気体のエントロピーは

$$S = C_V \ln T + R \ln V + a, \quad (5.26)$$

$$S = C_p \ln T - R \ln p + a + R \ln R, \quad (5.27)$$

と計算される (導出は下記). [§ 4 で見たように,] エントロピーには付加定数 a の任意性がある.

§ 5, 式の導出など

■表 1 における「状態量の微小変化」の式の導出 式 (5.1): $dE = TdS - pdV$ より

$$dH = d(E + pV) = TdS + Vdp,$$

$$dF = d(E - TS) = -SdT - pdV$$

$$dG = d(E - TS + pV) = -SdT + Vdp$$

を得る. Legendre 変換である.

■式 (5.15) の導出

$$dE = TdS - pdV$$

$$= T \left\{ \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \right\} - pdV$$

$$= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left\{ T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right\} dV : (5.15). \quad \left(\because \text{Maxwell の関係 } \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \right)$$

■式 (5.18) の導出

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT$$

において $dp = 0$ とおくと, [恒等式として]

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = 0$$

が得られる. これを書き換えて式 (5.18):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\frac{(\partial V/\partial T)_p}{(\partial V/\partial p)_T} = -\frac{\alpha}{\kappa_T}$$

を得る.

■式 (5.20) の導出

$$dH = TdS + Vdp$$

$$= T \left\{ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp \right\} + Vdp$$

$$= T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left\{ -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V \right\} dp : (5.20). \quad \left(\because \text{Maxwell の関係 } \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right)$$

■式 (5.23) の導出 エンタルピー変化 (5.20) が経験的データに関係付けられることをあからさまに書くと,

$$dH = C_p dT + \{(1 - \alpha T)V\} dp$$

となる. よってエンタルピーが一定の過程を想定して $dH = 0$ とおくと, 式 85.23):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{V}{C_p} (\alpha T - 1)$$

が得られる.

■理想気体のエントロピー (5.26), (5.27) の導出 エントロピーは状態量であることに注意して, 図 12, 図 13 の積分路を用いてエントロピー変化を計算すると,

$$\begin{aligned} S(T_1, V_1) - S(T_0, V_0) &= \int_{T_0}^{T_1} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V=V_0} dT + \int_{V_0}^{V_1} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T=T_1} dV \\ &= \int_{T_0}^{T_1} \frac{C_V dT}{T} + \int_{V_0}^{V_1} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV, \quad \left(\because \text{Maxwell の関係 } \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \right) \\ &\quad (\leftarrow 2 \text{ 組の経験的データ } C_V, (\partial p/\partial T)_V = -\alpha/\kappa_T) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S(T_1, p_1) - S(T_0, p_0) &= \int_{T_0}^{T_1} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p=p_0} dT + \int_{p_0}^{p_1} \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T=T_1} dp \\ &= \int_{T_0}^{T_1} \frac{C_p dT}{T} - \int_{p_0}^{p_1} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dV \quad \left(\because \text{Maxwell の関係 } \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right) \\ &\quad (\leftarrow 2 \text{ 組の経験的データ } C_p, (\partial V/\partial T)_p = \alpha V) \end{aligned}$$

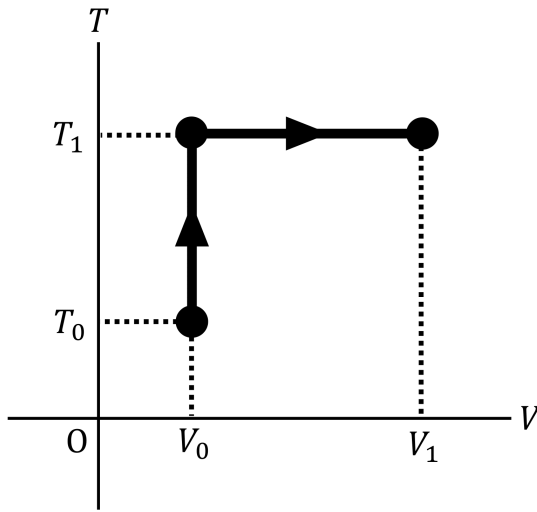


図 12 T-V 平面上の積分路

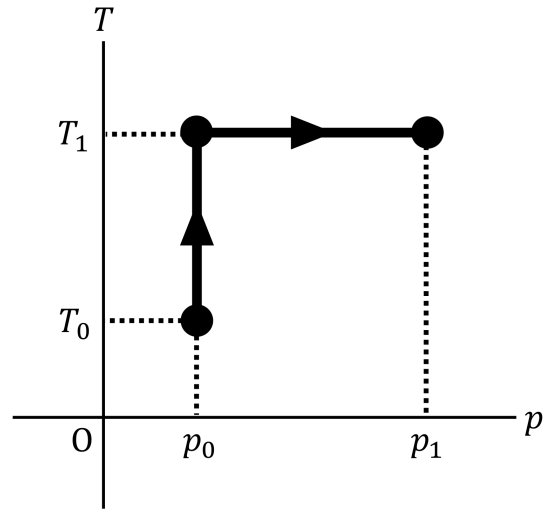


図 13 T-p 平面上の積分路

となる．ここで C_V, C_p は温度に依らないものと仮定すると，理想気体 ($pV = RT$) に対して

$$S = C_V \ln T + R \ln V + a,$$

$$S = C_p \ln T - R \ln p + b$$

と積分される (a, b は定数)．[付加定数 a, b を用いて真数を無次元化できることに改めて注意を促しておく.]

第 2 式は

$$S = (C_V + R) \ln T - R \ln \frac{RT}{V} + b = \{C_V \ln T + R \ln V\} - R \ln R + b$$

と書き換えられるので，これは確かに第 1 式と等価であり， $a = -R \ln R + b$ と同定される．以上より式 (5.26), (5.27) が得られる．

§ 5 について

■示強性の量について 圧力，温度など，物質の量に無関係な量として定義される．これは一見すると，局所的に定義された量と言えそうである．ただし系の内部エネルギー E やエントロピー S のような示量性の量についても，局所的な密度量 (単位体積当たりの量) e, s を定義できることに注意する．

■式 (5.8): $E = -T^2 \frac{\partial(F/T)}{\partial T}$ について $\beta = \frac{1}{kT}$ を導入すると $\frac{\partial}{\partial \beta} = -kT^2 \frac{\partial}{\partial T}$ なので，

$$E = \frac{\partial}{\partial \beta}(\beta F)$$

とも書ける．

■Maxwell の関係 (5.10) について 関連して，完全微分方程式の解法について述べる．

1 階微分方程式

$$P(x, y)dx + Q(x, y)dy = 0 \tag{2}$$

は，左辺 $Pdx + Qdy$ がある関数 $u(x, y)$ の全微分となっているとき完全微分方程式と呼ばれ，その一般解は

$$u(x, y) = \text{const}$$

で与えられる．そして式 (2) が完全微分方程式であるための条件は

$$\frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial Q}{\partial x}$$

である [2, p.17].

このことは次のように解釈できる．式 (2) が完全微分方程式であれば，ベクトル場 (P, Q) の線積分 (終点を (x, y) とする) は経路によらず

$$\int^{(x,y)} (Pdx + Qdy) = u(x, y) + \text{const}$$

となるはずである．これはベクトル場 (P, Q) に渦が無いこと

$$\frac{\partial Q}{\partial x} - \frac{\partial P}{\partial y} = 0$$

を意味する．

■式 (5.18) の導出に関連して

$$\begin{aligned} dV &= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp \rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 0, \\ dp &= \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT = 0 \rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = 0 \end{aligned}$$

のいずれからとも，式 (5.18):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\frac{(\partial V/\partial T)_p}{(\partial V/\partial p)_T} = -\frac{\alpha}{\kappa_T}$$

が得られる (教科書では第 2 式を利用した)．これらは

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -1$$

と書くこともできる．

一般にこのような関係式は，Jacobian を用いて次のように導くことができる [3, p.13].

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \frac{\partial(z, y)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(z, y)/\partial(z, x)}{\partial(x, y)/\partial(z, x)} = -\frac{(\partial y/\partial x)_z}{(\partial y/\partial z)_x}, \quad \therefore \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -1.$$

問題

I.1 温度一定の下での圧力の高さ依存性 [1, pp.198–199]

理想気体を仮定し，分子質量を m ，数密度を n ，質量密度を $\rho = mn$ と書くと，状態方程式は

$$p = nkT = \frac{\rho}{m} kT$$

と表される．図 14 のような鉛直方向の気柱を考えると，厚み Δz の薄片部分に関する力のつり合いより

$$0 = p(z)S - p(z + \Delta z)S - \rho(S\Delta z)g = \left(\frac{dp}{dz} + \rho g\right) S\Delta z, \quad \therefore \frac{dp}{dz} = -\rho g = -\frac{mg}{kT}p$$

となる．よって圧力の高さ分布

$$p(z) = p(0) \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right)$$

が得られる．(実際の気体は温度一定でないため，この結果を適用できないことに注意する．)

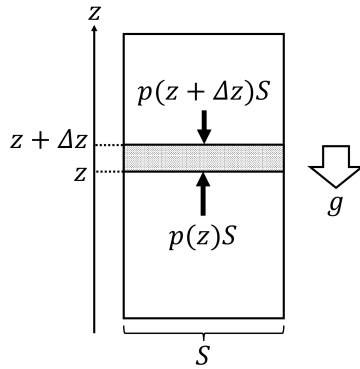


図 14 鉛直方向の気柱

■参考——重力場の中の理想気体 したがって密度分布もまた

$$n(z) = n(0) \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right)$$

のように、高さとともに薄まっていく。これはカノニカル分布の形をしている (Boltzmann の法則)。低温の極限 $T \rightarrow 0$ では、気体は気柱の底 (例えば $z = 0$ に選べる) の近くのみ存在することになる。

後で学ぶカノニカル分布の理論を適用して、内部エネルギー E を求めてみよう。気体が底面 $0 \leq x, y \leq L$ 、高さ $0 \leq z \leq H$ の箱に閉じ込められているとすると、分配関数 (§ 20 で定義)

$$Z = \frac{1}{N!} \int \frac{d^{3N}x d^{3N}p}{h^{3N}} \exp\left[-\beta \sum \left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + mgz\right)\right] = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{3N/2} \Omega$$

における配置分配関数 (§ 23 で定義) は

$$\begin{aligned} \Omega &= \int d^{3N}x \exp\left(-\beta mg \sum z\right) = \left(\int_0^L dx \int_0^L dy \int_0^H dz e^{-\beta mgz}\right)^N \\ &= \left(L^2 \frac{1 - e^{-\beta mgH}}{mg\beta}\right)^N \end{aligned}$$

と評価されるので、内部エネルギーは

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = NkT \left(\frac{5}{2} - \frac{e^\alpha}{e^\alpha - 1}\right)$$

と求まる。ここに $\alpha \equiv \frac{mgH}{kT}$ は位置エネルギーの尺度 mgH と熱運動のエネルギー尺度 kT の比である。これは重力がないとき ($\alpha \rightarrow 0$)、通常の内部エネルギーの公式を再現する。

$$E \rightarrow \frac{3}{2}NkT.$$

これは高温の極限 $\alpha \ll 1$ に対する結果でもある。なお高さ $H \rightarrow \infty$ (したがって $\alpha \rightarrow \infty$) の極限では $E \rightarrow \frac{5}{2}NkT$ となる。

1.2 Otto サイクル (理想的なガソリン・エンジン)

Otto サイクルは図 15 のような過程で作動する。理想気体 (n モル) を仮定すると、第 1 法則より

$$Q_1 = \frac{3}{2}nR(T_3 - T_2), \quad Q_2 = \frac{3}{2}nR(T_4 - T_1).$$

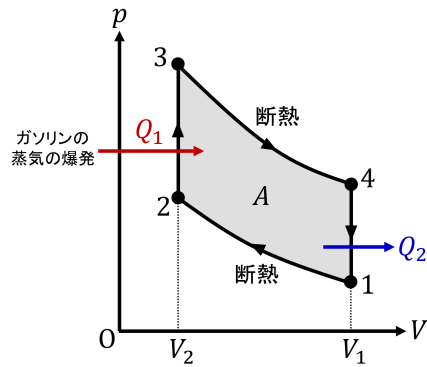


図 15 Otto サイクル

エンジンの効率は

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \frac{\frac{T_4}{T_1} - 1}{\frac{T_3}{T_2} - 1}.$$

ここで断熱変化に対する関係 $TV^{\gamma} = \text{const}$ より

$$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_1}{T_2} = \frac{T_4}{T_3}, \quad \therefore \frac{T_4}{T_1} = \frac{T_3}{T_2}$$

が成り立つので,

$$\eta = 1 - \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}$$

を得る.

1.3 流体を圧力 p_1 から p_2 まで等温圧縮したときの, 発熱量の公式 $Q = \int_{p_1}^{p_2} V\alpha dp$ の証明

膨張率の定義 (1.4): $\alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ と Maxwell の関係 (M4): $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ より, 等温変化 dp による発熱量が

$$dQ = -T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp = T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp = TV\alpha dp$$

と表されることによる.

1.4 熱力学的な関係式の証明

$$\text{膨張率 } \alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \quad \text{等温圧縮率 } \kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T, \quad \text{断熱圧縮率 } \kappa_S \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S.$$

■(1) $C_p - C_V = \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T}$ の証明 定圧変化 ($dp = 0$) において温度と体積がそれぞれ dT, dV 変化したとすると, エントロピー変化は

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV, \quad dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT$$

と表される。これらを等置し、今の場合 dV と dT の比が $(\partial V/\partial T)_p$ を意味することに注意すると、

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$$

が成り立つ。よって

$$\begin{aligned} C_p - C_V &= T \left\{ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \right\} \\ &= T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \\ &= T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad \left(\because \text{Maxwell の関係 (M3)} : \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right) \\ &= -T \frac{(\partial V/\partial T)_p^2}{(\partial V/\partial p)_T} \quad \left(\because \text{式 (5.18)} : \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\frac{(\partial V/\partial T)_p}{(\partial V/\partial p)_T}\right) \\ &= \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T} \end{aligned}$$

を得る。

■(2) $\frac{C_p}{C_V} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S}$ の証明

$$\text{式 (5.14)} : dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV,$$

$$\text{式 (5.19)} : dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp$$

において断熱変化 ($dS = 0$) を考えると、 dV, dp と dT の比は $(\partial V/\partial T)_S, (\partial p/\partial T)_S$ の意味になるので、

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

が成立する。これらの比をとると

$$\frac{C_p}{C_V} = \frac{T(\partial S/\partial T)_p}{T(\partial S/\partial T)_V} = \frac{(\partial S/\partial p)_T}{(\partial S/\partial V)_T} \times \frac{(\partial p/\partial T)_S}{(\partial V/\partial T)_S} = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \times \frac{1}{(\partial V/\partial p)_S} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S}$$

が得られる。

■(3) $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V, \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p$ の証明

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V, \quad C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$$

および Maxwell の関係

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

を用いると、

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T &= T \left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\right)_T = T \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\right)_V = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V, \\ \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T &= T \left(\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p\right)_T = T \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\right)_p = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p \end{aligned}$$

を得る.

第 II 章 熱——運動の一形態

§ 6. 理想気体の圧力

単原子分子理想気体の気体分子運動論 (教科書の議論は図 16 の緑の矢印). [青の矢印を採る場合には, 状態方程式の代わりに平均運動エネルギー $\varepsilon = \frac{3}{2}kT$ を温度 T の定義式と見なす.]

§ 6 について

■ 図 16 における理想気体の圧力 (6.5): $p = \frac{2}{3}n\varepsilon$ の導出 体積 V を占める理想気体の圧力 (6.5):

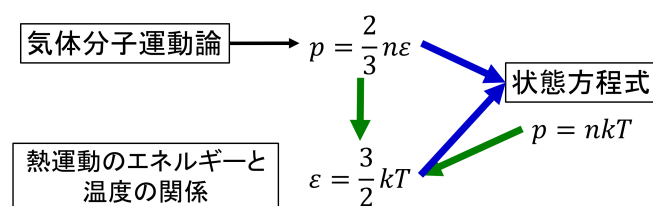
$$pV = \frac{1}{3}Nm \langle v^2 \rangle$$

の代わりに, 示強変数だけを用いて (したがって局所的な関係として) 理想気体の圧力を表すことを考える. 今, 図 17 のように微小面積 ΔS を持つ x 軸に垂直な壁面を考え, ここに衝突する分子 (質量 m) が壁に及ぼす圧力 p を調べよう. (ただし弾性衝突を仮定する. これは分子のエネルギーが減らないような断熱壁を考えることに対応している.) 各時刻 t に分子の位置が \mathbf{x} 周りの微小体積 d^3x に含まれ, 速度が \mathbf{v} 周りの微小な範囲 d^3v に含まれる分子数を $n(\mathbf{x}, \mathbf{v})d^3x d^3v$ と書いて状態空間 (\mathbf{x}, \mathbf{v}) の粒子数密度 $n(\mathbf{x}, \mathbf{v})$ を定義する. 以下では位置 \mathbf{x} と時刻 t 依存性を省略して, これを単に $n_{\mathbf{v}}$ と書く. 微小時間 Δt のうちに面積 ΔS に衝突する, 速度範囲 d^3v (ただし $v_x > 0$) に含まれる分子は図 17 の柱の体積 $v_x \Delta t \Delta S$ に含まれていなければならないから, その個数は

$$n_{\mathbf{v}}(v_x \Delta t \Delta S) d^3v$$

である. 1 個の分子は弾性衝突の際, 壁に x 成分 $2mv_x$ の力積を及ぼすから, 壁の受ける力積は

$$p \Delta S \Delta t = \int_{v_x > 0} 2mv_x n_{\mathbf{v}}(v_x \Delta t \Delta S) d^3v$$



n : 分子数密度, ε : 1分子の平均エネルギー

図 16 理想気体の周辺議論の関係

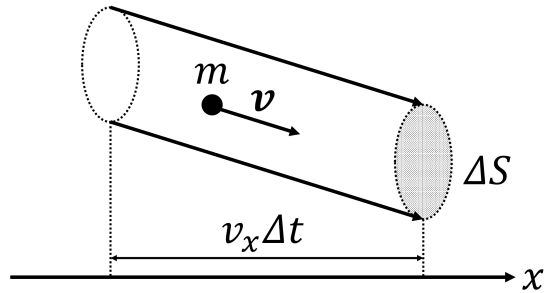


図 17 気体分子のもたらす圧力

と表される。よって圧力は

$$p = 2m \int_{v_x > 0} v_x^2 n_{\mathbf{v}} d^3v = m \int v_x^2 n_{\mathbf{v}} d^3v \quad (\text{等方性 } n_{(-v_x, v_y, v_z)} = n_{(v_x, v_y, v_z)})$$

$$= n \langle m v_x^2 \rangle,$$

$$n = \int n_{\mathbf{v}} d^3v : \text{分子数密度}, \quad \langle m v_x^2 \rangle = \frac{\int v_x^2 n_{\mathbf{v}} d^3v}{\int n_{\mathbf{v}} d^3v}$$

となる。これと同様の導出は、例えば文献 [4, pp.10–11] に見られる。

衝突シリンダーの重なりについて

原子の異なる運動方向 $\langle \theta, \phi \rangle$ に対する体積 $v \cos \theta$ の柱 (衝突シリンダー) は互いに重なるが、それぞれの中の原子は速度が異なる向きのものを考えているから、上式の積分数え上げられている原子には重複がない。§ 8 の粒子数流束 (8.2) や § 9 の輸送される運動量 (9.7) の計算についても同様である。

数密度・確率密度について [5, p.85]

連続変数 x については、それがちょうどある値 x をとる確率を上手く定義できない。そこで x が幅 Δx に含まれる確率を $P(x)\Delta x$ と書いて確率密度 $P(x)$ を定義する。このとき $\Delta x \rightarrow 0$ とすると、確率は $P(x)\Delta x \rightarrow 0$ となる。これは x が正確にある値をとる確率を、幅 Δx が言わば狭すぎるために定義できないことに対応している。なお教科書では § 10 で初めて数密度が導入される。

■理想気体の圧力について ビリアル定理を理想気体に適用すると $E = \frac{3}{2}pV$ が導かれる (問題 III.3)。粒子 (分子) 間に相互作用がある場合には、ビリアル定理は

$$\left\langle \frac{1}{2} \sum_{a,b} F_{ab,i} (x_{aj} - x_{bj}) \delta(\mathbf{r}_b - \mathbf{r}) \right\rangle = \delta_{ij} \delta(p - nkT)$$

を与える。ただし粒子 a, b, \dots の位置を $\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b, \dots$ 、粒子 a が粒子 b から受ける中心力を \mathbf{F}_{ab} 、そのデカルト座標成分を添字 i, j, \dots で指定しており、また n は気体の粒子数密度である。さらにここでは時間平均の代わりに、グランドカノニカル分布 (§ 36) による平均値 $\langle \dots \rangle$ を考えている [6, p.30]。

理想気体では左辺の粒子間力はゼロだから、状態方程式 $p = nkT$ が再現される。上式は圧力が理想気体の値と、粒子間相互作用の寄与を表す付加的な項の和で与えられることを意味している。ところで理想気体の圧力は図 17 の微小面積に衝突する粒子が及ぼす力積から計算できる。これは粒子が壁を通過できるならば、粒子の移動による運動量の流入量と見なすこともできる。したがって気体の圧力への寄与は、

$$\underbrace{(\text{粒子の流入による運動量変化})}_{\rightarrow \text{理想気体の圧力}} + \underbrace{(\text{粒子間力による運動量変化})}_{\rightarrow \text{理想気体からのズレ}}$$

と分けて理解することができる。

■ Boltzmann 定数 $k = R/N_A$ について 粗く言うと k は “マイクロな” (それ故、基本的な) 定数であるのに対し、 R は “マクロな” 定数である。

■ 「気体中での音速は $(\partial p / \partial \rho)_S$ の平方根で与えられる」 (pp.31-32) について 付録 A 参照。

§ 7. 速度分布

1 成分の気体 (同種粒子系) を考える。教科書では速度を $\mathbf{v} = (\xi, \eta, \zeta)$ と表記している。

速度分布関数 [速度空間での原子の数密度]

数学的には無限小として扱えるが、密度を定義するのに十分多くの原子数を含む速度空間の体積 $\Delta^3 v$ (教科書の記法で Δv) に対して

$$(\Delta^3 v \text{ 中の原子数}) = N(\mathbf{v}) \Delta^3 v$$

と書いて、速度分布関数 $N(\mathbf{v})$ を定義する。

平衡状態で $N(\mathbf{v})$ は変化しない。

順の衝突と逆の衝突

(同質量を持つ) 2 原子の完全弾性衝突

$$(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2) \rightarrow (\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2)$$

に対し、逆の衝突

$$(\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2) \rightarrow (\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2)$$

[単なる時間の巻き戻しではない (本稿次節を参照)] もエネルギー・運動量保存則を満たす：

$$\mathbf{v}_1 + \mathbf{v}_2 = \mathbf{v}'_1 + \mathbf{v}'_2, \quad v_1^2 + v_2^2 = v_1'^2 + v_2'^2.$$

詳細なつりあいの原理/Maxwell の速度分布則

平衡状態では任意の衝突について順と逆の衝突頻度が等しいこと (詳細なつりあいの原理) [本稿次節で考察] から、Maxwell の速度分布

$$N(\mathbf{v}) = N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} \quad (7.17)$$

を得る (導出は下記)。

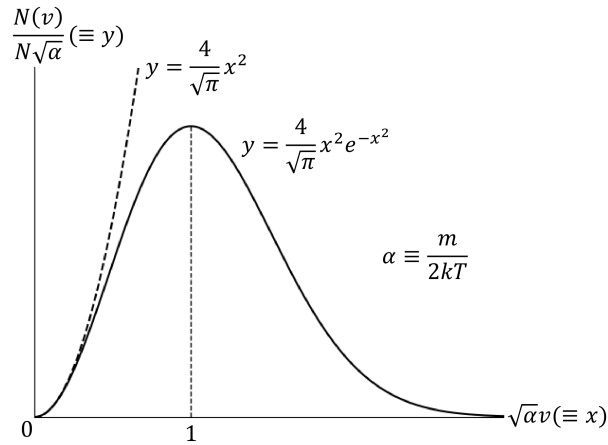


図 18 速さの分布関数 (7.18). 球殻体積の因子 ($\sim v^2$) に従って増大し, 次いで Gauss 分布の因子 $e^{-\alpha v^2}$ によって減衰する. グラフの軸は無次元化してある.

速さの平均値, 最確値

§ 6 の内容と合わせてまとめる. 気体分子の速さの目安には速度の 2 乗平均 (6.12):

$$v_s = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

他にも, 速さの分布関数

$$N(v) = 4\pi v^2 \times \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2/2}{kT}\right) \quad (\because N(v)dv = N(\mathbf{v}) \underbrace{4\pi v^2 dv}_{\text{球殻体積}}) \quad (7.18)$$

(図 18 参照) から求まる以下のものがある.

$$\text{速さの最確値 } v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}}, \quad (\text{速さの分布関数 } N(v) \text{ を最大にする } v)$$

$$\text{速さの平均値 } \langle v \rangle \equiv \int_0^\infty v \frac{N(v)}{N} dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}. \quad (\text{速さの分布から求めた平均値})$$

[ここで kT は (運動) エネルギーの次元を持つので kT/m は (速度)² の次元を持つ. よって共通の因子 $(kT/m)^{1/2}$ は速度の次元を持っている.] いずれも $(kT/m)^{1/2}$ 程度であり, 音速 (6.13):

$$c = \sqrt{\frac{\gamma kT}{m}} \quad (\text{理想気体に対して})$$

と同程度である.

光のスペクトルの Doppler 拡がり

速度分布則の証拠となる実験の 1 例を紹介する. 速度分布 (7.17) によると, 速度の x 成分に関する分布は Gauss 分布

$$N(v_x) = \int N(\mathbf{v}) dv_y dv_z = N \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-mv^2/2kT}$$

で与えられる。さて、原子が静止状態で出す光の波長を λ_0 とすると、速度成分 v_x を持つ原子から発せられた、 x 方向に進む光の波長は

$$\lambda = \left(1 - \frac{v_x}{c}\right) \lambda_0 \quad (3)$$

となる (Doppler 効果) [本稿次節で補足]。原子の出す光のスペクトルの強度 J_λ は、波長 λ の光を出す、速度

$$v_x = \nu_0 \Delta\lambda \quad (\Delta\lambda \equiv \lambda - \lambda_0, \nu_0 \equiv c/\lambda_0)$$

の原子数密度 $N(v_x = \nu_0 \Delta\lambda)$ に比例する [本稿次節で補足] :

$$J_\lambda \sim N(\nu_0 \Delta\lambda) \sim \exp\left[-\frac{m\nu_0^2}{2kT}(\Delta\lambda)^2\right]. \quad (4)$$

このように光のスペクトルもまた速度分布を反映して Gauss 型となり、スペクトル幅 $\sim \frac{1}{\nu_0} \left(\frac{kT}{m}\right)^{1/2}$ は高温で広がりを持つ。高温の気体のスペクトル幅は速度分布則の証拠となる。

§ 7, 式の導出など

■ Maxwell の速度分布 (7.17) の導出 衝突前の 2 粒子の速度範囲 $\Delta^3 v_1, \Delta^3 v_2$ に対応する衝突後の速度範囲を $\Delta^3 v_1', \Delta^3 v_2'$ と書くと、

$$\Delta^3 v_1' \Delta^3 v_2' = \Delta^3 v_1, \Delta^3 v_2 \quad (7.6)$$

が成り立つ [本稿次節で補足]。よって詳細なつりあいの原理

$$N(\mathbf{v}_1)N(\mathbf{v}_2)\Delta^3 v_1, \Delta^3 v_2 = N(\mathbf{v}_1')N(\mathbf{v}_2')\Delta^3 v_1' \Delta^3 v_2'$$

は $N(\mathbf{v}_1)N(\mathbf{v}_2) = N(\mathbf{v}_1')N(\mathbf{v}_2')$ を意味する。

さて、等方的な気体を考えると、平衡状態の $N(\mathbf{v})$ は \mathbf{v} の向きにはよらず、その大きさ (したがって v^2) の関数 $N(v^2)$ となると考えられる [特に関数の名前 N は変えない]。すると詳細なつりあいの原理より

$$N(v_1^2)N(v_2^2) = N(v_1'^2)N(v_2'^2).$$

ここで $v_2' = 0$ とおき、エネルギー保存則を考慮すると

$$N(x)N(y) = N(0)N(x+y)$$

を得る。この式を y で微分して $y = 0$ を代入すると、

$$\frac{N'(x)}{N(x)} = \frac{N'(0)}{N(0)} = \text{const} \equiv -\alpha, \quad \therefore N(x) = Ae^{-\alpha x} \quad \text{i.e.} \quad N(\mathbf{v}) = N(v^2) = Ae^{-\alpha v^2}$$

が得られる。規格化定数 A は

$$N = \int N(\mathbf{v})d^3v = A \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha \xi^2} d\xi \right)^3 = A \left(\frac{\pi}{\alpha} \right)^{3/2}, \quad \therefore A = N \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{3/2}$$

と定まる。係数 α は全エネルギーの条件

$$\begin{aligned} \frac{3}{2}NkT &= \int \frac{1}{2}mv^2 N(\mathbf{v})d^3v = A \frac{1}{2}m \int v^2 e^{-\alpha v^2} d^3v = A \frac{1}{2}m \left(-\frac{\partial}{\partial \alpha} \right) \int e^{-\alpha v^2} d^3v = A \frac{1}{2}m \left(-\frac{\partial}{\partial \alpha} \right) \left(\frac{\pi}{\alpha} \right)^{3/2} \\ &= \frac{3}{2}N \cdot \frac{1}{2}m \frac{1}{\alpha} \quad \left(\because A = N \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{3/2} \right) \end{aligned}$$

から $\alpha = m/2kT$ と求まる。以上より Maxwell の速度分布 (7.17) が得られる。

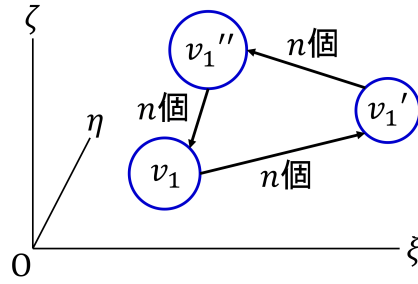


図 19 $N(\mathbf{v})$ は不変だが、詳細なつりあいの原理が破られる例

§ 7 について

■逆の衝突 (教科書の図 II.3(p.35)) について もとの衝突 $(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2) \rightarrow (\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2)$ を時間反転した衝突 $(-\mathbf{v}'_1, -\mathbf{v}'_2) \rightarrow (-\mathbf{v}_1, -\mathbf{v}_2)$ に、さらに空間反転を施すと、逆の衝突は $(\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2) \rightarrow (\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2)$ が得られる [7, § 2].

■式 (7.6) とその 2 行下「なぜかという、中心線方向 \mathbf{e} を座標軸のひとつにとると上式は明らかになりたっており」について 原子 1,2 が接触したときの中心を結ぶ線の方向を \mathbf{e} と書く. $\mathbf{e} \parallel z$ 軸とすると, $\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2$ がそれぞれ

$$\begin{pmatrix} \xi_1 \\ \eta_1 \\ \zeta_1 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \xi_1 + \Delta\xi_1 \\ \eta_1 + \Delta\eta_1 \\ \zeta_1 + \Delta\zeta_1 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} \xi_2 \\ \eta_2 \\ \zeta_2 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \xi_2 + \Delta\xi_2 \\ \eta_2 + \Delta\eta_2 \\ \zeta_2 + \Delta\zeta_2 \end{pmatrix}$$

を動いて埋める体積素の積が $\Delta^3 v_1 \Delta^3 v_2 = \Delta\xi_1 \Delta\eta_1 \Delta\zeta_1 \times \Delta\xi_2 \Delta\eta_2 \Delta\zeta_2$ となる時、これに伴い $\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2$ はそれぞれ

$$\begin{pmatrix} \xi_1 \\ \eta_1 \\ \zeta_2 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \xi_1 + \Delta\xi_1 \\ \eta_1 + \Delta\eta_1 \\ \zeta_2 + \Delta\zeta_2 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} \xi_2 \\ \eta_2 \\ \zeta_1 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \xi_2 + \Delta\xi_2 \\ \eta_2 + \Delta\eta_2 \\ \zeta_1 + \Delta\zeta_1 \end{pmatrix}$$

を動いて埋める体積素の積が $\Delta^3 v'_1 \Delta^3 v'_2 = \Delta\xi_1 \Delta\eta_1 \Delta\zeta_2 \times \Delta\xi_2 \Delta\eta_2 \Delta\zeta_1$ となる. こうして式 (7.6):

$$\Delta^3 v'_1 \Delta^3 v'_2 = \Delta^3 v_1, \Delta^3 v_2$$

を得る. 我々は証明に際して $\mathbf{e} \parallel z$ 軸を仮定したが、この結果は座標系の相対的な位置関係が時間変化しない、単なる空間回転に対しては不変と考えられる.

■詳細なつりあいの原理 (p.36) について 詳細なつりあいの原理 (p.36) は $N(\mathbf{v})$ を不変に保つ唯一の方法ではない. 例えば図 19 のように、速度空間において体積素 $\Delta^3 v_1$ 中の粒子が n 個、衝突により単位時間に体積素 $\Delta^3 v'_1$ に移るとき (この n には流入量を含めない)、体積素 $\Delta^3 v'_1$ からではなく他の体積素 $\Delta^3 v''_1$ から n 個の粒子が供給されるとしても、 $\Delta^3 v_1$ 中の粒子数は変化しない. (Einstein の輻射の法則に関してこれと同様の議論が『ファインマン物理学 II』 p.240 脚注に見られる [1, p.240].)

§ 19 では平衡状態で詳細なつりあいの原理が成り立つことが導かれる. 全粒子の質量が共通だから § 19 の運動量空間における詳細なつりあいの原理は速度空間におけるものと読み替えられる.

■ Maxwell の速度分布 (7.17) について

$$\text{Maxwell の速度分布 (7.17)} \Leftrightarrow \frac{N(\mathbf{v})}{N} = \left(\frac{1}{2\pi kT/m} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2/2}{kT}\right).$$

- $N(\mathbf{v})/N$ は無作為に選んだ分子の速度が \mathbf{v} である確率密度である。
 - 確率密度は $N(\mathbf{v})$ に比例し, $\int d^3v(\text{確率密度}) = 1$ と規格化されているから。
- 右辺の指数関数 $\exp\left(-\frac{mv^2/2}{kT}\right)$ は Boltzmann 因子 (p.101) である (M-B 分布の 1 例)。
 - kT は (運動) エネルギーの次元を持つから, 指数の中身は確かに無次元量である。
- 前の係数 $\left(\frac{1}{2\pi kT/m}\right)^{3/2}$ は, 2π を除けば次元解析から得られるものである。
 - kT は (運動) エネルギーの次元を持ち, $[kT/m] = (\text{速度})^2$ である。
 - よって $\left(\frac{1}{kT/m}\right)^{3/2} = (\text{速度})^{-3}$ は速度空間の確率密度 $[N(\mathbf{v})/N] = (\text{速度})^{-3}$ の次元を持つ。

■ Maxwell による速度分布の導出 § 7 では

- 等方性 速度分布は $N(v^2)$:速さの関数
- 詳細なつり合いの原理 $N(v_1^2)N(v_2^2) = N(v_1'^2)N(v_2'^2)$

から, 速度分布の形 $N(v^2) = Ae^{-\alpha v^2}$ を見出した。代わりに

- 等方性
 - 速度分布は $N(v^2)$:速さの関数
 - x, y, z 方向の速度分布は $M_x(v_x^2), M_y(v_y^2), M_z(v_z^2)$:速さの関数
- x, y, z 方向の独立性
 - M_x, M_y, M_z は同じ関数形 M
 - 速度分布は $N(v^2) = M(v_x^2)M(v_y^2)M(v_z^2)$

から同じ結論を導くことができる [4, p.12]。実際, $X \equiv v_x^2$, etc. とおくと, 上式は

$$N(X + Y + Z) = M(X)M(Y)M(Z) \tag{5}$$

と書ける。ここで $Y = Z = 0$ とおくと

$$N(X) = M^2(0)M(X), \quad \therefore M(X) = \frac{N(X)}{M^2(0)}, \quad M'(0) = \frac{N'(0)}{M^2(0)} \tag{6}$$

となる。そこで上式 (5) を Y で微分して $Y = Z = 0$ とおき, 次いで式 (6) を用いると

$$N'(X) = M(X)M'(0)M(0) = \frac{N(X)}{M^2(0)} \frac{N'(0)}{M^2(0)} M(0) = \frac{N'(0)}{M^3(0)} N(X) = \text{const} \times N(X)$$

を得る。これを積分すると, 再び $N(X) = Ae^{-\alpha X}$ が得られる。

■ Doppler 効果の式 (3) について 原子の静止状態と速度 v_x の運動状態での光の振動数をそれぞれ ν_0, ν とすると, 1 次元の Doppler 効果の式

$$\nu = \sqrt{\frac{c + v_x}{c - v_x}} \nu_0$$

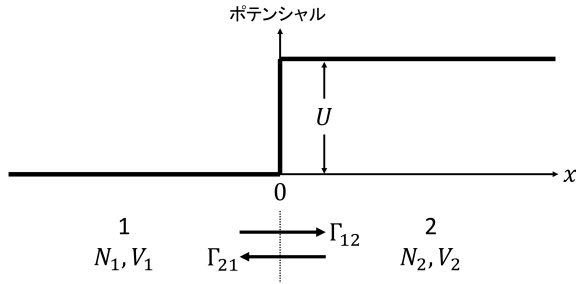


図 20 ポテンシャル壁を隔てた気体

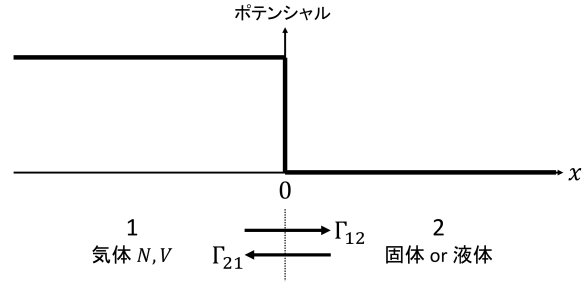


図 21 固体 (または液体) とその蒸気

が成り立つ [8, pp.29–30]. よって原子の非相対論的な速度 $|v_x| (\ll c)$ を想定すると, v_x/c の 1 次までの近似で通常の Doppler 効果の式

$$\nu = \left(1 + \frac{v_x}{c}\right) \nu_0, \quad \therefore \lambda = \left(1 - \frac{v_x}{c}\right) \lambda_0 : (3)$$

が再現される.

■ Gauss 分布 (7.24) について 付録 B 参照.

■ 光のスペクトル (4) について 正確には

$$J_\lambda = \frac{hc}{\lambda_0 - \Delta\lambda} N(\xi = \nu_0 \Delta\lambda)$$

であって, $\Delta\lambda$ 依存性は光のエネルギー $\frac{hc}{\lambda_0 - \Delta\lambda}$ にも含まれると考えられる. しかし $O(\Delta\lambda/\lambda_0)$ を無視する近似でこれは hc/λ_0 となり, 他方 $N(\xi = \nu_0 \Delta\lambda)$ は同じ近似で変更されない.

§ 8. 流れのつりあいと蒸発速度

ポテンシャル壁を通過する粒子の流れ

図 20 のように半空間 1 ($x < 0$) と, それよりポテンシャルが U だけ高い半空間 2 ($x > 0$) を考える. 領域 1,2 (体積 V_1, V_2) の粒子は理想気体 (粒子数 N_1, N_2) として扱えるものと仮定する. 境界の単位面積を単位時間に通過して, 領域 1 から領域 2 に移る粒子数 Γ_{12} を求めよう. 速度範囲 $d\xi d\eta d\zeta$ に含まれる, 体積 ξ の衝突シリンダー内の粒子数は, Maxwell の速度分布 $N_1(\mathbf{v})$ を用いて

$$\frac{\xi}{V_1} N_1(\mathbf{v}) d\xi d\eta d\zeta$$

と表される. ここで $\frac{1}{2}m\xi^2$ が U より大きい粒子のみがポテンシャルの壁を越えられるので [本稿次節で考察], 粒子の流れは

$$\begin{aligned} \Gamma_{12} &= \frac{1}{V_1} \int_{\sqrt{2U/m}}^{\infty} \xi d\xi \iint_{-\infty}^{\infty} N_1(\mathbf{v}) d\eta d\zeta = \frac{1}{V_1} \int_{\sqrt{2U/m}}^{\infty} \xi N_1(\xi) d\xi \\ &= \frac{N_1}{V_1} \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2} e^{-U/kT} \end{aligned} \quad (8.3)$$

と計算される．領域 2 から領域 1 への粒子の流れは，上式 (8.3) で添字を改め， $U = 0$ と置いた式

$$\Gamma_{21} = \frac{N_2}{V_2} \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} \quad (8.4)$$

で与えられる．正味の粒子の流れがない平衡状態 $\Gamma_{12} = \Gamma_{21}$ では，

$$\frac{N_2}{V_2} = \frac{N_1}{V_1} e^{-U/kT} \quad (8.5)$$

となる [これはカノニカル分布に整合している]．

蒸発速度

次に領域 2 を固体または液体が占めており，その蒸気 (粒子数 N ，体積 V の理想気体) が領域 1 にある場合を考えると，このときポテンシャルは図 21 のようである．一般には境界に達した気体原子の一部は反射される．しかし，ここでは簡単のために境界に達した気体原子のすべてが領域 2 の固体・液体に取り込まれると仮定すると，その流れは [式 (8.4) を適用して]

$$\Gamma_{12} = \frac{N}{V} \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} = \frac{p}{(2\pi mkT)^{1/2}} \quad (8.6)$$

で与えられる．蒸気が固体・液体とつり合っているときには，上式 (8.6) 最右辺における気体の圧力 p は飽和蒸気圧に他ならず，式 (8.6) は蒸発流 Γ_{21} に等しい．

§ 8 について

■p.41 下から 4,3 行について 正確には速度成分 η, ζ が運動エネルギー $\frac{1}{2}m(\eta^2 + \zeta^2) \equiv \frac{1}{2}m\rho^2$ を稼ぐ原子の $\frac{1}{2}m\xi^2$ は $U - \frac{1}{2}m\rho^2$ より大きければ壁を越えられるのだから，「これらの粒子のうち，ポテンシャルの壁をよじ登れるものは $\frac{1}{2}m\xi^2$ が U より大きいものにかぎられる」と考えると Γ_{12} を小さく見積もることになると考えられる．実際このように考えて修正した Γ'_{12} は，以下で見るように式 (8.3) の Γ_{12} の $1 + U/kT (> 1)$ 倍となる．式 (8.3) の Γ_{12} は大きな ρ に対して不正確だが， $\frac{1}{2}m\rho^2$ の大きい原子ほど少ないからある程度正確とは言える．

壁を乗り越えられる条件

$$\frac{1}{2}m\xi^2 + \frac{1}{2}m\rho^2 \geq U, \quad \xi > 0$$

は $\frac{1}{2}m\rho^2 \geq U$ のとき $\xi \geq 0$ で， $\frac{1}{2}m\rho^2 \leq U$ のとき $\xi^2 \geq \frac{2}{m}U - \rho^2$ で満たされるから

$$\begin{aligned} \Gamma'_{12} &= \left(\int_{\sqrt{2U/m}}^{\infty} d\rho \int_0^{\infty} d\xi + \int_0^{\sqrt{2U/m}} d\rho \int_{\sqrt{\frac{2}{m}U - \rho^2}}^{\infty} d\xi \right) \frac{\xi}{V_1} N_1(\mathbf{v}) 2\pi\rho \\ &= \frac{N_1}{V_1} \left(\frac{1}{2\pi kT/m} \right)^{3/2} 2\pi \left(\int_{\sqrt{2U/m}}^{\infty} d\rho \int_0^{\infty} d\xi + \int_0^{\sqrt{2U/m}} d\rho \int_{\sqrt{\frac{2}{m}U - \rho^2}}^{\infty} d\xi \right) \xi\rho \exp\left(-\frac{m(\xi^2 + \rho^2)/2}{kT}\right) \\ &= \frac{N_1}{V_1} \left(\frac{1}{2\pi kT/m} \right)^{3/2} 2\pi \left\{ \int_{\sqrt{2U/m}}^{\infty} d\rho \rho \exp\left(\frac{-m\rho^2/2}{kT}\right) \int_0^{\infty} d\xi \xi \exp\left(\frac{-m\xi^2/2}{kT}\right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{kT}{m} \int_0^{\sqrt{2U/m}} d\rho \exp\left(\frac{-U + m\rho^2/2}{kT}\right) \right\} \\ &= \frac{N_1}{V_1} \left(\frac{1}{2\pi kT/m} \right)^{3/2} 2\pi \left(\frac{kT}{m} e^{-U/kT} \frac{kT}{m} + \frac{kT}{m} \frac{U}{m} e^{-U/kT} \right) = \left(1 + \frac{U}{kT} \right) \times (\text{式 (8.3)}). \end{aligned}$$

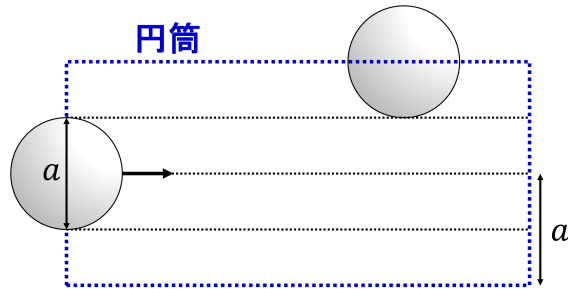


図 22 原子の進行方向を軸に持つ底面の半径 a の円筒

このように修正しても、 $U = 0$ において得られる式 (8.4) には変わりがない。

§ 9. 自由行路，内部摩擦および熱伝導

衝突の回数と平均自由行路

原子を直径 a [半径ではない] の剛体球と見なして，単位時間の衝突回数 ν を考えよう．原子の平均速度を \sqrt{v} とすると，相対速度の平均値はその $\sqrt{2}$ 倍に等しい [問題 II.4]．そこで図 22 のように，ある原子の進行方向を軸に持つ，底面の半径が a で長さ $\sqrt{2}\langle v \rangle$ の円筒を考えると，原子は中心が円筒に含まれる他の原子と衝突する．よって原子の数密度を $n = N/V$ とすると，衝突回数は

$$\nu = \sqrt{2}\langle v \rangle \times \pi a^2 \times n.$$

ここから原子が他の原子に衝突せずに進むことのできる平均の距離——平均自由行程——は

$$l = \frac{\langle v \rangle}{\nu} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi a^2 n} \quad (9.3)$$

と評価される．[これは分子のサイズ a と数密度 n の減少関数となっており，定性的にもっともな結果である.]

- 標準気体では $l = 100 \times$ (平均の原子間距離)．
- 平均自由行路より小さい孔から真空度の高い領域への分子吹き出しの量
 ← 流体力学 (Bernoulli の定理) を適用できない．式 (8.4) を用いて評価する．

内部摩擦/熱伝導

気体の速度 $\mathbf{v} = (u(y), 0, 0)$ (温度 T) に勾配があると，

それが大きい側から小さい側へ移動する分子は大きい運動量 (エネルギー) を持ち運び

それが小さい側から大きい側へ移動する分子は小さい運動量 (エネルギー) を持ち運ぶ．

このため定性的には，運動量 (エネルギー) は速度 (温度) の大きい側から小さい側へ移動する．これは巨視的には流体の内部摩擦 (熱伝導) と捉えられる．

以上の議論に基づき定量的な解析を行うと、内部摩擦 (流体の粘性) について巨視的な法則

$$\text{応力 } T_{xy} = \eta \frac{\partial u}{\partial y}, \quad (9.4)$$

$$\text{粘性率 } \eta = \frac{1}{3} \rho \langle v \rangle l \quad (9.9)$$

が得られる (導出は下記). 上式 (9.9) において気体密度 $\rho = m(N/V)$ と平均自由行程 (9.3): $l \propto (N/V)^{-1}$ の数密度は相殺するので, 粘性率は $\langle v \rangle \propto \sqrt{T}$ と同じ温度依存性を持つ.

熱伝導について対応する関係式は

$$\text{熱流 } J_q = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (9.10)$$

$$\text{熱伝導率 } \kappa = \frac{1}{3} \frac{C_V}{V} \langle v \rangle l \quad (9.14)$$

となる (導出は下記). [導出方法より, これは x 方向に温度勾配がある場合に限らず任意の温度場に対して成立すると考えられる.]

§ 9, 式の導出など

■粘性の式 (9.4),(9.9) の導出 y 方向の速度勾配を持つ気体の 2 次元流 $\mathbf{v} = (u(y), 0, 0)$ を考え, ある高さ $y = (\text{一定})$ の単位面積を単位時間に通過する運動量を調べる. この目的のためには, 高さ y における流体の速度を差し引いて, この面に対する相対速度 $(\partial u/\partial y, 0, 0)\Delta y$ を持つ流体を考えれば十分である [本稿次節で考察]. 速度の極座標成分 (v, θ, ϕ) (ただし極軸を y 軸に選ぶ) が幅 $dv, d\theta, d\phi$ の範囲に含まれ, 単位時間に面分を上 [$y > 0$ の側] から通過する原子数は, 式 (7.18) の速さの分布関数 $N(v)$ を用いて

$$\frac{v \cos \theta}{V} N(v) dv \frac{\sin \theta d\theta d\phi}{4\pi} \quad (9.6)$$

(ただし $0 < \theta < \pi/2$) と表される [本稿次節で補足]. 個々の原子もまた流体と同じ速度を持つと仮定すると [平均ゼロのランダムな熱運動を無視することに相当 (本稿次節)], これらの原子は直前に衝突を受けた, 面から l だけ隔たる位置 ($l/2$ ではない [問題 II.5, 付録 C]) における速度

$$\frac{\partial u}{\partial y} l \cos \theta \quad (9.5)$$

を持つので, 上から下へ輸送される運動量は

$$\begin{aligned} \int m \frac{\partial u}{\partial y} l \cos \theta \times (\text{無限小 (9.6)}) &= ml \frac{\partial u}{\partial y} \frac{1}{V} \underbrace{\int_0^\infty v N(v) dv}_{N\langle v \rangle} \underbrace{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \cos^2 \theta \frac{\sin \theta d\theta d\phi}{4\pi}}_{1/6} \\ &= \frac{1}{6} ml \frac{\partial u}{\partial y} \frac{N}{V} \langle v \rangle \end{aligned} \quad (9.7)$$

と計算される. 面分を通過して下から輸送される運動量は上式 (9.7) の逆符号で与えられるので, 正味で下側の流体には

$$G = 2 \times (\text{式 (9.7)}) = \frac{1}{3} m \frac{N}{V} \langle v \rangle l \frac{\partial u}{\partial y}$$

だけの運動量が流入する. これを [巨視的な立場から粘性力による運動量変化と見て], y 軸に垂直な単位面積を介して働く [$y > 0$ の側の流体が $y < 0$ の側に及ぼす] 力の x 成分 (応力) T_{xy} に同定すると [本稿次節で補足], 式 (9.4),(9.9) を得る.

■熱伝導の式 (9.10),(9.14) の導出 $x = (\text{一定})$ の単位面積を単位時間に通過するエネルギーを考えよう。分子の平均の熱エネルギーを ε で表すと、 x 軸と θ の角度を成して面分を通過する分子は、面分の位置より相対的に

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial x} l \cos \theta$$

だけ高いエネルギーを持つ。ところでエネルギーの違いは、温度の違いに起因する：

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial x} = \frac{d\varepsilon}{dT} \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{C_V}{N} \frac{\partial T}{\partial x}.$$

分子の相対的なエネルギー差 $\frac{C_V}{N} \frac{\partial T}{\partial x} l \cos \theta$ と速度差 (9.5) の類似性より、面分を単位時間に通過する正味の熱量 J_q は式 (9.10),(9.14) で与えられる [本稿次節で補足].

§ 9 について

■平均自由行程 (9.3) の導出について

- 教科書

気体原子の単位時間の平均の衝突回数 \rightsquigarrow 平均自由行路 l の表式.

- 『ファインマン物理学 II』 18-2

気体原子が dx 進む間の平均の衝突回数 \rightsquigarrow 平均自由行路 l の表式.

また、 l の表式 (9.3): $(\pi a^2) \times (N/V) \times l = 1/\sqrt{2}$ と 『ファインマン物理学 II』 の式 (18.12): $\sigma_c n l = 1$ との違いは、pp.43-44 で (相対速度の大きさの平均値) $= \sqrt{2} \langle v \rangle$ を用いたことだけに由来する [1, pp.245-246].

簡単には図 22 の円筒の長さ l ごとに 1 個の分子が含まれること

$$\pi a^2 l \times n = 1$$

から平均自由行程は

$$l = \frac{1}{\pi n a^2}$$

と表される。ここでは着目している分子以外のすべての分子が静止していると暗に仮定しているため、相対速度に起因する $\sqrt{2}$ の因子は得られない。

■速度勾配を持つ層流における応力 気体の内部摩擦についての p.45~47 の議論は応力の T_{xy} (x :力の向き, y :面) 以外の成分が何であれ成り立つと考えられる。ここでは興味のない他の成分も調べておく。気体の等方性を仮定すると粘性率 μ , 第 2 粘性率 λ , 圧力 p を用いて応力 T_{ij} はひずみ速度 $e_{ij} \equiv (\partial_i u_j - \partial_j u_i)/2$ と

$$T_{ij} = \lambda \delta_{ij} e_{kk} + 2\mu e_{ij} - p \delta_{ij}$$

の関係にあるから、この場合のひずみ速度と応力の全成分は行列の形を借りて

$$(e_{ij}) = \begin{pmatrix} 0 & \partial_y u/2 & 0 \\ \partial_y u/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (T_{ij}) = \begin{pmatrix} -p & \mu \partial_y u & 0 \\ \mu \partial_y u & -p & 0 \\ 0 & 0 & -p \end{pmatrix}$$

と表される。

■式 (9.6) について 柱の体積 $v \cos \theta$ に速度 $v \sim v + dv$ の原子の数密度 $N(v)dv/V$ をかけて得られる原子数に立体角の比 $\sin \theta d\theta d\phi/4\pi$ をかけると、速度が $\langle \theta, \phi \rangle \sim \langle \theta + d\theta, \phi + d\phi \rangle$ 方向と反平行な原子数を得る。

■「面分を通過する原子はすべて最後の衝突をとげた場所の流れになじんでいる」(式 (9.5) 下 2 行) について 流体の速度 $\mathbf{u} = \langle \mathbf{v}_i \rangle$ は多数の分子 i の速度 \mathbf{v}_i の平均である。差 $\mathbf{u} - \mathbf{v}_i$ は巨視的な流れのない流体の共動慣性系で見た、分子のランダムな熱運動に対応し、その平均は定義によってゼロである。

$$\langle \mathbf{u} - \mathbf{v}_i \rangle = \mathbf{u} - \mathbf{u} = 0.$$

我々は個々の分子速度 \mathbf{v}_i を平均としての流体の速度 \mathbf{u} に置き換えたことになる。

このとき「目をつけた層の流れ」(式 (9.4)3 行下) の速さを U としてすべての原子は $U + \frac{\partial u}{\partial y} l \cos \theta$ を速度の x 成分に持つことになる。ここで数え上げた原子には例えば速さ v が限りなく小さいものを含んでおり、厳密にはそうした原子はこの仮定を満たさないと考えられる。

■運動量の面を介した移動量の評価の正当性 「目をつけた層の流れに相対的な流れの速さ (図 II.7 の B) だけを考え」(式 (9.4)3,4 行下) ても運動量の面を介した移動量が正しく求まることを確かめておく。上記の U を用いると $z > 0$ から運ばれる運動量は実際には式 (9.7) より

$$mU \int_0^\infty dv \int_0^{\pi/2} d\theta \int_0^{2\pi} d\phi (\text{式 (9.6)})$$

だけ多い。 $z < 0$ では「単位時間に面分を上から通過する原子のうち、速さが v と $v + dv$ 、行路が y 軸となす角が θ と $\theta + d\theta$ 、方位角が ϕ と $\phi + d\phi$ の間にある原子の数」(p.46 下 3 行) は式 (4.6) で $\cos \theta \rightarrow -\cos \theta, \sin \theta \rightarrow -\sin \theta$ としたもののなので式 (4.6) は変更されないから、 $z < 0$ から運ばれる無視された運動量は

$$mU \int_0^\infty dv \int_{\pi/2}^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi (\text{式 (9.6)})$$

となり、これは上記の $z > 0$ から運ばれる無視された運動量に等しい。

■「この G を T_{xy} に同定して」(式 (9.9)1 行上) について 下側の流体が得た運動量 G は単位面積を介して単位時間に $y > 0$ 側の流体のもたらす力積であり、単位時間当たりの力積とは力だから、これは応力 (9.4) である。

■エネルギーの輸送量 (9.13) について

$$\text{分子の持つ運動量} \quad m \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right) l \cos \theta \quad \rightarrow \quad \text{分子の持つエネルギー} \quad \frac{C_V}{N} \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right) l \cos \theta$$

の置き換えを式 (9.8): $G = \frac{1}{3} m \frac{N}{V} \langle v \rangle l \frac{\partial u}{\partial y}$ に行うと、式 (9.13):

$$(J_q =) G = -\frac{1}{3} \frac{C_V}{V} \langle v \rangle l \frac{\partial T}{\partial x}$$

を得る。

- 運動量の拡散 \rightarrow 粘性
- エネルギーの拡散 \rightarrow 熱伝導

■拡散方程式 (熱伝導方程式) 熱流の式 (9.10): $J_q = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x}$ は Fourier の法則と呼ばれる。粒子の持つ熱エネルギーの代わりに、粒子の輸送を考えると、粒子数流束 J は同様に

$$J = -D \frac{\partial n}{\partial x}, \quad D \equiv \frac{1}{3} \langle v \rangle l \quad (7)$$

と表される (n は粒子数密度, 問題 II.6 の式)。

導出 位置 \mathbf{r} における粒子数密度 $n(\mathbf{r})$ を用いて分布関数

$$n(v, \mathbf{r}) = n(\mathbf{r})f(v), \quad f(v) \equiv 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT}$$

を定義する。このときある位置 (簡単のため原点 $\mathbf{r} = 0$ に選ぶ) における, x 軸に垂直な単位面積を, $x > 0$ から $x < 0$ へ単位時間に通過する粒子数は, 式 (9.6) において

$$\frac{N(v)}{V} \rightarrow n(v, \mathbf{r}) = \left(\frac{\partial n}{\partial x} \right)_0 f(v) l \cos \theta$$

と置き換えた量の積分

$$l \left(\frac{\partial n}{\partial x} \right)_0 \underbrace{\int_0^\infty v f(v) dv}_{\langle v \rangle} \underbrace{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \cos^2 \theta \frac{\sin \theta d\theta d\phi}{4\pi}}_{1/6} = \frac{1}{6} l \langle v \rangle \left(\frac{\partial n}{\partial x} \right)_0$$

で与えられる。面を逆向きに通過する粒子数を考慮して上式を 2 倍すると, 正味の粒子数流束 (7):

$$J = \frac{1}{3} l \langle v \rangle \left(\frac{\partial n}{\partial x} \right)_0$$

を得る。

簡単な導出 数係数を正確に求めることにこだわらなければ, この結果は分子の 1 次元的な運動を仮定して, 次のように簡単に導くこともできる [1, pp.250–251]. すなわち $x = (\text{一定})$ の位置における単位面積を単位時間に通過する粒子数は, 面分から $\pm l$ だけ隔たる位置における粒子数密度 n_{\pm} を用いて

$$J = (n_- - n_+) \langle v \rangle = -\frac{\partial n}{\partial x} \cdot 2l \cdot \langle v \rangle \sim -l \langle v \rangle \frac{\partial n}{\partial x} \quad (8)$$

と表される。

これらはその導き方より, x 方向の温度 (濃度) 勾配に限らず任意の温度 (濃度) 場に対して成立する。ここで

$$\mathbf{J}_q = -\kappa \nabla T, \quad \mathbf{J} = -D \nabla n \quad (9)$$

と書くと, これは勾配の方向を x 軸とする座標系では $J_q = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x}, J = -D \frac{\partial n}{\partial x}$ を再現するので成立し, またこれらはベクトル方程式となっているので, 任意の座標系で成立する。

上式 (9) はそれぞれ, 定性的には熱 (物質) が温度 (濃度) の高い方から低い方へ移動することを表す。我々はそれを微視的立場から導出したのであり, それはもはや単なる経験則ではない。式 (9) を連続の式

$$\frac{\partial e}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_q = 0, \quad \frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0$$

と組合せると (e は内部エネルギー密度),

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\kappa}{c_v} \Delta T : \text{熱伝導方程式}, \quad \frac{\partial n}{\partial t} = D \Delta n : \text{拡散方程式}$$

が導かれる*3。これらは温度 (または数密度) の分布がそれ自身の時間発展を決める、閉じた方程式となっている (適当な初期条件・境界条件の下で)。以上の結果は、意味レベルでは次のように理解できる。

1. まず温度 (または物質濃度) の初期分布が与えられると、
流束の式 (9) に従って熱 (または物質) が移動する。
2. すると保存則により、
流入した熱量 (物質の量) に対応する量だけ単位体積に含まれる温度 (粒子数) が増大する。
3. こうして微小時間後の温度 (濃度) の空間分布が得られる。

原理的にはこの繰り返しで、温度 (濃度) の空間分布の時間変化が逐次的に決定される。(このような見方は数値シミュレーションにも通じる。)

拡散方程式の簡単な解 (パイプの中の拡散) 1 次元的な物質の拡散 (例えばパイプの中のインク) に対して、個々の粒子の時刻 t における存在確率密度 $P(x, t)$ を考える。これは N 粒子系の数密度 $n = NP$ に対応しており、拡散方程式

$$\frac{\partial P}{\partial t} = D \frac{\partial^2 P}{\partial x^2}$$

を満たす。物質が原点に集中している初期状態を想定して、初期条件

$$P(x, 0) = \delta(x) \left(= \int \frac{dk}{2\pi} e^{ikx} \right)$$

をとると、解は

$$P(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (10)$$

となる (導出は下記)。これは各時刻での物質の濃度分布が Gauss 型であり、その裾野が時間とともに分散

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt \quad (11)$$

に従って広がっていくことを意味している (付録 B 参照)。逆に時間を巻き戻すと、 $t \rightarrow 0$ で初期分布 $\delta(x)$ に戻る。(実際、グラフの下の面積を保ったまま Gauss 分布を鋭くすることは、デルタ関数を構成する具体的な方法の 1 つである。)

式 (10) の導出 これは Fourier 変換の技法の良い応用例である。拡散方程式は $P(x, t)$ の空間座標についての Fourier 変換 $P_k(t)$ に対する方程式

$$\frac{dP_k}{dt} = -Dk^2 P_k$$

に焼き直される。波数 k をパラメーターと見て固定すると、これは時間についての変数分離形の微分方程式であり、初期条件 $P_k(0) = 1$ の下でこれを解くと

$$P_k(t) = e^{-Dk^2 t}$$

となる。逆変換により

$$\begin{aligned} P(x, t) &= \int \frac{dk}{2\pi} e^{-Dk^2 t} e^{ikx} = \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \int \frac{dk}{2\pi} \exp\left[-Dt \left(k + \frac{ix}{2Dt}\right)^2\right] \\ &= \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\pi}{Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) : (10) \quad (\text{付録 B.2 参照}) \end{aligned}$$

*3 導出の際、各係数を定数として扱っていることに注意する。

$$\frac{\partial e}{\partial t} = \frac{de}{dT} \frac{\partial T}{\partial t} = c_v \frac{\partial T}{\partial t}, \quad c_v : \text{単位体積あたりの比熱}$$

を得る.

3次元の球対称な解 式(10)の1次元拡散方程式の解 $P(x, t)$ に対して, 3次元の拡散方程式は球対称な解

$$w(\mathbf{r}, t) = P(x, t)P(y, t)P(z, t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right)$$

を持つことが分かる(問題IV.4の式, $b = 1/4Dt$). 実際, $P(x, t)$ が1次元の拡散方程式と規格化条件 $\int P dx = 1$ を満たすことから, $w(\mathbf{r}, t)$ は3次元の拡散方程式と規格化条件を満たすことが保証される:

$$\begin{aligned} \frac{\partial w}{\partial t} &= \frac{\partial P}{\partial t} P P + P \frac{\partial P}{\partial t} P + P P \frac{\partial P}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 P}{\partial x^2} P P + P \frac{\partial^2 P}{\partial y^2} P + P P \frac{\partial^2 P}{\partial z^2} \right) = D \Delta w, \\ \int w d^3x &= \int P dx \int P dy \int P dz = 1. \end{aligned}$$

ただし $P(x, t)P(y, t)P(z, t) \rightarrow PPP$ のように引数を省略した.

ランダムウォークとの関係 ランダムウォークは拡散の簡単なモデルであり, 時間ステップ τ おきに x 軸に沿って, 確率 $1/2$ で左右に決まった距離 l だけ変位するルールによって定義できる. 拡散方程式の帰結(10), (11)と同様の結果は, 以下で見るように, ランダムウォークによっても導き出すことができる. これはランダムウォークが拡散流の式 $\mathbf{j} = -D\nabla n$ を説明する微視的モデルであることを踏まえると(式(8)の箇所を参照), 理に適っている. ランダムウォークと拡散方程式の等価性をより丁寧に確認するには, 次のようにすれば良い. まず1次元ランダムウォークにおける位置 x の粒子数を $N(x, t)$ とすると, 時間ステップ τ 後にはそれらの粒子は全て隣の格子点 $x \pm l$ に移り, また位置 $x \pm l$ の粒子は確率 $1/2$ で位置 x に移るので,

$$\begin{aligned} N(x, t + \tau) - N(x, t) &= \frac{1}{2}N(x+l, t) + \frac{1}{2}N(x-l, t) - N(x, t) \\ &= \frac{1}{2}\{N(x+l, t) - N(x, t)\} - \frac{1}{2}\{N(x, t) - N(x-l, t)\} \end{aligned}$$

が成り立つ. 粒子数密度 $n = N/l$ も同じ式を満たす. ここで $l \rightarrow 0, \tau \rightarrow 0$ の極限を想定して連続的な表現に移行すると,

$$\frac{\partial n}{\partial t} \tau = \frac{l}{2} \left\{ \left(\frac{\partial n}{\partial x} \right) \left(x + \frac{l}{2}, t \right) - \left(\frac{\partial n}{\partial x} \right) \left(x - \frac{l}{2}, t \right) \right\} = \frac{l^2}{2} \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}$$

となる. よって拡散係数 $D = l^2/2\tau$ を一定に保てば, 拡散方程式

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}$$

が得られ, 粒子数流束は $J = -D\partial n/\partial x$ と同定される.

ランダムウォークによる式(10)の再導出は次のようにできる(問題XII.1の(1)). § 18で導くように, N 個のスピンのうち $\pm z$ 向きの個数を $N_{\pm} = N \pm \frac{n}{2}$ と書くと, $\xi = 2n/N$ の出現確率密度は式(18.9):

$$w(\xi, N) = \left(\frac{N}{2\pi} \right)^{1/2} e^{-N\xi^2/2}$$

で与えられる. ここで N をランダムウォークの時間ステップ t/τ として, N_{\pm} を $\pm x$ 向きに進む回数と読み替えると, $2n = N_+ - N_-$ は初期位置(原点に選ぶ)からの変位 x/l を意味する.

$$N = \frac{t}{\tau}, \quad \xi = \frac{x/l}{t/\tau} = \frac{x\tau}{tl}.$$

よって時刻 t における粒子の存在確率密度は,

$$P(x, t) = w(\xi, N) \frac{d\xi}{dx} = \left(\frac{\tau}{2\pi l^2 t} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\tau x^2}{2l^2 t}\right)$$

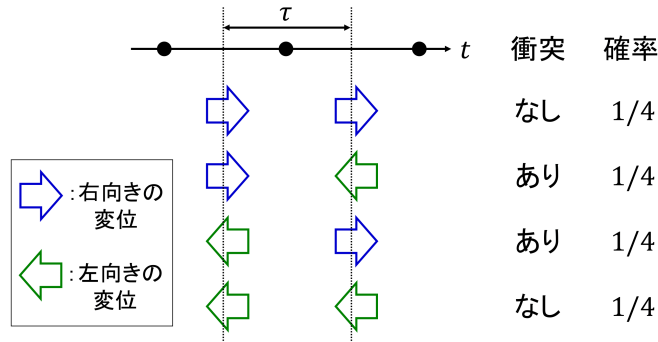


図 23 ランダムウォークの衝突頻度の考察. 黒丸 (●) は離散時間.

で与えられる.

$$D = \frac{l^2}{2\tau} \quad (12)$$

とおくと, これは拡散方程式の解 (10): $P(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$ に一致する.

拡散係数 (12) の式 (7): $D = \langle v \rangle l / 3$ との整合性 (問題 XII.1 の (2)) ランダムウォークでは図 23 のように時間ステップ τ おきに 1/2 回の衝突 (方向転換) が起きると見なせるから, 衝突頻度 ν は $\nu\tau = 1/2$ から $\nu = 1/2\tau$ と求まる. 3 次元では ($r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ より), 自由行路 l は 1 次元でのそれ l_x と $l^2 = 3l_x^2$ の関係にある. そこで式 (12) において $l^2 \rightarrow l^2/3$ と置き換えると, 3 次元のランダムウォークによる式

$$D = \frac{l^2/3}{2\tau} = \frac{1}{3}\nu l^2$$

を得る. ところが平均自由行路は $l = \langle v \rangle / \nu$ と表されるので (§ 9), これは式 (7): $D = \langle v \rangle l / 3$ に一致する.

拡散の時間依存性 (11) に限れば, ランダムウォークからの導出は容易である [5, p.82] [1, p.224]. 注目している粒子の離散時間 $t = N\tau$ における位置を x_N とすると,

$$x_N = x_{N-1} \pm l, \quad \therefore x_N^2 = x_{N-1}^2 \pm 2lx_{N-1} + l^2$$

であり, これを (全粒子または複数の試行にわたって) 平均すると, 第 2 項 $\pm 2lx_{N-1}$ は複号 \pm が等確率で現れるので落ち,

$$\langle x_N^2 \rangle = \langle x_{N-1}^2 \rangle + l^2, \quad \therefore \langle x_N^2 \rangle = Nl^2 = \frac{l^2}{\tau} t$$

を得る ($x_0 = 0$ を仮定). 上で見出した拡散係数の式 (12): $D = l^2/2\tau$ を用いると,

$$\langle x_N^2 \rangle = 2Dt. \quad (13)$$

このように, ランダムウォーク ($x \sim \sqrt{t}$) では等速直線運動 ($x \sim t$) より遠くへ行くことはできない. なお 3 次元での平均移動距離は

$$\langle \mathbf{R}_N^2 \rangle = \langle x_N^2 \rangle + \langle y_N^2 \rangle + \langle z_N^2 \rangle = 6Dt.$$

Langevin 方程式との関係 ランダムウォークは拡散の数理モデルであるのに対し, § 10 では具体的な物理 (運動方程式) を考慮して改めて, 式 (11), 式 (13) と同様の結果 (10.4):

$$\langle \Delta(x^2) \rangle = 2kT\beta t \quad (\beta: \text{易動度})$$

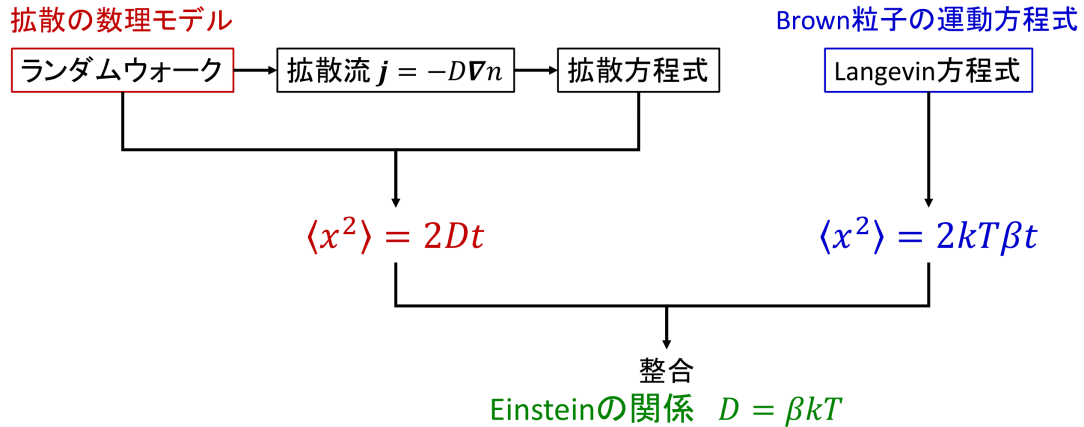


図 24 ランダムウォーク，拡散方程式，Langevin 方程式の関係

が導かれる．このように 2 つのアプローチから整合した結果が得られるのは，運動方程式 (Langevin 方程式 (10.1)) に従う粒子の Brown 運動がランダムウォークで良く表されることによると解釈できる．

式 (13) と係数を比較すると，**Einstein** の関係

$$D = \beta kT$$

が得られる (問題 XII.1 の (3))．なるほど，溶媒分子の平均運動エネルギー ($\sim kT$) が大きいほど，また抵抗 ($\sim 1/\beta$) が小さいほど拡散係数は大きくなる．この結果によれば，拡散係数は温度依存性を持つことにも注意する．

参考 数係数を無視する粗い議論で，Einstein の関係を次のように見出すこともできる [1, pp.251-252]．拡散係数の式 (7): $D \sim \langle v \rangle l$ に $l \sim \langle v \rangle \tau$ および (衝突間の時間の代わりに) 終端速度への緩和時間 $\tau \sim \beta m$ を代入すると，

$$D \sim \beta m v^2 \sim \beta kT.$$

ここまでの議論は図 24 のように整理できる．

§ 10. Brown 運動

Brown 運動を行う粒子の運動方程式を

$$m\ddot{x} = X(t) - \frac{1}{\beta}\dot{x} \quad (10.1)$$

とおく [Langevin 方程式]．ここに $X(t)$ は媒質の原子から受けるランダムな力であり，係数 β は易動度と呼ばれる．式 (10.1) に両辺 x をかけて時間積分した結果

$$\Delta(mx\dot{x}) - \underbrace{t \overline{m\dot{x}^2}}_{kT} = \int_0^t Xx dt - \frac{1}{2\beta} \Delta(x^2) \quad (10.3)$$

(記号の説明と導出は下記)において，長い時間では青字の項は微小で，しかも多くの Brown 粒子について平均 [それを本稿では $\langle \dots \rangle$ で表し，時間平均と区別する] をとると打ち消しあう．そこでさらに Brown 粒子

の運動エネルギーの長時間平均 $\overline{m\dot{x}^2}/2$ が、媒質原子の並進運動エネルギーの平均値 $kT/2$ に等しいと仮定すると、

$$\langle \Delta(x^2) \rangle = 2kT\beta t \quad (10.4)$$

となる。

式 (10.3) 左辺第 1 項 $\Delta(m\dot{x}\dot{x})$ の大きさの評価 このとき $\dot{x} \sim (kT/m)^{1/2}$ と考え合わせると

$$\Delta(m\dot{x}\dot{x}) \sim m \left(\frac{kT}{m} \right)^{1/2} (2kT\beta t)^{1/2} = kT(2m\beta t)^{1/2} \sim \sqrt{t} \quad (14)$$

となるので、これを式 (10.3) における両辺の第 2 項 ($\sim t$) に比べて無視したことが正当化される。

- Brown 粒子の観察結果と式 (10.4) を比較することにより、Boltzmann 定数 k が実験的に求まる (物性値 β は既知)。これを既知の気体定数 R の値と合わせると、Avogadro 数 $N_A = R/k$ が求まる。
- Brown 運動から第 2 法則に反して有効な仕事を取り出すのは難しい。

§ 10, 式の導出など

■式 (10.3) の導出 式 (10.1) に両辺 x をかけて時間積分すると

$$\begin{aligned} m \int_0^t \ddot{x}x dt &= \int_0^t Xx dt - \frac{1}{\beta} \int_0^t \dot{x}x dt \\ &= \int_0^t Xx dt - \frac{1}{2\beta} \Delta(x^2) \end{aligned}$$

となる ($\Delta(\dots)$ は (\dots) の時刻 0 から t における変化量を表す)。左辺を部分積分により

$$\begin{aligned} m \int_0^t \ddot{x}x dt &= \Delta(m\dot{x}x) - \int_0^t m\dot{x}^2 dt \\ &= \Delta(m\dot{x}x) - \overline{m\dot{x}^2}, \\ \overline{m\dot{x}^2} &\equiv \frac{1}{t} \int_0^t m\dot{x}^2 dt : \text{時間 } t \text{ における } m\dot{x}^2 \text{ の平均値} \end{aligned}$$

と書き換えると、式 (10.3) を得る。

§ 10 について

■§ 10 の 1 行目「花粉」について Brown 運動を行うのは、正しくは花粉から出た微粒子である。

■Langevin 方程式 (10.1) における抵抗力について 媒質の種類を固定すれば、抵抗力は速度だけの関数になると考え、十分小さい速度に対してその 1 次までの近似で $f(v) = -kv$ とする。定数項は $f(v=0) = 0$ の条件から消える [9, p.93]. Stokes は Navier-Stokes 方程式 (流体の運動方程式) におそい流れの近似 (Stokes 近似) を適用し、流体中を運動する球はその速度に比例する抵抗力を受けることを示した (Stokes の抵抗法則) [10, p.156, pp.194–197].

なお媒質中を速度 v で運動する物体について、物体への媒質分子 (質量 m) の衝突が重要となる場合、分子 1 個が物体に及ぼす力積は mv 程度であり、単位時間当たりに物体に衝突する分子数もまた v に比例するため、大雑把に言って v^2 に比例する力が期待される。

大まかには媒質中をゆっくり運動するときの抵抗は速度の1乗に比例し ($F = cv$), ある程度運動が速くなると抵抗は速度の2乗に比例するようになる ($F = cv^2$) [5, p.166].

■ $m\Delta(x\dot{x})$ が \sqrt{t} 程度であることを言う, p.51, 1.7-11 の議論 (本稿では式 (14) の箇所) について 一見すると循環論法のようにも見える.

時間平均 $\langle x\dot{x} \rangle$ は時間によらないと考えられ,

$$\Delta(x\dot{x}) = \int_0^t \frac{d}{dt}(x\dot{x})dt = t \left\langle \frac{d}{dt}(x\dot{x}) \right\rangle = t \frac{d}{dt} \langle x\dot{x} \rangle = 0$$

と説明される [1, p.226]. ただし第3の等号で時間微分と時間平均の順序交換を認めなければならない.

■ § 10 全般について § 10 の解析は『ファイマン物理学 II』16-4 後半の議論に対応する [1, pp.224-226]. 付録 D では同じ議論を, 改めてより手堅い手法で行う.

問題

II.1 壁に衝突する分子数

速さ v が N 個の全分子に共通で等方的な速度分布を持つ気体 (体積 V) に対して, 単位面積の壁に単位時間に衝突する分子数を求めよう. 壁から見て立体角 $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$ の方向から衝突する分子は, 体積 $v \cos\theta$ の衝突シリンダーに含まれる $\frac{N}{V} \times v \cos\theta$ 個の分子のうち, シリンダーに沿って運動する, 個数

$$\frac{N}{V} \times v \cos\theta \times \frac{d\Omega}{4\pi} = \frac{1}{4\pi} \frac{N}{V} v \sin\theta \cos\theta d\theta d\phi$$

の分子である. これを壁の片側 $\theta \leq \pi/2$ にわたって立体角積分すると, 求める個数は

$$\frac{1}{4\pi} \cdot 2\pi \cdot \frac{N}{V} v \int_0^{\pi/2} \sin\theta \cos\theta d\theta = \frac{1}{4} \frac{N}{V} v.$$

II.2 吹き出す分子のエネルギー

温度 T の容器の小孔 (x 軸に垂直にとる) から吹き出す分子の平均 (運動) エネルギー $\varepsilon^* = \langle m\xi^2/2 \rangle$ は, 容器中の気体分子の平均エネルギー $\varepsilon = kT/2$ よりも高い. 実際 ε^* は, 速度分布 $N_1(\xi) = Ae^{-m\xi^2/2kT}$ (§ 7, $A \equiv N_1(m/2\pi kT)^{1/2}$) に対して, 粒子数流束

$$\Gamma = \frac{1}{V_1} \int_0^\infty \xi N_1(\xi) d\xi = \frac{A}{2V_1} \frac{2kT}{m}$$

(式 (8.3) で $U = 0$ とおいた値) とエネルギー流束

$$q = \frac{1}{V_1} \int_0^\infty \xi \left(\frac{1}{2} m \xi^2 \right) N_1(\xi) d\xi = \frac{mA}{4V_1} \left(\frac{2kT}{m} \right)^2$$

の比

$$\left\langle \frac{1}{2} m \xi^2 \right\rangle = \frac{q}{\Gamma} = kT$$

として計算できる. こうして $\varepsilon^* = \varepsilon + \frac{1}{2}kT$ を得る.

II.3 温度 T_1, T_2 に保たれた部屋 1,2 の間の分子吹き出し

部屋 1,2 は同種気体で満たされており、小孔を介して分子のやり取りがあるものとする。部屋 1 から部屋 2 への分子数流速は、式 (8.3) で $U = 0$ とおいた式

$$\Gamma_{12} = \frac{N_1}{V_1} \left(\frac{kT_1}{2\pi m_1} \right)^{1/2} = \frac{p_1}{\sqrt{2\pi m k T_1}}$$

で与えられる。部屋 2 から部屋 1 への分子数流速 Γ_{21} は、上式で添字を $1 \leftrightarrow 2$ と入れ替えると得られるので、分子流のつり合いの条件 $\Gamma_{12} = \Gamma_{21}$ は平衡条件

$$\frac{p_1}{\sqrt{T_1}} = \frac{p_2}{\sqrt{T_2}}$$

を意味する。§ 51 も参照。

注意 これに対し式 (8.5) で $U = 0$ とおいて得られる条件

$$\frac{N_1}{V_1} = \frac{N_2}{V_2}, \quad \therefore \frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$$

は、温度 $T_1 = T_2$ の下でのつり合い $\Gamma_{12} = \Gamma_{21}$ の条件であり、実質 $p_1 = p_2$ を意味する。

II.4 相対速度の平均値 $\langle g \rangle = \sqrt{2} \langle v \rangle$ の証明

勝手に選んだ 2 原子の速度を $\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2$ とし、固定した \mathbf{v}_1 に対し \mathbf{v}_2 は勝手な方向を向くため $\langle \mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{v}_2 \rangle = 0$ となることを用いると [1, p.192]

$$\langle |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2|^2 \rangle = \langle (\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2)^2 \rangle = \langle \mathbf{v}_1^2 \rangle + \langle \mathbf{v}_2^2 \rangle$$

となる。これは平均の意味によらないと考え、特に速さの分布関数 $N(v)$ を用いた平均 $\langle v \rangle$ を考えると

$$\langle |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2|^2 \rangle = \langle v \rangle \langle v \rangle + \langle v \rangle \langle v \rangle = 2 \langle v \rangle^2, \quad \therefore \langle |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| \rangle = \sqrt{2} \langle v \rangle$$

が言える。

速さの分布関数を用いた、(相対速度の大きさの平均値) = $\sqrt{2} \times (7.21)$ の直接的証明 注目している原子の速度を $\mathbf{v} = (v, 0, 0)$ に固定すると x 軸周りの対称性より相対速度のあらゆる y, z 成分は等確率密度で現れるから、速度の x 成分の分布関数 (7.24) を用いて

$$\text{(特定の速度 } \mathbf{v} \text{ を持つ原子との相対速度の大きさの平均値)} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} &= \int_{-\infty}^{\infty} |v - \xi| \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{m\xi^2/2}{kT}\right) d\xi \quad (16) \\ &= \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \left\{ \int_v^{\infty} (\xi - v) \exp\left(-\frac{m\xi^2/2}{kT}\right) d\xi + \int_{-\infty}^v (v - \xi) \exp\left(-\frac{m\xi^2/2}{kT}\right) d\xi \right\} \end{aligned}$$

とする。ここで {} 内第 2 項は第 1 項に等しい。実際このことは、第 1 項に対し $\xi - v \equiv X$ 、第 2 項に対し $v - \xi \equiv X$ と変数変換すると確かめられる。よって

$$\text{(上式)} = 2 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \left\{ \frac{kT}{m} \exp\left(-\frac{mv^2/2}{kT}\right) - \int_v^{\infty} d\xi v \exp\left(-\frac{m\xi^2/2}{kT}\right) \right\}. \quad (17)$$

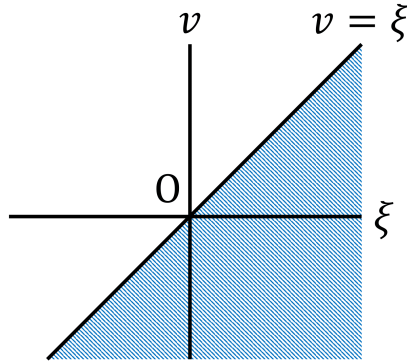


図 25 ξv 平面における積分範囲

これに $\int_{-\infty}^{\infty} dv \frac{N(v)}{N}$ (ただし $N(v)$ は分布関数 (7.24) の ξ を v で置き換えたもの) を作用させてあらゆる v に対して平均しよう。まず

$$\int_{-\infty}^{\infty} dv \frac{N(v)}{N} \exp\left(-\frac{mv^2/2}{kT}\right) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} dv \exp\left(-\frac{mv^2}{kT}\right) = \frac{1}{\sqrt{2}}. \quad (18)$$

次に

$$\int_{-\infty}^{\infty} dv \frac{N(v)}{N} \int_v^{\infty} d\xi v \exp\left(-\frac{m\xi^2/2}{kT}\right)$$

は積分範囲が図 25 の影をつけた部分であることを注意して積分の順序交換をすると

$$\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} d\xi \exp\left(-\frac{m\xi^2/2}{kT}\right) \int_{-\infty}^{\xi} dv v \exp\left(-\frac{mv^2/2}{kT}\right) = -\frac{kT}{m} \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (19)$$

となる。よって

$$\int_{-\infty}^{\infty} dv \frac{N(v)}{N} (\text{式 (17) 右辺}) = \sqrt{\frac{2kT}{\pi m}} \times (\text{式 (18)}) - \sqrt{\frac{2m}{\pi kT}} \times (\text{式 (19)}) = 2\sqrt{\frac{kT}{\pi m}} = \sqrt{2} \times (7.21).$$

なお、式 (16) で絶対値を取り去ったものは速度 $\mathbf{v} = (v, 0, 0)$ の原子の、他の原子との平均の相対速度の x 成分であることから期待されるように v となる。これに $\int_{-\infty}^{\infty} dv N(v)/N$ を作用させてあらゆる v に対して平均すると、期待されるように 0 となる。これは 2 つの平均操作を同時に書いた

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\xi \int_{-\infty}^{\infty} dv (v - \xi) \frac{m}{2\pi kT} \exp\left(-\frac{mv^2/2}{kT}\right) \exp\left(-\frac{m\xi^2/2}{kT}\right)$$

が v, ξ に関して対称 (積部変数の名前の入れ替えだから) かつ反対称 (因子 $(v - \xi)$ による) であることと合致する。

問題 II.5 自由行路の平均 (§ 9 最終段落について)

1 つの原子が直前の衝突から時間 t 経っても、衝突を受けずに残っている確率を $w(t)$ とする。単位時間当たりの原子の平均衝突回数を ν とすると、

$$dw = -(\nu dt)w, \quad \therefore w(t) = e^{-\nu t}$$

となる ($w(0) = 1$)。

(1) 平均自由行路は $l = v/\nu$ で与えられるので (§ 9), 自由行路が s よりも長い確率は

$$w(s) = w\left(t = \frac{s}{v}\right) = e^{-\nu(s/v)} = e^{-s/l}$$

と表される.

(2) 自由行路が s と $s + ds$ の間の値をとる確率は

$$w(s) - w(s + ds) = -\frac{dw(s)}{ds} ds = e^{-s/l} \frac{ds}{l}$$

であり, これを用いて自由行路の平均値は

$$\int_0^{\infty} s e^{-s/l} \frac{ds}{l} = l$$

と計算される (平均自由行程に一致).

(3) ある長さ a よりも長い自由行路の平均値は

$$\int_a^{\infty} s e^{-s/l} \frac{ds}{l} = \int_0^{\infty} (s' + a) e^{-s'/l} \frac{ds'}{l} = l + a.$$

■p.49 (§ 9 最終段落) について 「長さ L の……小さな確率であらわれる」 (p.49, 1.5~1.9) について, これは任意に選んだ時刻から $x \sim x + dx$ 進んだときに衝突を受ける確率が

$$\frac{N(t)}{N_0} dx = e^{-x/l} \frac{dx}{l}$$

であることと合致する. すると

$$(\text{前の衝突までの距離}) = \int_0^{\infty} x \frac{N(t)}{N_0} dx = \int_0^{\infty} x e^{-x/l} \frac{dx}{l} = l$$

だから「でたらめに選び出した位置 B が長い自由行路の上に落ちる確率は短いものの上に落ちる確率より大きい」 (p.49, 1.11,12) というよりもむしろ, 自由行路 x は長いものほど上の積分への寄与が大きいと言える.

平均自由行程ではなく, 粒子が衝突を受けずに進める時間に関して, 対応する議論が『ファインマン物理学 II』18-1 最終段落に見られる [1, pp.244-245].

なお, 関連する注意事項を付録 C に収録した.

第 III 章 力学と統計力学のはざま

気体 [分子] 運動論により経験則としての熱力学第一法則が力学エネルギーの保存法則として基礎づけられ、また内部エネルギーの正体が明らかになった。

しかし、熱力学の第二法則の微視的意味はまだ明らかになっていない。(中略) Boltzmann と Gibbs によってつくられた統計力学は量子力学の原理と結びついて、もっとも整備された形式をとる。この理論体系によって、熱力学の第二法則は確率法則であることが明らかになる [§ 17]。

これらの問題に立ち入る前に、‘力学系の状態’ という概念の周辺をまず明らかにしよう。[第 III 章の序文から引用]

§ 11. Liouville の定理

Hamilton 関数

主に Hamilton 形式の力学に関する基本事項の復習のため、本稿では省略する。

位相空間

一般座標 q_1, \dots, q_f とそれに正準共役な運動量 p_1, \dots, p_f を持つ、空間的自由度が f の力学系を考える。力学系が N 個集まった集合系 (自由度 $F = Nf$) に対して、次の 2 種類の位相空間を定義できる。

- Γ 空間 ($2F$ 次元, Γ for gas)
系は座標 (q_1, \dots, p_F) を持つ Γ 空間の 1 点として表される。
- μ 空間 ($2f$ 次元, μ for molecule)
系は μ 空間の N 個の点として表される。

N 個の系は一般には相互作用するので、その各々を表す μ 空間の代表点は等エネルギー面上にとどまっている。しかし集合系全体が孤立系であれば、 Γ 空間の代表点は常に等エネルギー面上にある。

Liouville の定理

位置と運動量の測定の誤差を想定すると、その範囲は $2f$ 次元の位相空間 [μ 空間] においてある領域を成す。そこで Hamilton 方程式

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad (i = 1, \dots, f)$$

(H は系のハミルトニアン) に従って運動する代表点に固定した領域が、代表点とともに進む運動を考えると、領域の体積は変わらない (Liouville の定理)。

■ Liouville の定理の証明 位相空間の位置 (q_1, \dots, p_f) における体積要素

$$\Delta q_1 \cdots \Delta q_f \Delta p_1 \cdots \Delta p_f$$

をとり、その時間 dt における膨張率がゼロになることを示す。それには直方形に切り出した固体の体膨張率が、各辺の線膨張率の和に等しいこと用いれば良い [本稿次節で補足]。辺 Δq_i の伸びは、両端での変位 $\dot{q}_i dt$

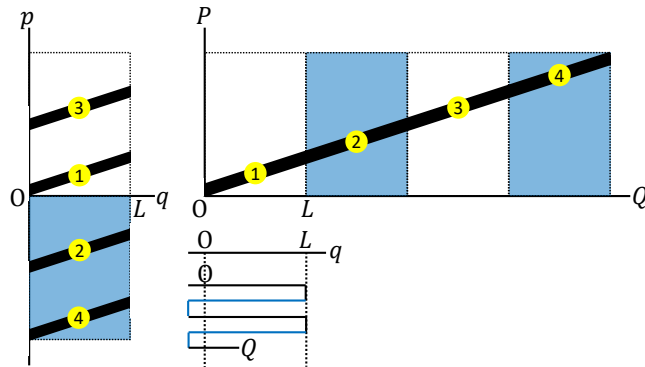


図 26 長さ L の線分の間を往復する粒子の集まりが qp 面上に占める領域

の差

$$\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} \Delta q_i dt$$

であるから、線膨張率は $\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} dt$ で与えられる。同様に辺 Δp_i の線膨張率は $\frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} dt$ と表される。以上より求める要素の体膨張率は、

$$\sum_i \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) dt = \sum_i \left(\frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} - \frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_i} \right) dt = 0$$

となる (第 2 の等号では Hamilton 方程式を用いた)。

本稿の付録 F で Liouville の定理を改めて導き、Liouville の定理の Γ 空間における表現や周辺知識を併せてまとめている。(教科書でも例えば § 14 では、Liouville の定理を Γ 空間において用いている。)

§ 11 について

■ p.59 図 III.1(B) の縞模様について 図 26 のように線分 $0 \leq q \leq L$ を往復する座標軸 Q と、これに沿って往復運動をする自由粒子を考える。このような粒子の集まりが構成する QP 面上の矩形は、時間が経つと図 26 のような平行四辺形 (黒い帯) に引き伸ばされる。青い部分では Q, P と q, p の正の向きが逆だから、平行四辺形を原点对称に折り返して $0 \leq q \leq L$ に配置した縞が qp 面上の粒子の位置になる。このようにして p.59 図 I II.1(B) の縞模様が得られる。

■ 「直方形に切り出した固体の体膨張率は各辺の線膨張率の和に等しい」(p.60, I.1,2) について $2f$ 次元の“直方体”領域 $0 \leq x_i \leq L_i (i = 1, \dots, 2f)$ を考えると、体積は $V = L_1 \cdots L_{2f}$ である。各辺の長さが dL_i 変化したとすると、体積変化は (dL_i の 1 次までの近似で)

$$dV = \{(dL_1)L_2 \cdots L_{2f}\} + \{L_1(dL_2)L_3 \cdots L_{2f}\} + \cdots + \{L_1 \cdots L_{2f-1}(dL_{2f})\}$$

となるので、体積膨張率は

$$\frac{dV}{V} = \frac{dL_1}{L_1} + \frac{dL_2}{L_2} + \cdots + \frac{dL_{2f}}{L_{2f}}$$

と表される。

§ 12. 量子状態

力学的状態の理想的な観測には誤差 $\Delta q \Delta p \sim h$ が伴うから、自由度 F の系の位相空間 (Γ 空間) を体積 h^F に切り分けると、その中に1つの量子状態がある。[1つの量子状態の占める位相体積 h^F は、数係数を含めて正しい。本稿の付録 G で、この結果を丁寧に導出する.]

§ 12 について

■運動量の量子化 pp.61–62 に反し、線分 L 上の粒子が

case1 往復運動する場合

case2 周期境界条件を満たして運動する場合

のいずれも $\Delta q = L$ と考えるのが自然である。このとき運動量の曖昧さは $\Delta p = h/L$ である。

case1 でははじめ $p > 0$ の粒子も $p < 0$ となるから Δp を $p \geq 0$ の2矩形の縦の長さ $\Delta p/2$ に分け与え、同じ微視状態が2矩形にまたがると見て良いだろう。この解釈が pp.77–78 の説明を改めるのに有効である(後述)。

一方 case2 では運動中、粒子の運動量が符号を変えないから1つの矩形は縦の幅 Δp を持つ。なお、周期的境界条件より波数が $k = 2\pi n/L$ と離散化されることから確かに運動量は式 (12.4) で $2L \rightarrow L$ と置き換えたものになっている。

■エネルギー準位 (12.8) について 全体を $1/2m$ 倍に訂正する。

■回転子のエネルギー準位 (12.10) について 原点を中心とする半径 r の球面上を運動する粒子(回転子)はラグランジアン

$$L = \frac{1}{2}m\{(r\dot{\theta})^2 + (r\sin\theta\dot{\phi})^2\}$$

(運動エネルギー (11.7) に一致) を持つので、正準運動量は

$$p_{\theta} = \frac{\partial L}{\partial \dot{\theta}} = mr^2\dot{\theta}, \quad p_{\phi} = \frac{\partial L}{\partial \dot{\phi}} = mr^2\sin^2\theta\dot{\phi}$$

となる。これらはそれぞれ図 27 のように θ 方向だけ、 ϕ 方向だけに回転する回転子の回転軸周りの角運動量である [9, p.24]。対応するハミルトニアン

$$H = \frac{p_{\theta}^2}{2mr^2} + \frac{p_{\phi}^2}{2mr^2\sin^2\theta}$$

の各項は(正準運動量)²/2(慣性モーメント)となっている(式 (11.8))。全角運動量を M とすると、

$$H = \frac{1}{2}mr^2\dot{\theta}^2 + \frac{1}{2}mr^2\sin^2\theta\dot{\phi}^2 = \frac{M^2}{2mr^2}$$

となる [9, p.25]。(特に平面 $\theta = \pi/2$ 上の運動に対して、これは遠心力のポテンシャル・エネルギーに一致する [9, p.38].)

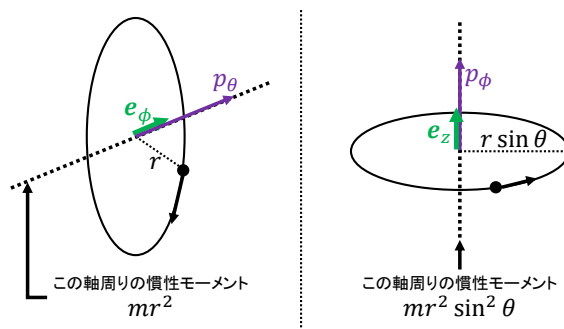


図 27 θ 方向だけ、 ϕ 方向だけに回転する回転子

表 2 粒子系の量子状態 (§ 13) の要約

統計名	粒子の見分け	Pauli の禁制原理	スピン
F-D 統計	つかない	有	半整数
B-E 統計	つかない	無	整数
M-B 統計	つく	無	—

さて、量子力学によれば全角運動量の自乗 M^2 は固有値 $l(l+1)\hbar^2$ を持つので ($l = 0, 1, 2, \dots$)*4, エネルギー固有値は式 (12.10):

$$\varepsilon_l = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1), \quad I \equiv mr^2 : \text{慣性モーメント}$$

で与えられる。

§ 13. 粒子系の量子状態

粒子の統計性を表 2 に要約する。

N 個の M-B 粒子に対して粒子の見分けがつかない効果を取り入れるには、微視的状态数を $N!$ で割れば良い。この補正した M-B 統計と B-E 統計の違いを理解するために、各統計において 2 個の粒子を μ 空間の 2 個の量子状態 (席) に配ったときに得られる微視的状态を図 28 に示す。特定の席を 2 粒子がともに占める割合は、F-D 統計では 0, B-E 統計では $1/3$, M-B 統計では $1/4$ となる。補正した M-B 統計では微視的状态の数は 4 の代わりに 2 になり、このときの割合 $1/2$ は B-E 統計の $1/3$ とは異なる。[2 粒子が同じ席を占めている場合には状態数の過大評価が生じないにも関わらず、同種粒子の補正 $1/2!$ を受けていることになる。]

§ 13 について

■ 「同一の席を」 (p.66, l.11) について 特定の席を指定している。

*4 「+1」の項を無視して粗く言えば、量子数 l は \hbar を単位として測った角運動量 M の大きさと解釈できる ($M \sim l\hbar$)。

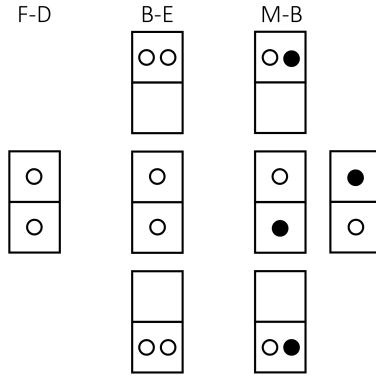


図 28 F-D 統計, B-E 統計, M-B 統計において, 2 粒子を μ 空間の 2 状態に配って得られる微視状態

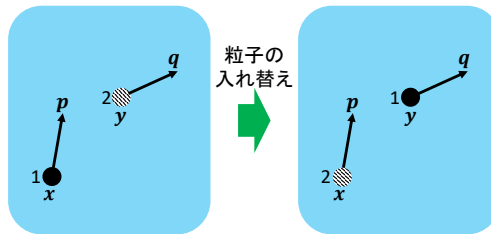


図 29 補正した M-B 統計において区別されない 2 状態

■§ 13 最後の 3 行 (p.67) について 例えば 2 個の M-B 粒子から成る系で図 29 の $2!$ 個の状態が区別されなくなるのは, Γ 空間上で座標が

$$(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = (\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{p}, \mathbf{q}), (\mathbf{y}, \mathbf{x}, \mathbf{q}, \mathbf{p})$$

の $2!$ 個の点が表示状態が区別されなくなることを意味する.

例えば

- 粒子 1,2 がそれぞれ $(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1), (\mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2)$ にある状態
- 粒子 2,1 がそれぞれ $(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1), (\mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2)$ にある状態

は区別できず, このように粒子の番号だけを付け替えた状態は同じ状態と見なされる.

§ 14. 力学の問題から確率の問題へ

[エネルギー E が一定の孤立系を考える.] δt の時間を要する理想的な測定ではエネルギーのあいまいさ $\delta E = h/\delta t$ がある. ここでエネルギーが $E, E + \delta E$ の等エネルギー面の間にあるすべての Γ 空間上の微視状態 (マイクロ・カノニカル集合) は等確率で現れる (等確率の原理).

系は (分子の衝突などにより) ミクロ・カノニカル集合の代表点を目まぐるしく遷移する. そこで平衡状態において力学量の時間平均は, ミクロ・カノニカル集合にわたる位相平均で置き換えられると期待できる. (そのような形をエルゴード性であるという.) そのためには (少なくとも) 位相平均が時間に依存してはならな

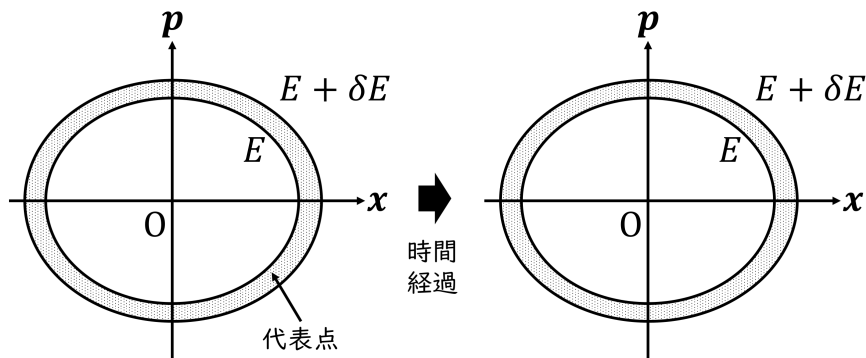


図 30 Γ 空間で見たマイクロ・カノニカル集合の概念図

い、ところがエネルギー幅 δE に対応する等エネルギー面に挟まれた層に代表点が一樣に分布した状態から出発すると、Liouville の定理により代表点の密度は一樣に保たれるから (図 30 参照) [本稿次節で補足] これらの点にわたる位相平均が時間に依らないことが保証される。

等エネルギー面に囲われた流管中の^{*5}マイクロ・カノニカル集合について平均をとるとき、流管の厚い部分は量子状態を多く含み (その程度には δE は大きい)、厚みに比例した重みをつけられる。ここで流管の厚い部分を代表点は厚さに反比例した速さでゆっくり通過し [本稿次節で補足]、長く滞在する (p.73 ではこのことを断熱定理の証明に用いる)。したがってマイクロ・カノニカル平均をとることは、滞在時間を考慮していることになる。

§ 14 について

■量子状態 (微視状態) と古典的な代表点の運動 量子状態として見られたマイクロ・カノニカル集合の各微視状態は、 Γ 空間の決まった位置に点在している。系はこれらの点の間を遷移する。分子の衝突では運動量は不連続的に変化するため、系は必ずしも近接する点に移る必要はないと考えられる。

他方で古典的には代表点は、Hamilton 方程式に従って Γ 空間を運動し、連続した軌道を成す。(分子の衝突も相互作用ポテンシャルによる位置と運動量の連続的な変化として記述される。)

もっとも量子力学においても、素体積 h^F を伴う代表点が「きわめて細い糸状の領域にかわ」(p.69 一番下) のと事情は似ていると説明されている。

■Liouville の定理の適用について 代表点に固定した領域の体積は変化せず (Liouville の定理)、そこに含まれる点の個数も変わらない。よって Liouville の定理から直接分かるのは、代表点の数密度 ρ が代表点に固定した領域について変化しないこと、すなわち $D\rho/Dt = 0$ (Lagrange 微分, 物質微分) である。

このとき初期時刻で ρ が空間的に一樣なら代表点たちは $\rho = \text{const.}$ (時間的・空間的) の意味で非圧縮性流体として振る舞う。実際、 ρ が空間的に一樣な初期時刻では $0 = D\rho/Dt = \partial\rho/\partial t$ なので ρ の空間的分布は微小時間後に変化せず、有限の時間が経った後でも $\rho = \text{const.}$ (時間的・空間的) となる。§ 12 より具体的には Γ 空間で $\rho = 1/h^F$ である。よって「Liouville の定理によって……初めに一樣にばらまかれた代表点の密度は時間がたっても一樣のままである」(p.68)。

*5 「管」という表現は必ずしも適切でない。例えば 2 次元等方性調和振動子に対する等エネルギー面 $(p_x^2 + p_y^2)/2 + k(x^2 + y^2)/2 = E, E + \delta E$ に囲われた領域は管というよりも“殻”である (図 30 参照)。

次に代表点の速度を \mathbf{v} とすると,

$$0 = \frac{D\rho}{Dt} = \frac{\partial\rho}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla)\rho = \left\{ \frac{\partial\rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho\mathbf{v}) \right\} - \rho\nabla \cdot \mathbf{v} = -\rho\nabla \cdot \mathbf{v}$$

なので, 「一様な密度で流れている代表点」(p.69, 1.1) を仮定しなくても, 非圧縮性の条件 $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$ が導かれる. そしてここから p.69, 1.7 における, わき出しがない場合の連続の式 (流管の断面積) \times (流速) = const が正当化される.

なお δE が微小なので流管中の流線したがって粒子の速度は平行で, 流管の直断面に直交するとして良い.

§ 15. 熱力学的な力

■定義 気体の容器の体積 V など, 力学系の置かれている外的な条件に関するパラメーター x_1, x_2, \dots を外部座標と呼ぶ. 外部座標のゆっくりとした変化 Δx_i に伴って, 系のエネルギー準位 (個々の粒子がとる準位 ϵ_i , 系全体がとる状態 r のエネルギー E_r) は変化する. これによる系のエネルギー変化は, 各エネルギー準位の変化 ΔE_r のミクロ・カノニカル集合上での平均

$$\Delta E = \sum_i \left\langle \frac{\partial E_r}{\partial x_i} \right\rangle \Delta x_i$$

として計算される. この措置は外部座標がゆっくり変化する間に, 系がミクロ・カノニカル重合の様々な微視状態 r を遷移することから正当化される. ここで力学系がある種の力 X_1, X_2, \dots で仕事 $\sum_i X_i \Delta x_i$ をしたことに伴うエネルギーの減少を

$$-\Delta E = \sum_i X_i \Delta x_i$$

と書いて, 外部座標 x_i に共役な熱力学的力

$$X_i = - \left\langle \frac{\partial E_r}{\partial x_i} \right\rangle$$

を定義する.

このとき理想気体に対して体積 V に共役な力は圧力 p を与えるため [本稿次節における式 (15.4-6) の補足を参照], これは適正な定義となっていることが分かる.

■断熱定理 外部座標が $x \rightarrow x + \Delta x$ とゆっくり変化しエネルギーが $E \rightarrow E + \langle \partial H / \partial x \rangle \Delta x$ と変化するとき, 等エネルギー面 $H(q, p; x) = E$ に囲われた位相体積は変わらない (古典力学での断熱定理). したがってエネルギー幅 δE に対応する, 等エネルギー面に挟まれた層の位相体積も変わらない.

証明について 断熱定理の証明は例えば文献 [9, pp.195–198] に見出される. 教科書では $E = \text{const}, x \rightarrow x + \Delta x$ での体積減少と $E \rightarrow E + \langle \partial H / \partial x \rangle \Delta x, x = \text{const}$ での体積増加が相殺することを確かめ, δE の層の位相体積が不変であることを証明している (pp.73–74)*6.

*6 このことを単位時間について書くと, 文献 [9] 式 (49.6) の1つ上の式

$$\oint \left(\frac{\partial p}{\partial E} \frac{dE}{dt} + \frac{\partial p}{\partial \lambda} \frac{d\lambda}{dt} \right) dq = 0$$

となり, 証明の同等性が垣間見える.

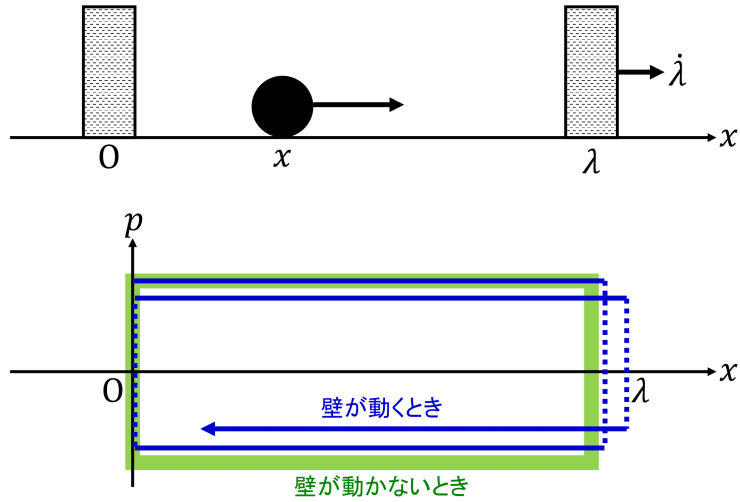


図 31 ピストンを模した動く壁 $x = \lambda$ と、 $x = 0$ に固定された壁との間を往復する粒子

具体例 ピストンを引きシリンダー内の気体を断熱膨張させると圧力が低下する．これに対応して図 31 において粒子は動く壁 (その位置が外部座標 λ (教科書の L) で表される) と弾性衝突するたびに運動量 p は $2m\dot{\lambda}$ ずつ失われ、位相空間に図 31 のような軌跡を描く．壁が止まっていれば粒子は一定のエネルギーを持ちその往復運動は厳密な周期運動となり、位相空間に閉曲線を描く．壁がゆっくり動く場合には、閉曲線の囲む面積 $p\lambda$ は変化しないと見なせること (断熱定理) を、以下のように具体的に確かめることができる．すなわち単位時間に粒子は動く壁と $v/2\lambda$ 回衝突するため、

$$\dot{p} = -2m\dot{\lambda} \times \frac{v}{2\lambda} = -p\frac{\dot{\lambda}}{\lambda}$$

だけ運動量に変化する．これは

$$\frac{d}{dt}(p\lambda) = \dot{p}\lambda + p\dot{\lambda} = 0$$

と書き換えられるため、断熱定理 $p\lambda = \text{const}$ が成り立っている．

§ 15 について

■外部座標の変化に伴う系のエネルギー変化 (15.1) について 式 (15.1):

$$\Delta E = \left\langle \frac{\partial E_r}{\partial x} \right\rangle \Delta x$$

や圧力 (15.6) はミクロ・カノニカル集合に関する平均となっている．これに対し圧力 (20.7) や本稿における § 20 の補足では、カノニカル集合にわたる平均

$$\Delta E = \sum_{\alpha} \frac{e^{-\beta E_{\alpha}}}{Z} \Delta E_{\alpha}$$

を考える．

■気体の体積に共役な力 断熱変化が仮定されているため「これに共役な力 X は圧力 p である」(p.71, 1.7) というのは第一法則 $dE = -pdV$ から期待されることである。断熱変化に対する $(\partial E/\partial V)_{\text{断熱}} = -p$ が、理想気体に対する $pV = 2E/3$ から得られる $(\partial E/\partial V)_{\text{定圧}} = 3p/2$ に一致しないのは当然である。

「…… (n_x, n_y, n_z) であらわされ…… n で代表させる」(p.65, 1.1~1.3) に従い、ダミー添字に i でなく n を用いた上で式 (15.4-6) をひとまとめにすると、理想気体に関して体積 V に共役な力は

$$\begin{aligned} -\left\langle \frac{\partial E_r}{\partial V} \right\rangle &= \left\langle -\frac{\partial}{\partial V} \left(\sum_n \nu_n \varepsilon_n \right) \right\rangle \\ &= \left\langle -\sum_n \nu_n \left(-\frac{2}{3} \varepsilon_n \frac{1}{V} \right) \right\rangle \quad \left(\because \text{式 (12.8)} : \varepsilon_n = \frac{1}{2m} \left(\frac{h}{2} \right)^2 (n_x^2 + \dots) \frac{1}{V^{2/3}} \right) \\ &= \frac{2E}{3V} = p. \end{aligned}$$

■「断熱定理」という術語について 物理学では、断熱という言葉がいろいろな意味に使われる。ときにはその間に共通なものを見出すことが困難なこともある [1, p.187].

■断熱定理の例 (p.72) について ピストンを引くと圧力は下がる。このとき気体分子の運動量の大きさは減少しているはずである。このことは弾性衝突の条件

$$|\text{ピストンとの相対速度}| = \text{inv(不変)}$$

から導かれる。

■「(15.8) は断熱定理を表している： $pL = \text{const}$ 」(p.73, 1.2) について § 11 の補足において調べておいた、直方体領域の体積膨張率の公式より、式 (15.8) は位相体積の膨張率が

$$\frac{\Delta(pL)}{pL} = \frac{\Delta p}{p} + \frac{\Delta L}{L} = 0$$

であることを意味する。分母をはらって、ここから体積変化が

$$\Delta(pL) = p\Delta L + L\Delta p = 0$$

となることが容易に見てとれる。

■式 (15.13) について 粒子が2枚の等エネルギー面の間で面分 dS のところにいる確率はそのなかの微視状態の数に、その部分の体積に、したがって dS/v に比例し $\text{const} \times dS/v$ と書ける。そこで

$$\left\langle \frac{\partial H}{\partial x} \right\rangle = \int \left(\frac{\partial H}{\partial x} \right) \times \left(\text{const} \frac{dS}{v} \right)$$

に、規格化条件 $1 = \int (\text{const})dS/v$ から定めた const を代入すれば良い。

問題

III.1 2原子分子のエネルギー (並進, 振動, 回転)

原子1(質量 m_1 , 位置 \mathbf{r}_1) と原子2(質量 m_2 , 位置 \mathbf{r}_2) の相互作用系の全エネルギーは、

$$\text{質量中心 } \mathbf{R} = \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{m_1 + m_2}, \quad \text{相対位置ベクトル } \mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2, \quad \text{換算質量 } \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

を導入すると

$$\begin{aligned}
 E &= \frac{1}{2}m_1\dot{\mathbf{r}}_1^2 + \frac{1}{2}m_2\dot{\mathbf{r}}_2^2 + U(r) \\
 &= \frac{1}{2}(m_1 + m_2)\dot{\mathbf{R}}^2 + \frac{1}{2}\mu\dot{\mathbf{r}}^2 + U(r) \\
 &= \frac{1}{2}(m_1 + m_2)\dot{\mathbf{R}}^2 + \frac{1}{2}\mu\{r^2 + (r\dot{\theta})^2 + (r\sin\theta\dot{\phi})^2\} + U(r) \quad (\mathbf{r} \text{ の極座標 } (r, \theta, \phi) \text{ を導入}) \\
 &= \underbrace{\frac{1}{2}(m_1 + m_2)\dot{\mathbf{R}}^2}_{\text{並進}} + \underbrace{\frac{1}{2}\mu\dot{r}^2 + \frac{1}{2}k(r - r_0)^2}_{\text{振動}} + \underbrace{\frac{1}{2}I(\dot{\theta}^2 + \sin^2\theta\dot{\phi}^2)}_{\text{回転}} + U(r_0)
 \end{aligned}$$

($U(r)$ を極小の位置 $r = r_0$ 周りで 2 次近似, $k = U''(r_0)$, $I = \mu r^2$: 慣性モーメント)

と表される。回転の運動エネルギーの表式については、既に式 (12.10) のノートで見た通りである。

III.3 ビリアル定理 → 理想気体の関係 $pV = \frac{2}{3}E$

ビリアル定理 時間の任意関数 $f(t)$ の長時間平均を

$$\langle f(t) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T f(t) dt$$

で表そう。 q_i, p_i が有界な運動について、ビリアル定理

$$2\langle K \rangle = \left\langle \frac{\partial H}{\partial q_i} q_i \right\rangle$$

が成り立つ (K は運動エネルギー)。力 $-\frac{\partial H}{\partial q_i}$ と座標 q_i の積の時間平均 $-\left\langle \frac{\partial H}{\partial q_i} q_i \right\rangle$ をビリアルと呼ぶ。

証明 Hamilton の正準方程式より、

$$-\frac{\partial H}{\partial q_i} q_i = \dot{p}_i q_i = \frac{d}{dt}(p_i q_i) - p_i \dot{q}_i = \frac{d}{dt}(p_i q_i) - p_i \frac{\partial H}{\partial p_i}.$$

ここでハミルトニアンにおいて q と p が

$$H = K(q, p) + U(q), \quad K(q, p) = \frac{1}{2}a_{ij}(q)p_i p_j, \quad U(q) : \text{ポテンシャル}$$

の形で含まれているものと仮定すると (式 (21.13) も参照), K は p_i の 2 次形式だから、最右辺において

$$p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} = p_i \frac{\partial K}{\partial p_i} = 2K.$$

よって

$$-\frac{\partial H}{\partial q_i} q_i = \frac{d}{dt}(p_i q_i) - 2K$$

となり、両辺の時間平均をとるとビリアル定理

$$2\langle K \rangle = \left\langle \frac{\partial H}{\partial q_i} q_i \right\rangle$$

を得る。ただし仮定により積 $q_i p_i$ は有界であり、有界な関数 $f(t)$ の時間微分の時間平均

$$\left\langle \frac{df(t)}{dt} \right\rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \frac{df(t)}{dt} dt = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{f(T) - f(0)}{T}$$

は、最右辺を見ると分かるようにゼロになることに注意した。

同次関数 $U(\{\mathbf{r}_a\})$ に対する書き換え [9, p.28]

特にデカルト座標 \mathbf{r}_a (ただし a は粒子番号) を用いた場合には, 位置と運動量は

$$H = K(\{\mathbf{p}_a\}) + U(\{\mathbf{r}_a\})$$

と分離されるから,

$$\left\langle \frac{\partial H}{\partial q_i} q_i \right\rangle = \sum_a \left\langle \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_a} \cdot \mathbf{r}_a \right\rangle$$

とできる. ポテンシャル $U(\{\mathbf{r}_a\})$ が座標の k 次の同次関数であれば, 右辺に Euler の定理を適用して

$$2 \langle K \rangle = k \langle U \rangle$$

を得る.

(1) 調和振動子 $k = 2$ の場合に当たるので, $\langle K \rangle = \langle U \rangle$ が成り立つ. このことはもちろん, 座標の時間変化 $x(t) = a \cos \omega t$ に対して, 時間平均 $\langle K \rangle, \langle U \rangle$ を直接計算することでも確かめられる.

(2) 理想気体 理想気体の仮定より分子間力はゼロだから, ビリアル定理

$$2 \langle K \rangle = - \sum_a \langle \mathbf{F}_a \cdot \mathbf{r}_a \rangle$$

の右辺における力 $\mathbf{F}_a = -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_a}$ には, 容器の壁からの力のみが含まれる. そこで流体の描像に移って気体の圧力を p , 壁の外向き面積要素ベクトルを $d\mathbf{f}$ とすると, 右辺は

$$- \int (-pd\mathbf{f}) \cdot \mathbf{r} = p \int \nabla \cdot \mathbf{r} dV = 3pV$$

と書き換えられる (V は容器の体積). また分子間相互作用だけでなく, 容器の内部では壁からの力のポテンシャルもゼロなので $\langle U \rangle = 0$ となり, 左辺の $\langle K \rangle$ は内部エネルギー E に他ならないから,

$$pV = \frac{2}{3} E$$

の関係が見出される.

III.4 $\varepsilon = cp$ ならば $pV = \frac{1}{3} E$

特殊相対性理論の下で, 連続的と見なされる巨視的物体のエネルギー・運動量テンソル $T^{\mu\nu}$ を考える. 物体の要素が静止している基準系では

- 応力は等方的な圧力 $\sigma_{ij} = p\delta_{ij}$ となる.
- T^{00} は物体のエネルギー密度 ε であり, ε/c^2 は物体の質量密度を与える.
 - ここで密度とは, 要素の静止系における体積 (固有体積) に関する単位体積あたりの量である.

よってこの系での要素のエネルギー・運動量テンソル $T^{\mu\nu}$ は

$$(T^{\mu\nu}) = \begin{pmatrix} \varepsilon & 0 & 0 & 0 \\ 0 & p & 0 & 0 \\ 0 & 0 & p & 0 \\ 0 & 0 & 0 & p \end{pmatrix}$$

という形をとる.

$$T^{\mu\nu} = (p + \varepsilon)u^\mu u^\nu - pg^{\mu\nu}$$

とするとこれは $u^\mu = (1, 0)$ となる静止系において正しいエネルギー・運動量テンソルの成分を与え, 両辺が同じ種類のテンソルから成るから任意の基準系で成立する.

さて, 粒子と電磁場の系に対してエネルギー・運動量テンソルの対角和は

$$T^\mu{}_\mu = \sum_a m_a c^2 \sqrt{1 - (v_a/c)^2} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_a) \geq 0 \quad (20)$$

となる (電磁場のエネルギー・運動量テンソルは $T^{(f)\mu}{}_\mu = 0$ を満たすので寄与しない). 式 (20) の単位体積にわたる平均を巨視的物体に対する表式 $T^\mu{}_\mu = \varepsilon - 3p$ (任意の座標系で成立) と等置すると

$$\varepsilon - 3p = \sum_a m_a c^2 \sqrt{1 - (v_a/c)^2}$$

が得られるから (右辺の和は単位体積中の粒子についてとる), 微視的粒子の速度が $v_a \rightarrow c$ となる超相対論的極限で

$$p = \frac{\varepsilon}{3}$$

が成り立つ (この証明では粒子間の電磁相互作用を仮定していることに注意する) [11, pp.96–98].

相対論的なヴィリアル定理 [11, pp.95–96]

超相対論的な粒子に対して, 前問の非相対論的なヴィリアル定理を用いることはできない. 荷電粒子の座標, 運動量が有限の値に留まり, 電磁場も無限遠で消えるような閉じた系を考えると, ヴィリアル定理は相対性理論において

$$\mathcal{E} = \sum_a m_a c^2 \sqrt{1 - (v_a/c)^2}$$

と修正される (時間平均をバーで表した). これは保存則 $\partial_\mu T^{i\mu} = 0$ から導かれる

$$\mathcal{E} \equiv \int \bar{T}^0{}_0 dV = \int \bar{T}^\mu{}_\mu dV$$

を, 上式 (20) と組合せて得られる.

非相対論的極限では

$$\mathcal{E} - \sum_a m_a c^2 = - \sum_a \frac{m_a v_a^2}{2}$$

となる. 静止エネルギーを除いた全エネルギー (左辺) を, 場のエネルギーを除いた粒子の全エネルギー E と見なし, 運動エネルギーとポテンシャル・エネルギーをそれぞれ T, U と書くと, 上式は

$$E = -\bar{T}, \quad \therefore 2\bar{T} = -\bar{U}$$

を意味する. これは Coulomb 場の下での非相対論的なヴィリアル定理

$$2\bar{T} = k\bar{U}, \quad k = -1$$

に他ならない. ここで相対論的なヴィリアル定理においては電磁場を介した粒子間相互作用が考えられているのに対し, 非相対論的なヴィリアル定理では粒子間相互作用を表すポテンシャル・エネルギー U の形が,

- 粒子の座標だけの関数である (\rightarrow 磁場から受ける力 $e\frac{\mathbf{v}}{c} \times \mathbf{H}$ のような, 速度に依存する力を考えない)
- 座標の同次関数である

という条件を除けば, 指定されていないことに注意する [9, pp.27–28].

あたかも全光子の $1/3$ が x 軸に沿って運動 $0 \leq x, y, z \leq L$ を占める 1 辺 L , 体積 $V = L^3$ の立方体領域に閉じ込められた光子ガスを考える. ここで得られた超相対論的な粒子系の状態方程式 $pV = E/3$ は, 素朴には全光子数 N の $1/3$ が x 軸に沿って運動していると解釈できることを意味している (因子 3 は空間が 3 次元であることに由来している). 実際, このとき光子の運動量を $p_\gamma = \varepsilon_\gamma/c$ と書くと (ε_γ は光子のエネルギー), x 方向に運動する光子は (断熱変化の仮定により壁と弾性衝突し) 1 回の衝突で $x = L$ の壁に $2p_\gamma$ の力積を及ぼす. 微小時間 Δt のうちに 1 つの光子は壁と $c\Delta t/2L$ 回衝突するから, 面が $N/3$ 個の光子から受ける力積は

$$\Delta I = \frac{1}{3} \sum 2p_\gamma \times \frac{c\Delta t}{2L}$$

となる (和は全光子にわたってとる). よって面 $x = L$ が光子ガスから受ける圧力は

$$p = \frac{\Delta I/\Delta t}{L^2} = \frac{1}{3V} \sum p_\gamma c = \frac{1}{3V} \sum \varepsilon_\gamma = \frac{1}{3V} E$$

と表される. これは光子ガスの状態方程式 $pV = E/3$ である.

光子ガスの状態方程式の統計力学的な導出 § 31 では B-E 分布に基づき, 光子ガスの状態方程式を改めて導出する.

第 IV 章 エントロピーと分布

§ 16. エネルギー状態密度

体積 V 中の M-B [自由] 粒子系を考える. 粒子数が N の場合にエネルギーが E と $E + dE$ の間にある微視的な状態数を $\omega_N(E)dE$ と書いて, エネルギー状態密度 $\omega_N(E)$ を定義する. $\omega_N(E)$ は次のように求められる. まず 1 粒子系について,

$$\text{運動量空間の体積要素 } d^3p \text{ に含まれる状態数 } \frac{Vd^3p}{h^3} \quad (16.1)$$

$$\rightarrow \text{エネルギー } \varepsilon = \frac{p^2}{2m} \text{ に関する状態数密度 } \omega_1(\varepsilon) = C\varepsilon^{1/2}, \quad C = 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \quad (16.2)$$

を得る [式 (16.2) の導出は下記]. ここで個々の粒子を力学的に独立と考えると, 1 個の粒子がエネルギー $\varepsilon \sim \varepsilon + d\varepsilon$ を持ち, $j - 1$ 個の粒子がエネルギー $\varepsilon' \sim \varepsilon' + d\varepsilon'$ を持つ状態数は, 単純に状態数の積

$$\omega_1(\varepsilon)d\varepsilon \times \omega_{j-1}(\varepsilon')d\varepsilon'$$

で与えられる. よって j 個の粒子の全エネルギーが $E \sim E + dE$ に含まれる状態数は

$$\omega_j(E)dE = \int_{\varepsilon=0}^{\varepsilon=E} \omega_1(\varepsilon)\omega_{j-1}(E-\varepsilon)d\varepsilon dE$$

と表される (図 32 参照). この関係を繰り返し用いると, 2 粒子系, 3 粒子系…に対するエネルギー状態密度 $\omega_2(E), \omega_3(E), \dots$ が逐次得られ,

$$\omega_N(E) = \frac{1}{\left(\frac{3}{2}N\right)!} \frac{3N}{2E} V^N \left(\frac{2\pi m E}{h^2} \right)^{3N/2} \quad (16.9)$$

となる [本稿次節で補足しつつ導出]. $N \gg 1$ を想定して Stirling の公式

$$n! \simeq \sqrt{2\pi n} n^n e^{-n} \quad (n \gg 1) \quad (16.10)$$

[導出は下記] を用いると,

$$\omega_N(E) \simeq \frac{3N}{2E} V^N \left(\frac{4\pi m \varepsilon E}{3h^2 N} \right)^{3N/2}$$

と近似できる.

同種粒子の補正をした M-B 統計では, エネルギーが幅 δE の区間に含まれる状態数は

$$W = \frac{1}{N!} \omega_N(E) \delta E$$

である. これをエネルギーが E 以下の状態数

$$\Omega(E) = \frac{1}{N!} \int_0^E \omega_N(E) dE$$

と比べよう. Stirling の公式 $N! \simeq N^N e^{-N}$ を用いると,

$$\Omega(E) \simeq e^{5N/2} \left(\frac{V}{N} \right)^N \left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right)^{3N/2} \quad (16.15)$$

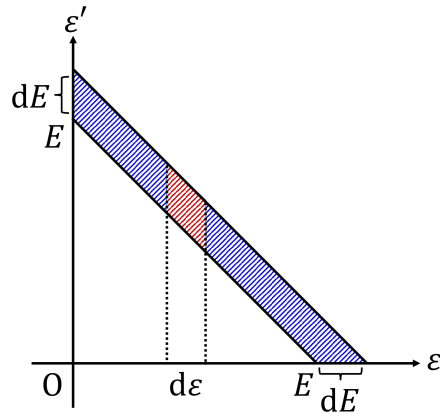


図 32 全エネルギー $\varepsilon + \varepsilon'$ が E と $E + dE$ の間にある状態数

である。また W を Ω で表すと

$$W(E) = \frac{d\Omega}{dE} \delta E = \frac{3N}{2} \frac{\delta E}{E} \Omega(E), \quad [\text{本稿次節で補足しつつ導出}] \quad (16.15)$$

$$\therefore \ln W = \ln \Omega + \ln \left(\frac{3N}{2} \frac{\delta E}{E} \right) \quad (16.18)$$

となる。 $\Omega(E)$ の表式 (16.15) を標準状態の 1mol の He ($\frac{E}{N} = \frac{3}{2}kT$ として良い) に関して評価すると、上式 (16.18) の右辺第 1 項は

$$\ln \Omega = 9.0 \times 10^{24}$$

と見積もられる。これに対して第 2 項は、 δE として系のエネルギーの測定時間 $\Delta t = 1$ 年に伴う幅 $\delta E = h/\Delta t = 2.2 \times 10^{-34}$ erg をとると [§ 14 参照]、 -42 に過ぎない。こうして幅 δE に含まれる状態数 W は、エネルギー E 以下の全状態数 Ω と近似的に等しく、それ故、 δE に依らない。これはエネルギー E 以下の全状態 Ω の大部分が、エネルギー E における幅 δE に集中していることを意味する。

§ 16. 式の導出など

■1 粒子系のエネルギー状態密度 (16.2) の導出 エネルギーが ε と $\varepsilon + d\varepsilon$ の間にある状態は運動量空間において、半径 $p = \sqrt{2m\varepsilon}$ 、厚み $dp = \sqrt{\frac{m}{2\varepsilon}} d\varepsilon$ の球殻 $4\pi p^2 dp$ に含まれるので [本稿次節で補足]、その数は

$$\frac{V}{h^3} 4\pi p^2 dp = \frac{V}{h^3} 4\pi \cdot 2m\varepsilon \cdot \sqrt{\frac{m}{2\varepsilon}} d\varepsilon = 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon$$

と計算される。最右辺における $d\varepsilon$ の係数が状態数密度 (16.2) である。

■Stirling の公式 (16.10) の説明 $n \gg 1$ のとき、 $y = \ln x$ のグラフの下の面積

$$\int_1^n \ln x dx = [x \ln x - x]_1^n = n \ln n - (n - 1) \simeq n \ln n - n$$

は、区分布積により矩形の面積の和

$$\sum_{j=1}^n \ln j = \ln n!$$

で近似できる。逆に言えば、 $\ln N!$ は Stirling の公式

$$\ln n! \approx n \ln n - n, \quad \therefore n! \simeq n^n e^{-n}$$

で近似できる。

より正確な評価には、因子 $\sqrt{2\pi n}$ を含めた式 (16.10):

$$n! \simeq \sqrt{2\pi n} n^n e^{-n} \quad (n \gg 1)$$

を用いる。この式は以下のようにガンマ関数の漸近展開から得られる [3, pp.133–134]。ガンマ関数 $\Gamma(x)$ は

$$\Gamma(x+1) = \int_0^\infty e^{-t} t^x dt = \int_0^\infty e^{-f(t)} dt, \quad f(t) \equiv t - x \ln t$$

によって定義される。[$y = t$ と $y = -x \ln t$ のグラフの重ね合せをイメージすれば分かるように、] $f(t)$ は $t > 0$ の範囲に最小値を持つ下に凸の関数である。最小値を与える t は $t = x$ であり、それ故 $e^{-f(t)}$ は $t = x$ にピークを持つ。そこで積分にとって重要な $t = x$ の近くで $f(t)$ を Taylor 展開すると

$$f(t) = f(x) + \frac{1}{2x}(t-x)^2 - \frac{1}{3x^2}(t-x)^3 + \dots$$

となる。ここで x が大きければ、展開の 3 次以降の項を無視できることを説明しよう。[2 次の項を見ると*7,] 被積分関数 $e^{-f(t)}$ は $t = x$ の周りの幅 \sqrt{x} 程度の区間で大きな値を持つ。そこで $|t-x| \sim \sqrt{x}$ とおくと、2 次の項と 3 次の項の大きさはそれぞれ

$$\frac{1}{2x}(t-x)^2 \sim 1, \quad \frac{1}{3x^2}|t-x|^3 \sim \frac{1}{\sqrt{x}} \ll 1 \quad (x \gg 1 \text{ のとき})$$

となるので、3 次以降の項を無視することが正当化される。するとガンマ関数は

$$\Gamma(x+1) \simeq e^{-f(x)} \int_{-\infty}^\infty e^{-(t-x)^2/2x} dt$$

と近似される (積分の下限を 0 から $-\infty$ へと拡張した)。右辺の Gauss 積分を実行すると

$$\Gamma(x+1) \sim \sqrt{2\pi x} x^x e^{-x}$$

を得る。これは Stirling の公式 (16.10): $n! \simeq \sqrt{2\pi n} n^n e^{-n}$ を意味する。

■式 (16.1) について 「位置座標で積分してしまった μ 空間の位相体積要素 $V dp_x dp_y dp_z$ に含まれる量子状態の数」(p.77, 1.6,7) は、運動量空間の体積要素 d^3p に含まれる状態数に他ならない。状態数密度は位相空間では $1/h^3$ であり、運動量空間では V/h^3 となる (図 33 参照)。

■「ここで $p = (2m\varepsilon)^{1/2}$ の関係で運動量の読み p からエネルギーの読み ε に移る。すると $dp = (m/2\varepsilon)^{1/2} d\varepsilon$ (p.77, 1.12–14) について

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m}, \quad \therefore p = \sqrt{2m\varepsilon}, \quad \therefore dp = \sqrt{\frac{m}{2\varepsilon}} d\varepsilon$$

であり、最後の式は ε を $d\varepsilon$ 変化させるのに p を $dp = \sqrt{\frac{m}{2\varepsilon}} d\varepsilon$ 変化させれば良いことを意味している。

*7 この時点で 3 次以降は小さいと暗に仮定しており、これは論点先取り・循環論法の感がある。しかし以下で見るのは $x \gg 1$ のときに、後ろの項が小さくなる傾向が強まるということである。

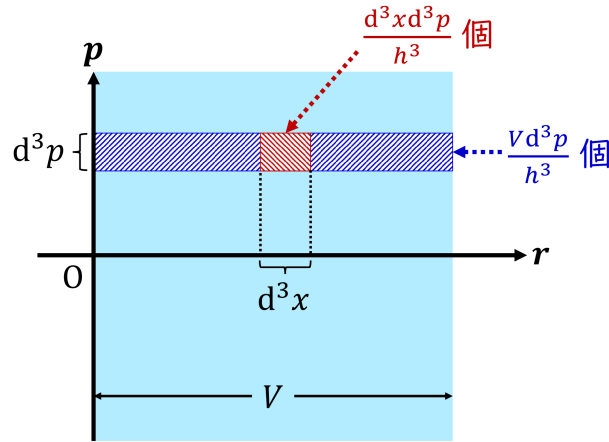


図 33 位相空間と運動量空間の状態数

■ 「いまは正の運動量だけが許されていて，考慮すべき球殻は全体の 1/8 になる」 (p.78, 1.2,3) についてむしろ次のように考える方が自然だろう．すなわち 1 つの微視状態が 8 つの象限にまたがっていて体積 \$(h/2L)^3 \times 8\$ を占めるから，状態密度は \$L^3/h^3 = V/h^3\$ のままで式 (16.2) と同じ結果を得る．

■ 式 (16.5-9) について ベータ積分は

$$B(x, y) = \int_0^1 t^{x-1} (1-t)^{y-1} dt (= B(y, x))$$

で定義される．式 (16.2): \$\omega_1(\varepsilon) = C\varepsilon^{1/2}\$ を用いると

$$\begin{aligned} \omega_2(E) &= \int_0^E \omega_1(\varepsilon)\omega_1(E-\varepsilon)d\varepsilon = C^2 \int_0^E \varepsilon^{1/2}(E-\varepsilon)^{1/2}d\varepsilon = C^2 E^2 \int_0^1 t^{1/2}(1-t)^{1/2}dt \\ &= C^2 E^2 B\left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \omega_3(E) &= \int_0^E \omega_1(\varepsilon)\omega_2(E-\varepsilon)d\varepsilon = C^3 B\left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right) \int_0^E \varepsilon^{1/2}(E-\varepsilon)^2d\varepsilon = C^3 E^{7/2} B\left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right) \int_0^1 t^{1/2}(1-t)^2dt \\ &= C^3 E^{7/2} B\left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right) B\left(\frac{3}{2}, 3\right) \end{aligned}$$

であり，結局，帰納的に

$$\omega_N(E) = C^N E^{\frac{3}{2}N-1} \prod_{n=1}^{N-1} B\left(\frac{3}{2}n, \frac{3}{2}\right) \quad (N \geq 2)$$

となる．半整数のガンマ関数は \$\Gamma(\frac{3}{2}) = \frac{1}{2}\Gamma(\frac{1}{2}) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}\$ のように求まり，さらに \$N\$ が偶数のとき \$\Gamma(\frac{3}{2}N) = (\frac{3}{2}N-1)!\$ なので上式右辺において

$$\prod_{n=1}^{N-1} B\left(\frac{3}{2}n, \frac{3}{2}\right) = \prod_{n=1}^{N-1} \frac{\Gamma(\frac{3}{2}n)\Gamma(\frac{3}{2})}{\Gamma(\frac{3}{2}(n+1))} = \frac{\Gamma(\frac{3}{2})^N}{\Gamma(\frac{3}{2}N)} = \frac{\left(\frac{\sqrt{\pi}}{2}\right)^N}{(\frac{3}{2}N-1)!}$$

だから式 (16.9) を得る. 奇数の粒子数に対する結論 (この場合 $\omega_N(E)$ の値) は粒子数が多ければそれに近い偶数 N に対する結論で代用しても大差あるまい. 粒子数 10^{23} の系と粒子数 $10^{23} \pm 1$ の系を区別することに意味はない. 「偶数の N を仮定して」 (p.89, 1.10) も同じく全く問題ない.

■式 (16.14)(あるいは式 (16.16) 第 2 の等号) について $\omega_N(E) \propto E^{\frac{3}{2}N-1}$ なので

$$\Omega(E) = \frac{1}{N!} \int_0^E \omega_N(E) dE = \frac{1}{N!} \frac{E}{3N/2} \omega_N(E)$$

となる. (これに $N^N e^{-N}$ の近似を施したものが $\Omega(E)$ の式 (16.15) である. 今は $N!$ を $N^N e^{-N}$ に書き換える必要はない.) 状態数密度

$$\frac{d\Omega(E)}{dE} = \frac{1}{N!} \omega_N(E)$$

の左辺に代入して, 式 (16.14)(あるいは式 (16.16) 第 2 の等号)

$$\frac{d\Omega(E)}{dE} = \frac{3N}{2E} \Omega(E)$$

を得る.

■状態数 (16.11), (16.15), (16.16) の他の導出 教科書で行った状態数の導出は数学的に手堅いものであった. これに対しエネルギー範囲の条件

$$2mE \leq \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i^2 \leq 2m(E + \delta E)$$

は半ば直観的に, $3N$ 次元の運動量空間の球殻を表すものと捉えれば, 同じ結果を次のようにして導くことも可能である [4, pp.130–131]. すなわちエネルギーが 0 から E までの範囲に含まれる状態の数は

$$\Omega(E) = \frac{1}{h^{3N}} \int d^3x_1 \cdots d^3x_N d^3p_1 \cdots d^3p_N$$

と表される. 各粒子の座標に関する空間積分 $\int d^3x_i$ は立方体の体積 V を与える. また運動量に関する積分は,

$$\mathbf{p}_1^2 + \mathbf{p}_2^2 + \cdots + \mathbf{p}_N^2 \leq 2mE$$

を満たす運動量空間の $3N$ 次元球 (半径 $\sqrt{2mE}$) にわたって行われ, その体積を与える. 一般に半径 R の d 次元球の体積は公式

$$V_d(R) = \frac{\pi^{d/2}}{\Gamma(\frac{d}{2} + 1)} R^d$$

(Γ はガンマ関数) で与えられるので (付録 H 参照) [12, pp.50–52] [4, pp.130–131], 求める体積は

$$V_{3N}(\sqrt{2mE}) = \frac{\pi^{\frac{3}{2}N}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} (\sqrt{2mE})^{3N}$$

である. よって

$$\Omega(E) = \frac{V^N}{h^{3N}} V_{3N}(\sqrt{2mE}) = \frac{V^N}{h^{3N}} \frac{\pi^{\frac{3}{2}N}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} (\sqrt{2mE})^{3N}$$

となる。ここからエネルギー幅 δE に含まれる状態数

$$W = \frac{\partial \Omega(E)}{\partial E} \delta E = \frac{V^N (2\pi m E)^{\frac{3}{2}N}}{h^{3N} \Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)} \frac{3}{2} \frac{N \delta E}{E}$$

が得られる。(これらは $\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right) = \left(\frac{3N}{2}\right)!$ とおき、同種粒子の補正として $N!$ で割って Stirling の公式を用いると、それぞれ式 (16.15) の $\Omega(E)$ と式 (16.16) の $W(E)$ に一致する。)

この結果は等価的に次のように計算しても得られる。状態数

$$W = \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N} x d^{3N} p = \frac{V^N}{h^{3N}} \int d^{3N} p$$

の最右辺における積分は、

$$2mE \leq \mathbf{p}_1^2 + \mathbf{p}_2^2 + \cdots + \mathbf{p}_N^2 \leq 2m(E + \delta E)$$

で表される運動量空間の球殻領域にわたって行われ、その体積を与える。運動量空間の動径座標 p を $p^2 = \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i^2$ によって導入すると、考えている球殻は半径 $p = \sqrt{2mE}$ と $p = \sqrt{2m(E + \delta E)}$ の $(d-1)$ 次元球面に挟まれている。エネルギー幅 δE に対応する球殻の厚み δp は

$$\delta p = \left(\frac{d}{dE} \sqrt{2mE} \right) \delta E = \sqrt{\frac{m}{2E}} \delta E$$

と求まる。ところで d 次元球の体積 $V_d(R)$ を求めるのに先立って、 $(d-1)$ 次元球面の体積 (表面積)

$$S_{d-1}(R) = \frac{2\pi^{d/2}}{\Gamma(d/2)} R^{d-1}$$

が求まる (付録 H 参照) [12, pp.50-52]。これを用いて球面の体積 $S_{3N-1}(\sqrt{2mE})$ を計算し、さらに厚み δp を掛ければ球殻の体積が得られる。こうして状態数は

$$\frac{V^N}{h^{3N}} S_{3N-1}(\sqrt{2mE}) \delta p = \frac{V^N}{h^{3N}} \times \frac{2\pi^{\frac{3}{2}N}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)} (\sqrt{2mE})^{3N-1} \times \sqrt{\frac{m}{2E}} \delta E = \frac{V^N (2\pi m E)^{\frac{3}{2}N}}{h^{3N} \Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)} \frac{\delta E}{E}$$

と計算できる。これは

$$\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right) = \frac{3N}{2} \Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)$$

に注意すれば、上式の状態数 W に一致していることが分かる。

■理想気体のマイクロ・カノニカル集団による取り扱い エネルギーが E から $E + \delta E$ の範囲に含まれる状態をマイクロ・カノニカル集合という (§ 14)。次節 § 17 ではその状態数 $W(E)$ から、統計力学の立場からエントロピーが $S = k \ln W$ によって求まることが説明される (Boltzmann の原理)。ここで求めたマイクロ・カノニカル集合の状態数 W に Boltzmann の原理を適用すると、理想気体のエントロピーは

$$\begin{aligned} \text{同種粒子の補正なし} \quad S &= Nk \left[\ln \left\{ V \left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right)^{3/2} \right\} + \frac{3}{2} \right] + k \ln \left(\frac{3}{2} N \frac{\delta E}{E} \right), \\ \text{同種粒子の補正あり} \quad S &= Nk \left[\ln \left\{ \frac{V}{N} \left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right)^{3/2} \right\} + \frac{5}{2} \right] + k \ln \left(\frac{3}{2} N \frac{\delta E}{E} \right) \end{aligned}$$

を得る。青字で示した違いが同種粒子の補正に由来しており、この結果の解釈について、§ 21 の補足にて改めて説明する。 δE の項 (第 2 項) を除けば、これらは M-B 分布による結果 (式 (21.2), (21.3)) に一致している。またこれは熱力学による結果 (5.26): $S = C_V \ln T + R \ln V + \text{conts}$ と合っている (ただし $C_V = \frac{3}{2}R$)。ここから導かれる内部エネルギーの表式 $E = \frac{3}{2}NkT$ (すぐ後で説明) によれば、第 2 項は真数 $\frac{3}{2}N \frac{\delta E}{E} = \delta E/kT$ が N に依らないため、 δE を小さくとしたとしても第 1 項 ($\sim O(N)$) に比べて無視できるこれは本文で説明されているように、 δE が結果に影響を与えないことから期待される通りの結果である。

これらのエントロピーの表式はいずれも

$$S(E, V) = Nk \ln(V E^{3/2}) + (E, V \text{ に依存しない量})$$

という形をとるため*8, これらを熱力学的関係式

$$dE = TdS - pdV, \quad \therefore \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E = \frac{p}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V = \frac{1}{T}$$

に代入すると、同種粒子の補正の有無に関わらず

$$\begin{cases} \frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E = \frac{Nk}{V} \\ \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V = \frac{Nk}{E} \end{cases} \quad \therefore \begin{cases} pV = NkT : \text{理想気体の状態方程式} \\ E = \frac{3}{2}NkT : \text{理想気体の内部エネルギー} \end{cases}$$

を得る [4, pp.131–132]. 「気体運動論の結果を借用するなら、それは $\frac{3}{2}kT$ にひとしい。この結果の正しいことをまもなく示す」 (p.81 下から 4,3 行目) とあるのはここから理解できる。

■ 「1 年 ($\Delta t = 3 \times 10^7 \text{sec}$) かけて系のエネルギーを測定する」 (式 (16.18)3 行下) これは δE が小さくなるように Δt を大きくとって、式 (16.18):

$$\ln W = \ln \Omega + \ln \left(\frac{3N}{2} \frac{\delta E}{E} \right)$$

の第 2 項 $\ln \left(\frac{\delta E}{2E/3N} \right)$ の絶対値の大きくする譲歩をしている。測定を 1 分で済ますなら

$$\ln \left(\frac{\delta E}{2E/3N} \right) = \ln \left(\frac{6.6 \times 10^{-27} \text{erg} \cdot \text{s}/60\text{s}}{3.8 \times 10^{-14} \text{erg}} \right) = -16.$$

■ 「 $d\Omega/dE$ の大きさのオーダーも Ω や W のものとかかわらない」 (p.82 下から 4,3 行) について 式 (16.14) より

$$\frac{d\Omega}{dE} = \frac{3N}{2E} \Omega(E) = \frac{1}{3.8 \times 10^{-14} \text{erg}} 10^{3.9 \times 10^{24}} \sim 10^{3.9 \times 10^{24} + 14} \text{erg}^{-1} \sim 10^{3.9 \times 10^{24}} \text{erg}^{-1}$$

であり、この最右辺から erg^{-1} を除いた数値は $\Omega(E)$ に一致する。

$\ln W \simeq \ln \Omega$ の関係は次のように直観に落とし込める。すなわちこれはエネルギーが E 以下の状態の大部分が、幅 δE の殻に密集していることを意味する。このことは必然的に、エネルギーの増大に伴い殻 δE の状態数が急激に上昇することを含意する。実際、あるエネルギー E_0 以下の状態数は表面 $E = E_0$ 付近を占める大多数の状態数 $W(E_0)$ で近似されるけれど、エネルギー $E_1 (> E_0)$ 以下の状態では表面 $E = E_1$ 付近の状態数 $W(E_1)$ が主要な寄与となり、それに比べて $E = E_0$ 付近の状態数 $W(E_0)$ はもはや極めて小さい、といった具合である。

*8 ここで真数 $VE^{3/2}$ が次元を持つのは次の事情による。すなわち仮に真数 AB が無次元化されていても、対数の性質 $\ln(AB) = \ln A + \ln B$ を認めると、これを真数 A, B が次元を持つように対数 $\ln A, \ln B$ へと分解できてしまう。このような式を書くとき、我々は逆に $\ln A + \ln B = \ln(AB)$ を用いて真数を常に無次元化できるものと了解している。

■ 「粒子数が非常に大きな系では、ここで述べた事情があらわれる」(p.83, l.1) について 教科書のよ
うに 1mol の気体に限定しない場合を考える. N がある程度大きければ (16.17) の上のデータに現れる
 $2E/3N = kT = 3.8 \times 10^{-14} \text{erg}$ は N によらず, また標準状態で 1mol の気体の占める体積が 22.4L と決
まっており, 平均で 1 粒子の占める体積 $V/N = 3.72 \times 10^{-20} \text{cm}^3$ も N によらない. よって N への依存性が
 $\ln \Omega = 6.5N \ln 10$ なのに対して $\ln \left(\frac{\delta E}{2E/3N} \right)$ は N によらないから粒子数が大きくなると $\ln \Omega \gg \ln \left(\frac{\delta E}{2E/3N} \right)$
の度合いが強まる.

§ 17. Boltzmann の原理

孤立系のエントロピー S はその微視状態の数 W [ミクロ・カノニカル集合の状態数] を用い, $S = k \ln W$
と表される (Boltzmann の原理). よって S は

- 状態量であること $(W = W(E, V) \rightarrow S = S(E, V))$
- 加法的であること $(W = W_A W_B \rightarrow S = S_A + S_B)$

が満たされる.

エントロピーの加法性の説明 部分系 A, B とそれらの結合系の微視的状态数をそれぞれ W_A, W_B, W とし,
対応するエントロピーを S_A, S_B, S とする. 状態数 (場合の数) は乗算的である.

$$W = W_A W_B.$$

他方, 熱力学によれば, エントロピーは加法性 (加算性)

$$S = S_A + S_B$$

を満たす. Boltzmann の関係式はこれらを両立させることができる. 実際, このとき状態数の乗算性
は, エントロピーの加算性を意味する.

$$S = k \ln W = k \ln(W_A W_B) = k \ln W_A + k \ln W_B = S_A + S_B.$$

さらに系に入る熱 dQ を用いたエントロピーの定義 $dS \equiv dQ/T$ と等価であることが示される.

証明 図 34 に示すように, Boltzmann の原理 $S = k \ln W$ の下では

$$\theta \equiv \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V > 0, \quad p = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S$$

なので,

$$dE = \theta dS - p dV$$

となる. ところが理想気体に対して $\theta \equiv \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V$ は, 状態方程式 $pV = NRT$ によって定義される気
体温度計の温度 T を与えることがすでに分かっているので [§ 16 のノート参照], 上式は熱力学的
関係式に他ならない. すなわち Boltzmann の関係式 $S = k \ln W$ で与えられる S は, 熱力学的定義
 $dS \equiv dQ/T$ によるエントロピーに一致する.

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V &\stackrel{\text{Boltzmannの原理}}{=} \left(\frac{\partial}{\partial E}(k \ln W)\right)_V \stackrel{\ln W \cong \ln \Omega}{\cong} \left(\frac{\partial}{\partial E}(k \ln \Omega)\right)_V \stackrel{\Omega(E)\text{は増加関数}}{=} \frac{1}{\theta} > 0 && (17.4)\text{の説明} \\
 p &\stackrel{\text{圧力は体積に}}{\stackrel{\text{共役な熱力学的力}}{=}} \left(-\frac{\partial E_r}{\partial V}\right) \stackrel{\text{断熱変化で}}{\stackrel{\text{エネルギー幅 } \delta E \text{ の層の}}{\stackrel{\text{位相体積(したがって } W) \text{ は}}{\stackrel{\text{一定(断熱定理, § 15)}}{=}}}} \left(-\frac{\partial E}{\partial V}\right)_W \stackrel{\text{Boltzmannの原理}}{=} -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S && (17.5,6)\text{の説明} \\
 & \quad S = k \ln W
 \end{aligned}$$

図 34 式 (17.4-6) の説明

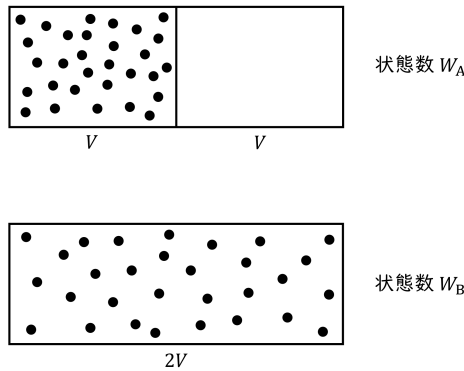


図 35 非可逆過程におけるエントロピーの増加

非可逆過程におけるエントロピーの増加

Boltzmann の関係式を基にして、非可逆過程におけるエントロピーの増加 (熱力学の第 2 法則) を明確に捉えることができる。例えば図 35 のように容器の仕切りを取り除いて、気体の占める体積を V から $2V$ に変える場合を考える。仕切りを取り除く前後の状態数をそれぞれ W_A , W_B とする。ここで気体が左半分に局在した W_A 個の状態は、 W_B 個の状態に含まれている。 W_B 個の状態はそれぞれ確率 $1/W_B$ で現れるから (等確率の原理), 元の状態 (W_A 個のうちのいずれか) が現れる確率は $w = W_A/W_B$ であり, Boltzmann の原理よりこれは

$$w = e^{-\Delta S/k}$$

と書き換えられる ($\Delta S = k(\ln W_B - \ln W_A)$ はエントロピーの増加量). 巨視的な変化では (図 35 の例に限らず) エントロピーは気体定数の程度増加するから ($\Delta S \sim R$), 上記の確率は $w \sim e^{-(\text{アヴォガドロ数})}$ 程度に小さく, 事実上現れない。これは仕切りを取り除いた後への変化が非可逆過程となることを意味している (第 2 法則).

■ $w \sim e^{-(\text{アヴォガドロ数})}$ の説明 これは理想気体に対してはより具体的に確かめることができる。理想気体の状態数は体積依存性 $\Omega \simeq W \sim V^N$:(16.15) を持つので、図 35 の例では

$$w = \frac{W_A}{W_B} = \frac{1}{2^N}$$

となる。これは $w \sim e^{-(\text{アヴォガドロ数})}$ と整合している。

この結果は次のように解釈できる。すなわち各気体分子が左右の体積 V に入る確率はそれぞれ $1/2$ だから、 N 個全ての分子が左の体積 V に入る確率は $w = 1/2^N$ である。

エントロピーの最大性

熱力学の第 2 法則によれば、系は平衡状態においてエントロピーが最大となる状態をとる。よって平衡条件として

- 一定のエネルギー E が部分系 1,2 に、それぞれ E_1 , $E_2 = E - E_1$ ずつ分配される時

$$0 = \frac{\partial}{\partial E_1}(S_1 + S_2) = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2} = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}, \quad \therefore T_1 = T_2.$$

[計算について詳しくは本稿次節における式 (17.14) の補足を参照.]

- 一定の体積 V が部分系 1,2 に、それぞれ V_1 , $V_2 = V - V_1$ ずつ分配される時

$$0 = \frac{\partial}{\partial V_1}(S_1 + S_2) = \frac{\partial S_1}{\partial V_1} - \frac{\partial S_2}{\partial V_2} = \frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2}, \quad \therefore \frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}.$$

が導かれる*9。

ところでこのエントロピーの最大性は Boltzmann の原理の下では、平衡状態で場合の数 (出現確率) が最大の状態が現れることとして理解できる。[出現確率は鋭いピークを作っており、確率的にそれ以外の状態は現れないことを次節で見る.]

エントロピーの定性的解釈

Boltzmann の関係式に基づくエントロピーの定性的解釈 (pp.180-181) は、本節で述べておくのが適切であると考えられる。該当箇所を以下に引用する。

さて力学系を 1 つの微視状態に見つける確率は、その使用できる微視状態の数 W が増すとともに減少する。系は時間の経過につれて W 個の状態の 1 つから他へと動いていくのだから、それを微視的に見るならば、ある種の混沌として映ずるであろう。その混沌状態の程度が W の増加につれて増してくるわけで、系のエントロピーは、微視的にみたときの系の混沌の程度を測る尺度だといえるかもしれない。

*9 $T_1 = T_2$ は $\langle mv_1^2/2 \rangle = \langle mv_2^2/2 \rangle$ を意味するから、これは『フeyンマン物理学 II』14-4 の結論に合致する。『フeyンマン物理学 II』14-4 では $p_1 = p_2$ をあらかじめ認めると数密度が $n_1 = n_2$ になると言ったが、ここでは先に $\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$ すなわち $n_1 = n_2$ が結論され $p_1 = p_2$ が後から分かる [1, p.188-193].

§ 17 について

■「断熱」という用語について 「物理学では、断熱という言葉がいろいろな意味に使われる。ときにはその間に共通なものを見出すことが困難なこともある」 [1, p.187]. ところが外部座標のゆっくりした変化という意味での断熱変化では、エネルギー幅 δE に対応する等エネルギー面に挟まれた層の位相体積が、したがって状態数 W が変わらないため (断熱定理, § 15), Boltzmann の原理 $S = k \ln W$ の下ではこれは通常の断熱変化となる. (式 (17.6) の箇所, および $S = k \ln W$ が熱力学的に定義されるエントロピーに一致することを参照.)

■「(17.4) の分子と分母をひっくり返した式」 (式 (17.6) の 2 行下) これが成り立つのは変数 V を固定しているため, 1 変数関数について逆関数の微分公式が適用できるからである.

■「これを理想気体……(16.15) の対数をとったもの」 (式 (17.7) の 2,3 行下) について $\Omega(E)$ の式 (16.15) が理想気体に対するものであるのは次のように分かる. すなわちその導出に $\varepsilon = p^2/2m$ (p.77) および各粒子が力学的に独立であること (p.79) を用いており, これらが成り立つのは理想気体の分子が衝突を除き分子間の相互作用がなく自由粒子として振る舞うからである. 他方分子に引力が働く場合, 理想系を定義する (15.4), または (19.2) の右辺には粒子ごとのエネルギー $\varepsilon(p^2/2m)$ でなくても良い. 実際 § 21 で調和振動子が理想系の例に挙げられている) の他に粒子対についての和の形で相互作用のポテンシャルも含まれる. よって理想気体でない粒子系は理想系でない. 以上を大雑把にまとめると,

$$\text{理想系} \leftrightarrow \text{相互作用のポテンシャルなし} \leftarrow \text{理想気体} \leftrightarrow \text{自由粒子の系.}$$

■式 (17.8) について あらかじめ

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V \simeq k \left(\frac{\partial}{\partial E} \ln \Omega\right)_V$$

と近似して計算しても, $\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V = k \left(\frac{\partial}{\partial E} \ln W\right)_V$ を計算してから $\frac{3}{2}N - 2 \simeq \frac{3}{2}N$ と近似しても得られる.

■エントロピーの最大条件 (17.14) について 極値と最大値が一致するのは直観的には以下のように考えれば良い. E_1 が $0 \rightarrow E$ と動くとき $W_1(E_1)$ は増加して $W_2(E - E_1)$ は減少するから, 式 (17.12) の対数ははじめ増加し, その後減少に転じる. また, 極値条件は $E_1 + E_2 = E$ の下では

$$0 = \left(\frac{\partial S_1(E_1, V_1)}{\partial E_1}\right)_{V_1} + \left(\frac{\partial S_2(E - E_1, V_2)}{\partial E_1}\right)_{V_2} = \left(\frac{\partial S_1(E_1, V_1)}{\partial E_1}\right)_{V_1} - \left(\frac{\partial S_2(E_2, V_2)}{\partial E_2}\right)_{V_2}$$

と書き換えられる.

■エントロピーの最大性について 例えば一定のエネルギー E が部分系 1,2 の間でやり取りされるときには, 全体系のエネルギーが E (一定) であるミクロ・カノニカル集合の各状態を等確率で遷移する. よって系 1 がエネルギーの値 E_1 を持つ確率は, 単に場合の数の比 (17.2):

$$\frac{W_1(E_1)W_2(E - E_1)}{\sum_{E_1'} W_1(E_1')W_2(E - E_1')}$$

で与えられる. これを最大にする E_1 が平衡状態で現れる系 1 のエネルギーになる.

§ 18. 平衡分布の鋭さ

要素数 N の大きな系では、確率分布 [例えばエネルギーのある値 E の出現確率 $p(E)$] は鋭いピークを持つ。このためマクロな状態を表す系の平均値は、平衡状態では確率的に決まった値をとると考えることができる。

この点を見るために簡単なモデルとして、 N 個のスピン $1/2$ の系を取り上げる。各々のスピンは互いに独立に、北または南を向きをとるものとする。北向きのスピンの数が $N_1 = \frac{N}{2} + n$ 個、南向きのスピンの数が $\frac{N}{2} - n$ 個となる状態数 W_n は

$$W_n = \binom{N}{N_1} = \frac{N!}{\left(\frac{N}{2} + n\right)! \left(\frac{N}{2} - n\right)!}$$

と表され、全状態数は $W = 2^N$ である*10。 $N \gg 1$ を仮定して Stirling の公式を用いると、 W_0 は

$$W_0 = \left(\frac{2}{\pi N}\right)^{1/2} 2^N \quad (18.5)$$

と近似される [導出は下記]。

- N 依存性 $W_0 \sim 1/\sqrt{N}$ に注目する。
- 対数をとると

$$\ln W_0 = N \ln 2 - \frac{1}{2} \ln \frac{\pi N}{2} \simeq N \ln 2 = \ln W$$

なので、 $n = 0$ となる状態数 W_0 は全状態数 W の大部分を占めることが分かる。

また W_n は近似的に

$$W_n = W_0 e^{-Nx^2/2}, \quad x \equiv \frac{n}{N/2} \quad (18.7)$$

と求まる [導出は下記]。離散値 n の出現確率は $w_n = W_n/W$ である。ここで x を連則変数と見なし、その値を x の周りの幅 dx に見出す確率を $w(x)dx$ と書いて確率密度 $w(x)$ を定義すると、

$$w(x) = \left(\frac{N}{2\pi}\right)^{1/2} e^{-Nx^2/2} \quad (18.9)$$

となる [本稿次節で補足しつつ導出]。これは既に規格化条件

$$\int_{-\infty}^{\infty} w(x) dx = 1$$

を満たしている。 $w(x)$ は $x = 0$ に鋭いピークを持つ Gauss 分布であり、標準偏差は $1/\sqrt{N}$ の程度である。

§ 18. 式の導出など

■ W_0 の式 (18.5) の導出 [式 (16.10): $n! \simeq \sqrt{2\pi n} n^n e^{-n}$ の形の] Stirling の公式を用いると、

$$W_0 = \frac{N!}{\left(\frac{N}{2}\right)! \left(\frac{N}{2}\right)!} \simeq \frac{\sqrt{2\pi N} N^N}{2\pi \frac{N}{2} \left(\frac{N}{2}\right)^N} = \left(\frac{2}{\pi N}\right)^{1/2} 2^N : (18.5)$$

となる。

*10 これは $\sum_{N_1=0}^N \binom{N}{N_1} = 2^N$ のように計算によっても得られる。

■状態数 W_n の式 (18.7) の導出 Stirling の公式を用いると

$$\ln \frac{W_n}{W_0} = -\frac{N}{2} \{ (1+x) \ln(1+x) + (1-x) \ln(1-x) \} \quad (18.6)$$

を得る [本稿次節で補足しつつ導出]. ここで出現確率の高いと期待される $|x| \ll 0$ について, $\{\dots\}$ は x^2 で近似される [本稿次節で補足]. これは式 (18.7):

$$W_n = W_0 e^{-Nx^2/2}$$

を意味する.

§ 18 について

■「とりうる 2 つの方向についてエネルギーは縮退していると仮定する」(p.88 一番下~p.89, l.1) について
 しかしながら磁場中の磁性体を考えれば, j 番目の原子のエネルギーは

$$E_j = \begin{cases} -\varepsilon & (\text{原子の磁気モーメントが磁場と平行なとき}) \\ +\varepsilon & (\text{原子の磁気モーメントが磁場と反平行なとき}) \end{cases}$$

のように表され, 北向き (磁場と同じ向き) のスピンの $N_1 = \frac{N}{2} + n$ となる状態数 W_n を考えることは, エネルギー

$$E = \sum_j E_j = (-\varepsilon) \left(\frac{N}{2} + n \right) + (+\varepsilon) \left(\frac{N}{2} - n \right) = -2\varepsilon n$$

の出現確率を調べることに対応している. これを踏まえると, 「これからくばりかたを分布ということにする」 (§ 18, l.3) とあるのは次のように理解できる. すなわち系が熱浴と接しており, 系と熱浴を合わせた全体が孤立系であるとき, 孤立系の持つ一定のエネルギーのうち E が注目している系に配られる確率を我々は考えている.

これを踏まえると本節の結果は次のように説明することもできる. ふつう系の微視的状态数は, 系に割り振られるエネルギーとともに増大する. しかしこのとき環境の持つエネルギーは, したがって環境のとり得る状態数は減少する. こうして系と環境の結合系全体の状態数は, あるエネルギーの値で鋭いピークを持つ.

■「非常に大きな N では $\ln N$ の項は N の項に対して省略できる」(p.90, l.2,3) について Avogadro 数程度の値 $N \sim 10^{23}$ に対しては $\ln N \sim 23 \times \ln 10 \simeq 53$ に過ぎず,

$$N \gg \ln N$$

である.

■式 (18.6) の導出 ここでは W_n と W_0 に対して, $\sqrt{2\pi n}$ の因子を省略した Stirling の公式 $n! \simeq n^n e^{-n}$ を用い, 次いで分母分子を $(N/2)^N$ で割って

$$\frac{W_n}{W_0} = \frac{\left(\frac{N}{2}\right)! \left(\frac{N}{2}\right)!}{\left(\frac{N}{2} + n\right)! \left(\frac{N}{2} - n\right)!} = \frac{\left(\frac{N}{2}\right)^{\frac{N}{2}} \left(\frac{N}{2}\right)^{\frac{N}{2}}}{\left(\frac{N}{2} + n\right)^{\frac{N}{2} + n} \left(\frac{N}{2} - n\right)^{\frac{N}{2} - n}} = \frac{1}{(1+x)^{\frac{N}{2}(1+x)} (1-x)^{\frac{N}{2}(1-x)}}, \quad x \equiv \frac{n}{N/2}$$

とすれば良い. 最後に対数をとって式 (18.6) を得る.

■式 (18.6) の $\{\dots\}$ 内の近似について 式 (18.6) の $\{\dots\}$ 内を

$$f(x) \equiv (1+x)\ln(1+x) + (1-x)\ln(1-x) = g(x) + g(-x), \quad g(x) \equiv (1+x)\ln(1+x)$$

とおくと, $|x| \ll 1$ では

$$\ln(1+x) = x - \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{3}x^3 + O(x^4), \quad \therefore g(x) = x + \frac{1}{2}x^2 - \frac{1}{6}x^3 + O(x^4)$$

なので,

$$f(x) = x^2 + O(x^4)$$

を得る.

$|x| \ll 1$ に限らず, $x = \frac{n}{N/2}$ の定義域 $-1 \leq x \leq 1$ 全体にわたる $f(x)$ の振る舞いも調べておこう. これは偶関数なので $f(x)$ は $x=0$ に関して対称である. また実直に微分すると

$$f'(x) = \ln(1+x) - \ln(1-x) = \ln\left(\frac{1+x}{1-x}\right).$$

最右辺の真数は, したがって $f'(x)$ は x にとともに単調増加し, また $f'(0) = 0$ であるから, $f(x)$ は対称軸 $x=0$ において最小値をとり, $|x|$ とともに増加する概形を持つことが分かる.

なお $W_n = W_0 e^{-\frac{N}{2}f(x)}$ を Boltzmann の関係式 $W = e^{S/k}$ と比べると, $f(x)$ はエントロピーに対応する量と解釈できる.

■確率密度の式 (18.9) の導出 教科書には「 $w(x)dx$ を $w_n dn$ にひとしいと置いて」(p.90 下から 6,5 行目) とあるけれど, 次のように考える. すなわち個数 n は 1 ずつ変化するので, $x = \frac{n}{N/2}$ は $\frac{1}{N/2} = \frac{2}{N}$ おきに離散化されている. よって x の幅 dx には $\frac{dx}{2/N} = \frac{N}{2} dx$ 個の n の値が含まれるので, この範囲に x の値を見出す確率は

$$w(x)dx = w_n \frac{N}{2} dx$$

と表される. よって確率密度の式 (18.9):

$$w(x) = \frac{N}{2} w_n = \frac{N}{2} \cdot \frac{1}{W} \cdot W_0 e^{-Nx^2/2} = \frac{N}{2} \cdot \frac{1}{2^N} \cdot \left(\frac{2}{\pi N}\right)^{1/2} 2^N e^{-Nx^2/2} = \left(\frac{N}{2\pi}\right)^{1/2} e^{-Nx^2/2}$$

を得る.

■Stirling の公式の精度の一貫性について ここまでで見たように,

- W_0 の式 (18.5) の評価には式 (16.10): $n! \simeq \sqrt{2\pi n} n^n e^{-n}$ の形の Stirling の公式
- $\ln(W_n/W_0)$ の式 (18.6) 評価には $\sqrt{2\pi n}$ の因子を省略した Stirling の公式 $n! \simeq n^n e^{-n}$

を用いた. この点について考察しよう.

W_0 の式 (18.5) で対数をとった結果

$$\ln W_0 = N \ln 2 - \frac{1}{2} \ln \frac{\pi N}{2} \simeq N \ln 2 = \ln W$$

は, このように $\ln N$ の項を省略する近似を用いずとも, あらかじめ $\sqrt{2\pi n}$ の因子を省略した Stirling の公式を用いれば得られる. しかし W_0 の式 (18.5): $W_0/2^N = (2/\pi N)^{1/2}$ が「 N の増加とともに $1/\sqrt{N}$ にしたがっ

て減少する」(p.90 下から 10,9 行) のは式 (16.10): $n! \simeq \sqrt{2\pi n} n^n e^{-n}$ の形の Stirling の公式を用いたときだけである。

次に最終的に得られる確率密度 $w(x)$ の規格化の観点から考える。近似的に求めた確率密度 $w(x)$ が規格化条件を正確に満たしていることは本来、期待できない。そこで $w(x)$ の規格化定数を改めて規格化条件から定めるのが自然な措置となる。ところが今の場合、得られた確率密度 (18.9) は結果的に既に正しい規格化条件を満たしているため、教科書は $w(x)$ の 1 つの導出方法と見なし得る。ただし上記のように近似の方法が一貫性に欠けることは指摘できる。これははじめから規格化された確率密度を得るための恣意的な計算と見なせる。すなわち、確率密度 (18.9) の指数部分を得るには、式 (18.6) において簡単な Stirling の公式 $n! \simeq n^n e^{-n}$ を用いれば十分であったのに対し、規格化に直接関係する係数 W_0 の式 (18.5) の評価では $\sqrt{2\pi n}$ の因子を含むより正確な Stirling の公式を用いなければ、規格化された $w(x)$ は得られない。

■大数の法則と中心極限定理 § 18 で見たように、北向きのスピンの個数 $N_1 = \frac{N}{2} + n$ について $x = \frac{n}{N/2}$ の出現する確率密度 $w(x)$ が、 $N \gg 1$ のときに Gauss 分布となることは、中心極限定理と呼ばれる。これによれば N が大きければ、 x は確率的に必ずゼロになると言って良い (大数の法則)。これらは物理的な系の平衡状態に対する洞察を与えるような、確率・統計に関する数学的な事実である。

§ 19. Maxwell-Boltzmann 分布

体積 V の容器に入った構造のない M-B 粒子から成る理想系について、平行分布を調べよう。

衝突数が多い → 多くの微視状態があらわれる → エルゴードイク [§ 14],
 相互作用が小さい → 相互作用によるポテンシャルを無視 → 理想系。

このとき量子状態は運動量空間に緻密に緻密に分布するため、[3次元の] 運動量空間を、その中ではエネルギー準位がほぼ一定と見なせるけれど、なお多くの量子状態を含むような細胞 (セル) へと分割できる。 i 番目のセルのエネルギーを ε_i 、セルの含む量子状態の数を G_i と書く (図 36 参照)。見分けのつく N 個の M-B 粒子を、各セル i に N_i 個ずつ分配するとき、可能な微視状態の数は

$$W_D = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots} G_1^{N_1} G_2^{N_2} \dots \quad (19.5)$$

$$\simeq \frac{N^N}{N_1^{N_1} N_2^{N_2} \dots} G_1^{N_1} G_2^{N_2} \dots \quad (N_i \gg 1) \quad (19.6')$$

と表される [式 (19.5) の説明は下記, 式 (19.6) について本稿次節で補足]。平衡状態での分布として、セル i 内の「量子状態あたりの平均粒子数」(p.95) $N_i/G_i \equiv n_i$ を求めたい。平行分布は全粒子数 N , 全エネルギー E が一定の条件

$$\sum_i N_i = N, \quad \sum_i N_i \varepsilon_i = E$$

の下で、微視状態の数 W_D が最大となる分布として決まる [§ 17]。

[状態の最大性→] 詳細なつり合いの原理 [→ M-B 分布]

微視状態の数 W_D が最大となる平衡状態では、

$$n_j = n_{j'}, \quad \varepsilon_j = \varepsilon_{j'} \quad (19.11)$$

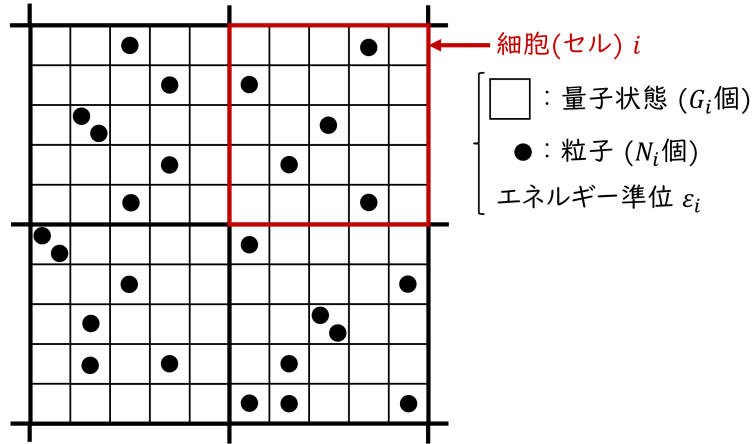


図 36 運動量空間のセル i (エネルギー ε_i , 量子状態の個数 G_i) に N_i 個の粒子を配る

が成り立つ [導出は下記]. これは $n_i \equiv N_i/G_i$ がエネルギー ε_i だけの関数

$$n_i = n(\varepsilon_i)$$

であることを意味している. さらに

$$n(\varepsilon_j)n(\varepsilon_k) = n(\varepsilon_{j'})n(\varepsilon_{k'}), \quad \varepsilon_j + \varepsilon_k = \varepsilon_{j'} + \varepsilon_{k'} \quad (19.12)$$

が成り立つ [導出は下記]. これは § 7 で速度分布について見た詳細つり合いの原理と同じ形になっているため, 同様に

$$n(\varepsilon_i) \propto e^{-\beta\varepsilon_i}$$

であることが示される [本稿次節で補足].

Lagrange の未定乗数法の適用 [状態の最大性 → M-B 分布]

より系統的に分布を求めるには, 次のようにする. 粒子数 N とエネルギー E が一定の条件より変分 δN_i は

$$\sum_i \delta N_i = 0, \quad \sum_i \varepsilon_i \delta N_i = 0$$

を満たさなければならない. 状態数の最大性の条件は, 変分 δN_i に伴う

$$\ln W_D = N \ln N - \sum_i N_i \ln \frac{N_i}{G_i} \quad (19.6)$$

の変分がゼロになることである. ここで粒子数の条件 $\sum_i \delta N_i = 0$ を考慮すると, この条件は

$$\sum_i \ln \frac{N_i}{G_i} \cdot \delta N_i = 0 \quad (19.10)$$

となる [本稿次節で補足]. そこで Lagrange の未定乗数法を適用すると

$$\sum_i \left\{ \ln \frac{N_i}{G_i} + \alpha + \beta\varepsilon_i \right\} \delta N_i = 0, \quad (19.13)$$

$$\therefore n(\varepsilon_i) \equiv \frac{N_i}{G_i} \propto e^{-(\alpha + \beta\varepsilon_i)} \quad (19.15)$$

となる (α, β は未定乗数) [補足下記]. この $n(\varepsilon_i)$ を Maxwell-Boltzmann 分布という.

エントロピーと温度

M-B 分布 (19.15) に対して状態数 (19.6) は、したがってエントロピーは

$$S = k \ln W_D = Nk(\ln N + \alpha) + k\beta E \quad (19.19)$$

と表されるので [本稿次節で補足しつつ導出],

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V = k\beta \quad (19.20)$$

となる [α, β をあたかも定数であるかのように見なして微分して良い理由は下記]. これを熱力学的関係式 $\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V = \frac{1}{T}$ と比較すると、未定乗数が

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

と定まる.

系が熱 ΔQ を得ると同時に仕事 ΔA をする [外部座標の変化に対応, § 15] 場合を考える. このときエネルギー準位の値 ε_i が $\Delta\varepsilon_i$ だけ変化し [§ 15], そのセル i の粒子数 N_i が ΔN_i だけ変化したとする (全粒子数 N は一定である). これに伴い系のエネルギー $E = \sum_i N_i \varepsilon_i$ は

$$\Delta E = \sum_i N_i \Delta\varepsilon_i + \sum_i \varepsilon_i \Delta N_i \quad (19.22)$$

だけ変化する. 右辺の第 1 項は $-\Delta A$ である (§ 15). また M-B 分布 (19.15) に対して第 2 項を評価すると, これは $\Delta Q = \Delta S/T$ となっていることが分かる [導出は下記]. こうして上式 (19.22) は熱力学第 1 法則に正確に対応している.

W_0 が最大であること

M-B 分布 (19.15) は状態数 W_D の極値条件だけから導かれている. 逆に M-B 分布に対して W_D が最大となることを確かめられる [導出は下記].

§ 19. 式の導出など

■状態数の式 (19.5) の説明 まず N 個の M-B 粒子を, 各セル i に N_i 個ずつ分配する方法の数は

$$\frac{N!}{N_1!N_2!\cdots}$$

だけある. その各々について, セル i の N_i 個の粒子を G_i 個の量子状態に割り当てる方法の数は, M-B 粒子では $G_i^{N_i}$ 個ある.

■式 (19.11), 式 (19.12) の導出 1 つの粒子をセル j からセル j' へ移す変分

$$\delta N_j = -1, \quad \delta N_{j'} = 1, \quad \text{他の } \delta N_i = 0$$

を考えると, 粒子数が一定の条件は明らかに満たされており, 上式 (19.10) は式 (19.11):

$$\frac{N_j}{G_j} = \frac{N_{j'}}{G_{j'}}$$

を与える。ただしエネルギーが一定の条件 $\sum_i \varepsilon_i \delta N_i = 0$ を破らないためには、エネルギーが $\varepsilon_j = \varepsilon_{j'}$ で等しいセル j, j' を選ばなければならない。

次にセル j, k の粒子を 1 つずつとって、それぞれセル j', k' に移す変分

$$\delta N_j = \delta N_k = -1, \quad \delta N_{j'} = \delta N_{k'} = 1, \quad \text{他の } \delta N_i = 0$$

を考えると、粒子数が一定の条件は明らかに満たされており、上式 (19.10) は式 (19.12):

$$\frac{N_j}{G_j} \frac{N_k}{G_k} = \frac{N_{j'}}{G_{j'}} \frac{N_{k'}}{G_{k'}}$$

を与える。ただしエネルギーが一定の条件 $\sum_i \varepsilon_i \delta N_i = 0$ から、

$$\varepsilon_j + \varepsilon_k = \varepsilon_{j'} + \varepsilon_{k'}$$

が課せられる (これを満たすセル j, k, j', k' を選ばなければならない)。

■Lagrange の未定乗数法について 制約条件は粒子数一定の条件と全エネルギーが一定の条件の 2 つなので、例えば変分 $\delta N_3, \delta N_4, \dots$ を独立に選ぶと変分 $\delta N_1, \delta N_2$ は決まってしまう。そこで上式 (19.13) において $\delta N_1, \delta N_2$ の係数 $\{\dots\}$ がゼロになるように未定乗数 α, β を選ぶと、独立な変分 $\delta N_3, \delta N_4, \dots$ の係数 $\{\dots\}$ の各々もまたゼロにならなければならないから、結局

$$\ln \frac{N_i}{G_i} + \alpha + \beta \varepsilon_i = 0 \quad (i = 1, 2, 3, 4, \dots)$$

となる。この結果は等価的・機械的に、

$$\frac{\partial}{\partial N_i} \left\{ \left(N \ln N - \sum_i N_i \ln \frac{N_i}{G_i} \right) - \alpha \left(\sum_i N_i - N \right) - \beta \left(\sum_i N_i \varepsilon_i - E \right) \right\} = 0$$

を書き下せば得られる。

■式 (19.20) において α, β を定数と見なして微分して良い理由 エネルギー E による微分 (19.20): $(\partial S / \partial E)_V$ は粒子数と体積を一定に行われている。この条件の下で、系にエネルギー (熱) を加えると、実際には α, β も変化し得る。ところが粒子数が一定の条件

$$N = \sum_i N_i = \sum_i G_i e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i} \quad \left(\text{平衡分布 (19.15): } \frac{N_i}{G_i} e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i} \text{ に対して} \right)$$

の下では、 α, β の変化量 $\Delta \alpha, \Delta \beta$ の間には

$$N \Delta \alpha + E \Delta \beta = 0 \quad (19.18)$$

の関係がある [本稿次節で補足] (この変化では外部座標が一定なので、エネルギー準位 ε_i は固定されている [S 15])。このため α, β を定数と見なして微分しても結果は変わらない [本稿次節で補足]。

■式 (19.22) の右辺第 2 項について 式 (19.10) の導出過程 [本稿次節を参照] より、全粒子数 N が一定の下での N_i の変分 ΔN_i に伴うエントロピーの変化量は

$$\Delta S = k \Delta \ln W_D = -k \sum_i \ln \frac{N_i}{G_i} \cdot \Delta N_i$$

である。M-B 分布 (19.15): $N_i/G_i = e^{-\alpha-\beta\varepsilon_i}$ に対してこれを評価すると

$$\Delta S = k \sum_i (\alpha + \beta\varepsilon_i) \Delta N_i = k\beta \sum_i \varepsilon_i \Delta N_i = \frac{1}{T} \sum_i \varepsilon_i \Delta N_i$$

なので、式 (19.22) の右辺第 2 項は

$$\sum_i \varepsilon_i \Delta N_i = T \Delta S = \Delta Q$$

となっている。

■状態数の最大性 M-B 分布 (19.15) に対して評価した状態数 W_D を W_0 とする。また M-B 分布における N_i を特に N_i^0 と書くと

$$\sum_i N_i^0 \ln \frac{N_i^0}{G_i} = \sum_i N_i \ln \frac{N_i^0}{G_i} \quad (19.23)$$

となる [本稿次節で補足しつつ導出]。これと式 (19.6):

$$\ln W_D = N \ln N - \sum_i N_i \ln \frac{N_i}{G_i}$$

より

$$\begin{aligned} \ln W_0 - \ln W_D &= - \sum_i N_i \ln \frac{N_i^0}{N_i} \\ &= - \sum_i N_i \ln \left(1 - \frac{\Delta N_i}{N_i} \right) \quad (N_i = N_i^0 + \Delta N_i \text{ とおいた}) \\ &\geq - \sum_i N_i \left(- \frac{\Delta N_i}{N_i} \right) \quad (y = \ln(1+x) \text{ のグラフは接線 } y = x \text{ の下にあり } \ln(1+x) \leq x) \\ &= 0 \end{aligned}$$

が得られる (等号成立は $\Delta N_i = 0$ のとき)。これは M-B 分布に対する状態数 W_0 が、他の任意の分布 ($\Delta N_i \neq 0$) に対する状態数 W_D よりも大きいことを意味する。

§ 19 について

■M-B 分布の導出の一般性 § 19 における M-B 分布の導出は自由粒子 (理想気体) に限定したものではないと読める。実際この結果は第 V 章で理想気体以外のいくつかの系に対しても適用される。

■(気体の運動量) \gg (隣接する運動量固有値の差) であること (p.91 下から 4 行目 ~ p.92l.1) これは「非常に多くの量子状態を含んでいるが」(p.92, 1.4) 粗視的にはその中で運動量が、したがって「エネルギー準位はほとんど一定と見なせる」(p.92, 1.5) ようなセル (細胞) に運動量空間を切り分けられる条件になっている。日常的なスケールでは気体の運動量程度の量が区別されるからセルの一辺は気体の運動量より十分小さくなければならないが、セルが多くの量子状態を含むためにはセルの一辺は隣接する運動量固有値の差より十分大きくなければならない。(気体の運動量) と (隣接する運動量固有値の差) のオーダーが大きく離れているため、その間にそのようなセルの一辺の大きさをとることができる。

■粒子の分配とエネルギーの分配 全エネルギー E が一定の条件の下で N 個の粒子を運動量空間のセルに分配することは、奇しくも、エネルギー E を N 個の粒子に分配することにもなっている。

■M-B 粒子系に対する状態数の表式 (19.6) について 式 (19.5) において $n! \simeq n^n e^{-n}$ の形の Stirling の公式を用いれば十分である.

この式は粒子 1 個のエントロピー $s = \frac{1}{N} \ln W_D$ が, Gibbs のエントロピー

$$s = -k \sum_r w_r \ln w_r$$

で与えられることを表している (w_r は量子状態 r に粒子を見出す). § 35 および本稿における式 (35.5) の導出を参照.

■式 (19.10) の導出

$$\begin{aligned} 0 = \delta(\ln W_D) &= -\delta \left(\sum_i N_i \ln \frac{N_i}{G_i} \right) = -\sum_i \left((\delta N_i) \ln \frac{N_i}{G_i} + N_i \delta(\ln N_i - \ln G_i) \right) \\ &= -\sum_i \left((\delta N_i) \ln \frac{N_i}{G_i} + N_i \frac{\delta N_i}{N_i} \right) = -\sum_i (\delta N_i) \ln \frac{N_i}{G_i} \quad (\because \text{式 (19.8)}) \end{aligned}$$

として得る.

■詳細つり合いの原理 $\rightarrow n(\varepsilon_i) \propto e^{-\beta\varepsilon_i}$ 今考えている問題の場合に, § 7 と同様の議論を改めて繰り返す. 詳細つり合いの原理 (19.12):

$$n(\varepsilon_j)n(\varepsilon_k) = n(\varepsilon_{j'})n(\varepsilon_{k'}), \quad \varepsilon_j + \varepsilon_k = \varepsilon_{j'} + \varepsilon_{k'}$$

において $\varepsilon_{k'} = 0$ とおくと

$$n(\varepsilon_j)n(\varepsilon_k) = n(0)n(\varepsilon_j + \varepsilon_k)$$

となる. これを ε_k で微分してから $\varepsilon_k = 0$ とおくと

$$n(\varepsilon_j)n'(0) = n(0)n'(\varepsilon_j), \quad \therefore \frac{n'(\varepsilon_j)}{n(\varepsilon_j)} = \frac{n'(0)}{n(0)} = \text{const} \equiv -\beta$$

となるので,

$$n(\varepsilon_j) = \text{const} \times e^{-\beta\varepsilon_j}$$

を得る.

■「量子状態あたりの平均粒子数」(p.95) について N_i/G_i はセル i の粒子数密度に比例する. と言うのも, セル i は運動量空間において体積 $\frac{V}{h^3} \times G_i$ を占めるので, セル i の粒子数密度数密度は

$$\frac{V}{h^3} \times \frac{N_i}{G_i}$$

と表される.

■式 (19.18) について

$$0 = \sum_i G_i \left(\Delta\alpha \frac{\partial}{\partial\alpha} + \Delta\beta \frac{\partial}{\partial\beta} \right) e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_i)} = -(N\Delta\alpha + E\Delta\beta)$$

による.

■エントロピーの式 (19.19) の導出 平衡分布 (19.15): $N_i/G_i = e^{-\alpha-\beta\varepsilon_i}$ に対して

$$S = k \ln W_D = k \left(N \ln N - \sum_i N_i \ln \frac{N_i}{G_i} \right) \Big|_{(19.15)} = k \left(N \ln N - \sum_i N_i (-\alpha - \beta\varepsilon_i) \right) \\ = k(N \ln N + \alpha N + \beta E) : (19.19).$$

■「 α と β が定数のように取り扱われたのは関係 (19.18) による」(式 (19.20) 下 2 行) これは正しくは (19.18) を用い

$$\Delta S = k\{(N\Delta\alpha + E\Delta\beta) + \beta\Delta E\} = k\beta\Delta E, \quad \therefore \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V = k\beta$$

としなければならないことを意味している.

■未定乗数 α について 式 (19.21): $\beta = 1/kT$ を式 (19.16) に戻せば, 未定乗数 α は

$$\alpha = \ln \left\{ \sum_i \frac{1}{N} G_i e^{-\varepsilon_i/kT} \right\}$$

となる.

■補正した M-B 統計と Maxwell-Boltzmann 分布 (19.15), $\beta = 1/kT$: (19.21) 補正した M-B 統計においても Maxwell-Boltzmann 分布 (19.15) および式 (19.15) において $\beta = 1/kT$: (19.21) であることは変更を被らないと考えられる. 実際, $W_D \rightarrow W_D/N!$ の修正で式 (19.6) 右辺第 1 項が消えても式 (19.7-10), 従って Maxwell-Boltzmann 分布の根拠となる式 (19.13), 式 (19.14) は変わらず, また式 (19.19) 右辺第 1 項が消えても $\beta = 1/kT$: (19.21) の根拠となる式 (19.20) は変わらない.

■「§ 15 で述べたように右辺の第 1 項は $-\Delta A$ 」(式 (19.22)1 行下) これは外部座標が変化する断熱過程で式 (19.22) が式 (15.3-6) に対応して

$$\Delta E = \sum_i N_i \Delta\varepsilon_i, \quad \Delta E = -\Delta A$$

となるからである.

■式 (19.23) の導出 全粒子数, 全エネルギーが一定である条件 (19.1), (19.2) が平衡状態か否かに関わらず成り立つことに注意し

$$\sum_i N_i^0 \ln \frac{N_i^0}{G_i} = - \sum_i N_i^0 (\alpha + \beta\varepsilon_i) = -(N\alpha + E\beta) = - \sum_i N_i (\alpha + \beta\varepsilon_i) = \sum_i N_i \ln \frac{N_i^0}{G_i}$$

として得られる.

問題

IV.5 ゴム弾性

3次元空間における歩幅 l のランダムウォークでは、離散時間 N での変位 \mathbf{r} の確率分布は

$$w(\mathbf{r}) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right) \quad \left(D = \frac{l^2/3}{2\tau}, t = N\tau, l^2/3: 1 \text{次元での平均自由行程の2乗}\right)$$
$$= \left(\frac{b}{\pi}\right)^{3/2} e^{-br^2} \quad \left(b = \frac{1}{4Dt} = \frac{3}{2Nl^2}\right)$$

与えられる (§ 9 のノート, 教科書では問題 IV.4). 今, ランダムウォークの軌跡を高分子に対応させる. (各ステップの変位 $\mathbf{r}_i (i = 1, \dots, N)$ が高分子を構成するモノマーにあたる.) すると高分子の両端の隔たりが $\mathbf{r} = 0$ (自然長) のときと \mathbf{r} のときの状態数の比は $w(\mathbf{r})/w(0) = e^{-br^2}$ で与えられると考えられる [張力を加える特定の方向への伸びを想定しており, 長さ r の状態数 $\sim w(\mathbf{r})4\pi r^2$ を考えるのではない]. よって Boltzmann の関係式 (17.10) より, 高分子を $\mathbf{r} = 0$ から \mathbf{r} に伸ばしたときのエントロピー変化は

$$\Delta S = k \ln \frac{w(\mathbf{r})}{w(0)} = -kbr^2$$

と表される. このとき自由エネルギー $F = E - TS$ の変化は, [E を一定とすると]

$$\Delta F = -T\Delta S = kTbr^2$$

である. よってゴムの張力は高分子 1 つあたり

$$f = \frac{\partial}{\partial r} \Delta F = 2kTbr = \frac{3kT}{Nl^2} r \quad (\text{伸び } r \text{ に比例}) \quad (21)$$

と求まる.

定性的な解釈 (エントロピーによる力) [13, pp.63–64] ランダムウォークの合計の変位が \mathbf{r} となる状態数 (変位 $\{\mathbf{r}_i\}$ の組合せ) は $\mathbf{r} = 0$ の場合が最も多く, 高分子が $\mathbf{r} = 0$ から有限の \mathbf{r} に伸びると, 状態数は, したがってエントロピーは減少する. ゴムの張力はこのエントロピーの減少に起因している. またゴムを引っ張るとエントロピーが減少するため, 熱が放出されて温くなる.

上式 (21) より “ばね定数” は $\kappa = \frac{2kT}{Nl^2}$ と同定され, これは温度 T に比例して増大する (ゴムは温めると固くなる). このことは Maxwell の関係 (M.3): $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ の下で, ゴムが伸びるとエントロピーが減少することと整合している. 実際, 高分子では $p \rightarrow -f, V \rightarrow r$ と対応するので,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial r}\right)_T = -\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_r, \quad \therefore \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_r > 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial r}\right)_T < 0.$$

(関連: 問題 I.6.)

関連 ゴム弾性について, § 23 のノートで再論する.

第 V 章 状態和, 簡単な系への応用

熱力学 → 力学モデルによらず, 外部から観測した量の間を関係を予言,
統計力学 → 単純化した力学モデルで系の巨視的挙動を予言.

§ 20. 状態和

教科書を多少アレンジしつつまとめよう. Maxwell-Boltzmann 分布 (19.15):

$$N_i = \frac{N}{z} G_i e^{-\beta \varepsilon_i}, \quad (20.1)$$

$$z = \sum_i G_i e^{-\beta \varepsilon_i} \quad (20.2)$$

[本稿次節で補足] は, 運動量空間の代わりに μ 空間への粒子の分配を考えても成り立つ. $e^{-\beta \varepsilon_i}$ を Boltzmann 因子という. また z は状態和または分配関数と呼ばれ^{*11}, β を通して T の, ε_r を通して外部座標の関数である [§ 15, しばしば体積 V の関数]. セル i の中の量子状態 r (エネルギー ε_r) に含まれる平均の粒子数は $n_r = N_i/G_i$ であり, これは各粒子を状態 r に見出す確率が

$$w_r = \frac{n_r}{N} = \frac{1}{z} e^{-\beta \varepsilon_r}, \quad (20.4)$$

$$z = \sum_r e^{-\beta \varepsilon_r} \quad (20.5)$$

で与えられることを意味している.

μ 空間の分布から Γ 空間の分布へ

各粒子 $a = 1, 2, \dots, N$ が状態 $r = r_1, r_2, \dots, r_N$ をとる確率はそれぞれ $p \sim e^{-\beta \varepsilon_{r_a}}$ であり, この状態は Γ 空間の 1 点 α で表される. よって系の状態を Γ 空間の 1 点 α に見出す確率もまた

$$w_\alpha \sim \prod_{a=1}^N e^{-\beta \varepsilon_{r_a}} = e^{-\beta E_\alpha}, \quad E_\alpha = \sum_{a=1}^N \varepsilon_{r_a} : \text{全エネルギー}$$

という形をとる. 規格化条件を考慮すると

$$w_\alpha = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_\alpha}, \quad Z = \sum_\alpha e^{-\beta E_\alpha}$$

となる.

この分配関数 Z は N 粒子系のとり得る状態 α に関する和となっているのに対し, 上式 (20.5): $z = \sum_r e^{-\beta \varepsilon_r}$ は 1 粒子のとり得る状態 r に関する和となっており, 形式的には 1 粒子系の分配関数である. ここでは (衝突

^{*11} 教科書では以降, 「状態和」に統一されているけれど, 「分配関数」という呼び方が一般的であることを踏まえ, 本稿では「分配関数」を併用する.

を除いて) 相互作用のない理想系を仮定しているので, 全エネルギーは上記のように単純に, 個々の粒子のエネルギーの和 $E_\alpha = \sum_{a=1}^N \varepsilon_{r_a}$ であり, このとき Z と z の間には

$$Z = \sum_{\alpha} e^{-\beta E_\alpha} = \sum_{\{r_a\}} \exp\left(-\beta \sum_{a=1}^N \varepsilon_{r_a}\right) = \sum_{\{r_a\}} e^{-\beta \varepsilon_{r_1}} \cdots e^{-\beta \varepsilon_{r_N}} = \left(\sum_{r_1} e^{-\beta \varepsilon_{r_1}}\right) \cdots \left(\sum_{r_N} e^{-\beta \varepsilon_{r_N}}\right) = z^N$$

の関係がある (式 (35.24)).

補足 これは次のように段階的に考えると容易である. まず弱い相互作用をしている系 1,2 の結合系の分配関数 Z は, 部分系 1,2 の分配関数

$$Z_1 = \sum_r e^{-\beta E_r}, \quad Z_2 = \sum_s e^{-\beta E_s}$$

の積 (35.14):

$$Z = Z_1 Z_2$$

で与えられることを説明する. $E_r + E_s = E$ を満たす状態の組 (r, s) の数を $W(E)$ と書くと

$$Z_1 Z_2 = \sum_{r,s} e^{-\beta(E_r + E_s)} = \sum_E W(E) e^{-\beta(E_r + E_s)}$$

であり, 結合系の状態 α は組 (r, s) で指定されることを考えると, 最右辺は結合系の分配関数

$$Z = \sum_{\alpha} e^{-\beta E_\alpha}$$

となっていることが分かる. この事実を繰り返し用いると, 部分系 1, 2, \dots , N (分配関数 Z_1, Z_2, \dots, Z_N) から成る系の分配関数

$$Z = Z_1 Z_2 \cdots Z_N$$

を得る. この結果は式 (21.14) の箇所でも用いる.

M-B 分布とカノニカル分布

上式の w_α はカノニカル分布 (§ 35) と同じ形をしているため, 以下の議論はカノニカル分布に対しても成立する. μ 空間を基調とした M-B 分布 (20.4) は, 1 粒子系に対するカノニカル分布である.

目をつけた系が 1 個の粒子からなる系でもカノニカル分布は正しい. すなわち M-B 分布は 1 つのカノニカル分布にほかならない. [§ 35, p.178 から引用]

とは言え,

しばらくの間, 私たちの取り扱いは……一般的ではない. というのも, M-B 統計にしたがう粒子系について述べるからである. しかし後で一般的な場合に拡張する (§ 35). [§ 20, 1.5-7 から引用]

M-B 分布が粒子数分布であるのに対し, カノニカル分布は複数の要素から構成される系全体の状態に対する分布である.

熱力学的な量の計算

まず系の内部エネルギー E は、カノニカル分布 w_α による平均エネルギー

$$E = \sum_{\alpha} E_{\alpha} w_{\alpha} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \quad (22)$$

として計算できる [導出は下記].

ここで有用な公式

$$\frac{\partial}{\partial \beta} = -kT^2 \frac{\partial}{\partial T}, \quad \frac{\partial}{\partial T} = -k\beta^2 \frac{\partial}{\partial \beta} \quad (23)$$

を書いておく [導出は下記].

■統計力学から 次に統計力学の立場から、圧力 p の表式を導こう [14, p.523]. エネルギー準位 E_α は (外部座標としての) 体積 V に依存する. 体積が準静的に変化するとき、平均エネルギーの変化は状態の平衡分布を用いて $\sum_{\alpha} (e^{-\beta E_{\alpha}}/Z) dE_{\alpha}$ と計算され、平均エネルギー変化は圧力によって成される仕事と見なされる [§ 15]. よって圧力は

$$p = -\frac{\partial E}{\partial V} = \sum_{\alpha} \frac{e^{-\beta E_{\alpha}}}{Z} \left(-\frac{\partial E_{\alpha}}{\partial V} \right) = \frac{1}{\beta Z} \frac{\partial}{\partial V} \sum_{\alpha} e^{-\beta E_{\alpha}} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z \quad (24)$$

と表される. ここに $Z = z^N$ を代入して、教科書の式

$$p = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln z \quad (20.7)$$

を得る.

エントロピー S は、M-B 粒子系に対する表式 (19.19):

$$\begin{aligned} S &= Nk(\ln N + \alpha) + k\beta E \\ &= Nk \ln z + \frac{E}{T} \quad (\because e^{\alpha} = z/N : (20.3)) \end{aligned} \quad (20.8)$$

$$= k \ln Z + \frac{E}{T} \quad (25)$$

で与えられる [α が式 (20.3) のように同定されることは下記]. よって Helmholtz の自由エネルギーは

$$F = E - TS = -NkT \ln z \quad (20.9)$$

$$= -kT \ln Z \quad (26)$$

となる. これは自由エネルギーを統計力学の立場から求める公式である.

S と F の他の導出 同じ結果を M-B 粒子系の表式に依らずに導くには、次のようにすれば良い. まず分配関数 Z を T と V の関数と見て微分すると

$$\begin{aligned} d(\ln Z) &= \left(\frac{\partial}{\partial T} \ln Z \right) dT + \left(\frac{\partial}{\partial V} \ln Z \right) dV \\ &= \left(-k\beta^2 \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \right) dT + \beta + \left(\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z \right) dV \\ &= k\beta^2 E dT + \beta p dV \\ &= \frac{E}{kT^2} dT + \frac{p}{kT} dV, \\ \therefore d(-kT \ln Z) &= - \left(k \ln Z + \frac{E}{T} \right) dT - p dV \end{aligned}$$

を得る。ここで (やや飛躍の感があるが) $F = -kT \ln Z$: (26) と同定すれば, $F = E - TS$ より右辺第 1 項において

$$k \ln Z + \frac{E}{T} = \frac{-F + E}{T} = S : (25)$$

となることに注意すると, 熱力学的関係式

$$dF = -SdT - pdV$$

が再現される.

★ § 35 の議論も参照.

以上の公式

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z : (22), \quad p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z : (24), \quad S = k \ln Z + \frac{E}{T} : (25), \quad F = -kT \ln Z : (26)$$

は分配関数から分かる, 熱力学的な系の挙動が決まることを意味している.

■熱力学から 以下に示すように, 内部エネルギーの式 (22) の下でこれらの公式 (24), (25), (26) は, 熱力学的関係式

$$E = -T^2 \left(\frac{\partial(F/T)}{\partial T} \right)_V : (5.8), \quad p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T : (5.7), \quad S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V : (5.6)$$

から得ることもでき, それ故, 熱力学的関係式と等価である.

実際, 式 (23) を用いると, 内部エネルギーの公式 (22): $E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$ は

$$E = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z$$

と書き換えられる. これを熱力学的関係式 (5.8):

$$E = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right)$$

と比較すると, Helmholtz の自由エネルギー F は

$$F = -kT \ln Z$$

と同定できる.

また, これを熱力学的関係式 (5.7): $p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$ に代入すると, 圧力 p は

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

で求められることになる.

さらにこのときエントロピーは, 上で求めた E, F を用いて $S = (E - F)/T$ とすれば求まる. あるいは式 (5.6): $S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$ を用いる. いずれにせよ同じ表式

$$S = \frac{E - F}{T} = \frac{E}{T} + k \ln Z, \\ S = - \frac{\partial F}{\partial T} = k \frac{\partial}{\partial T} (T \ln Z) = kT \frac{\partial}{\partial T} \ln Z + k \ln Z = - \frac{1}{T} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z + k \ln Z = \frac{E}{T} + k \ln Z$$

が得られる.

■まとめ ここまでの主要な公式を改めてまとめておこう。

カノニカル分布

$$\begin{aligned} \text{分配関数 } Z &= \sum_{\alpha} e^{-\beta E_{\alpha}} \\ \rightarrow \text{内部エネルギー } E &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z, \quad \text{自由エネルギー } F = -kT \ln Z \\ \rightarrow \text{圧力 } p &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z, \quad \text{エントロピー } S = k \ln Z + \frac{E}{T} \end{aligned}$$

内部エネルギー E と自由エネルギー F の公式が求まれば、それらを熱力学的関係式に代入して圧力 p やエントロピー S を求めれば良く、その結果を公式として覚えなくとも良い。内部エネルギー E と自由エネルギー F の公式を覚えさえすれば十分である。

Γ 空間と分配関数 Z を基調とした上記の関係式の代わりに、教科書では上式に $Z = z^N$ を代入して得られる、 μ 空間と分配関数 z を基調とした公式

$$E = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln z : (20.6), \quad p = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln z : (20.7), \quad S = Nk \ln z + \frac{E}{T} : (20.8), \quad F = -NkT \ln z : (20.9)$$

を用いることになる (どちらを用いても得られる物理的な結果は変わらない)。

古典統計と量子統計

μ 空間の位置 (q, p) 周りのセル (位相体積 $d^f q d^f p$) には、個数

$$G_i = \frac{d^f q d^f p}{h^f}$$

の量子状態が含まれ、それらは近似的に同じエネルギー (ハミルトニアン) $H(q, p)$, したがって Boltzmann 因子 $e^{-\beta H(q, p)}$ の値を持つから、

$$\text{状態和 } z = \frac{1}{h^f} \underbrace{\int d^f q d^f p e^{-\beta H(q, p)}}_{\text{古典統計の状態和}}, \quad (20.12)$$

$$\text{セル内の分子数 } N_i = \frac{N}{z} e^{-\beta H(q, p)} \frac{d^f q d^f p}{h^f} \quad (\text{古典分布}) \quad (20.11)$$

と表される。これを古典分布と呼ぶのは、セルの中で多くの量子状態について平均した値 $\varepsilon_i = H(q, p)$ を考えており、エネルギー準位の離散的な性質が失われているからである。

[量子状態 r (エネルギー ε_r) を占める粒子数は $n_r = N e^{-\beta \varepsilon_r} / z$ と書ける。隣接する準位のエネルギー差 $\Delta \varepsilon \ll kT$ (あるいは高温極限) ではエネルギー準位が密集しており、近接した準位を占める粒子数は似通っているため ($n_{r+1}/n_r = e^{-\beta \Delta \varepsilon_r} \simeq 1$)、準位の離散的な性質は目立たない。これに対し逆の極限 $\Delta \varepsilon \gg kT$ では近接した準位を占める粒子数は大きく異なるため ($n_{r+1}/n_r = e^{-\beta \Delta \varepsilon_r} \ll 1$)、古典統計 (M-B 統計) に従う粒子に対してさえ量子化された準位の離散的な性質を無視できない。]

Γ 空間 ($2F$ 次元) において考えれば、対応する分配関数の古典的な近似式は

$$Z = \int \frac{d^F q d^F p}{h^F} e^{-\beta H(q, p)}$$

である。この書き換えのためには、位相空間において隣り合う状態を比較したとき、 $e^{-\beta E_\alpha}$ の値が急激に変化しないことが必要である。言い換えると、隣り合う状態のエネルギーの差を ΔE として、条件

$$\Delta E \ll \frac{1}{\beta} = kT \quad (27)$$

が満たされなければならない。(右辺は大まかには温度 T で 1 粒子が持つ熱エネルギーの目安と解釈できる。)

§ 20. 式の導出など

■内部エネルギーの公式 (22) の確認 最右辺を

$$-\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -\frac{\partial Z / \partial \beta}{Z}$$

としてから、分子の Z にのみ分配関数の具体的な定義式を代入すると、

$$\frac{\partial Z}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{\alpha} e^{-\beta E_{\alpha}} = -\sum_{\alpha} E_{\alpha} e^{-\beta E_{\alpha}}, \quad \therefore -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \sum_{\alpha} E_{\alpha} \frac{e^{-\beta E_{\alpha}}}{Z} = \sum_{\alpha} E_{\alpha} w_{\alpha} = \bar{E} : (22)$$

となる。

■ T -微分と β -微分の関係 (23) の導出

$$\frac{\partial}{\partial \beta} = \frac{dT}{d\beta} \frac{\partial}{\partial T} = \left(\frac{d}{d\beta} \frac{1}{k\beta} \right) \frac{\partial}{\partial T} = -\frac{1}{k\beta^2} \frac{\partial}{\partial T} = -kT^2 \frac{\partial}{\partial T}.$$

また同様にして、あるいはこの結果を書き換えて

$$\frac{\partial}{\partial T} = -k\beta^2 \frac{\partial}{\partial \beta} (23).$$

■ α の式 (20.3) の導出 式 (20.1): $\frac{N_i}{G_i} = \frac{N}{Z} e^{-\beta \varepsilon_i}$ を式 (19.15): $\frac{N_i}{G_i} = e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i}$ と比較すると、

$$e^{\alpha} = \frac{Z}{N} : (20.3).$$

§ 20 について

■式 (20.1), 式 (20.2) について

$$\text{式 (19.16)} : \sum_i G_i e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i} = N \quad \Leftrightarrow \quad e^{-\alpha} = \frac{N}{\sum_i G_i e^{-\beta \varepsilon_i}} \equiv \frac{N}{Z}$$

を用いて式 (19.15): $\frac{N_i}{G_i} = e^{-\beta \varepsilon_i}$ から $e^{-\alpha}$ を消去すると得られる。

■状態和の定義式 (20.5) が古典統計で式 (20.2) になること セル i 内の量子状態を $r(i)$ とすると、セル内でエネルギー準位は $r(i)$ によらず近似的に共通の値 $\varepsilon_{r(i)} \simeq \varepsilon_i$ を持つから、

$$Z = \sum_r e^{-\beta \varepsilon_r} = \sum_i \sum_{r(i)} e^{-\beta \varepsilon_{r(i)}} \simeq \sum_i \sum_{r(i)} e^{-\beta \varepsilon_i} = \sum_i G_i e^{-\beta \varepsilon_i}.$$

■式 (20.6), 式 (20.7) の導出 本稿の式 (22), (24) の計算・説明を参照. 改めて注意を促しておく, 式 (20.6), 式 (20.7) を得るには

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = - \sum_r \varepsilon_r, \quad \frac{\partial}{\partial V} \ln Z = -\beta \sum_r \frac{\partial \varepsilon_r}{\partial V}$$

とせず, Z の表式の代入を後回しにして

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_r e^{-\beta \varepsilon_r}, \quad \frac{\partial}{\partial V} \ln Z = \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial V} \sum_r e^{-\beta \varepsilon_r}$$

とする.

■「(20.6) の右辺は $\partial(F/T)/\partial(1/T)$ にひとしく」(p.102, 1.5,6) について $E = \frac{\partial(F/kT)}{\partial(1/kT)} = \frac{\partial(F/T)}{\partial(1/T)}$ のように $1/k$ を約分できる. ここで基となった式 (20.6) では外部座標 V が一定であるために ε_r が微分されないことを用いたので, これは

$$E = \left(\frac{\partial(F/T)}{\partial(1/T)} \right)_V$$

の意味である. 「(20.7) は (5.7) と……おなじ式を書いているにすぎない」(p.102, 1.7,8) ことも, 式 (20.7) は β が微分されないことを用いて導かれたため

$$p = \frac{N}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_T$$

の意味であることから分かる.

■「なぜかという, 細胞の含む多くの量子状態が分子のおなじような分配を受けてはいないから」(p.103, 1.4~1.6) について セル内の各エネルギー準位の分子数 n_r が G_i 個の微視状態で等しく N_i/G_i として式 (20.4) →式 (20.1) と書き換えられることから分かる. エネルギー準位の密集した低エネルギーのセル i については $\Delta \varepsilon > kT$ であってもそこに $G_i = 1$ 個だけしか微視状態が含まれないとは考えられないだろう. しかし各セルについて, その中に含まれる「低エネルギー準位を占める分子の数は非常に大き」(p.103, 1.9) く, エネルギーの最も低い準位だけが含まれると近似して「微視状態の数は (19.5) の G_1, G_2, \dots を 1 とおいたもの」(p.103, 1.11) と考えれば良い.

§ 21. 簡単な力学系の集まり

並進運動, 振動および回転は力学系のもっとも基本的な運動形態である. これらのタイプの運動をおこなう力学系の集まりが理想系の意味で弱い相互作用をおこなっている場合を考える. (p.104 序文)

単原子理想気体

§ 20 で述べたように, μ 空間と 1 粒子の分配関数 z を基調とした教科書の式 (M-B 分布の式)

$$E = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln z : (20.6), \quad p = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln z : (20.7), \quad S = Nk \ln z + \frac{E}{T} : (20.8), \quad F = -NkT \ln z : (20.9)$$

の代わりに, Γ 空間と N 粒子系の分配関数 Z を基調としたカノニカル分布の公式

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z : (22), \quad p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z : (24), \quad S = k \ln Z + \frac{E}{T} : (25), \quad F = -kT \ln Z : (26)$$

を用いることができる。本稿では§ 21 で取り上げられる最初の応用例である理想気体に限って、この立場に基づく解析をいくぶん詳しく書いておく。

1 辺 L 、体積 $V = L^3$ の立方体の中にある単原子理想気体を考える。気体は質量 m の N 粒子 (原子) から成る。 $i (= 1, \dots, N)$ 番目の粒子の位置を \mathbf{r}_i 、運動量を \mathbf{p}_i とすると、(単原子を仮定しているので) 微視的状态 α は位置と運動量の組

$$(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N)$$

で完全に指定される。これが $6N$ 次元の Γ 空間の座標となる。理想系の仮定より状態 α でのエネルギーには、自由粒子に対する表式

$$E_\alpha = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}$$

を用いれば良い。よって古典近似での分配関数は

$$Z = \int \frac{d^{3N}x d^{3N}p}{h^{3N}} \exp\left(-\beta \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}\right) \quad (28)$$

と表される。幸いこの積分 (28) は解析的に実行することができ、

$$Z = \frac{V^N}{h^{3N}} \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3N/2} \quad (29)$$

を得る [導出は下記]。 N 粒子が区別できない同種粒子である場合には、粒子を入れ替えて得られる $N!$ 個の状態は等しいエネルギー E_α を持ち、それ故、分配関数への寄与 $e^{-\beta E_\alpha}$ は同じである。よって同種粒子の補正を行うには、単に上式 (29) の分配関数を $N!$ で割って

$$Z = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{3N}} \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3N/2}$$

とすれば良い。

同種粒子の補正の有無に関わらず

$$\ln Z = -\frac{3}{2}N \ln \beta + (\beta \text{ に依らない項})$$

であり*12、理想気体の内部エネルギーは

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{3}{2}N \frac{1}{\beta} = \frac{3}{2}NkT$$

と計算される。また同種粒子の補正の有無に関わらず自由エネルギーは

$$F = -kT \ln Z = NkT \ln V + (V \text{ に依らない項})$$

という形をしており、これを熱力学的関係式に代入して圧力 p を求めると、

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{NkT}{V}, \quad \therefore pV = NkT : \text{状態方程式}$$

を得る。

*12 真数は常に無次元化できると了解している。

最後にエントロピー S を求めよう.

$$S = \frac{E - F}{T} = \frac{3}{2}Nk + k \ln Z$$

において, 同種粒子の補正のない Z の表式 (29) を代入すると

$$S = \frac{3}{2}Nk + Nk \ln \left\{ \frac{V}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \right\} = \frac{3}{2}Nk + Nk \ln \left\{ V \left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right)^{3/2} \right\} \quad (21.2)$$

を得る. ただし最後の等号では $\beta = 3N/2E$ を代入した. 同種粒子の補正を施した場合には, Z を $N!$ で割ることに伴い $k \ln Z$ から付加的な項

$$-k \ln(N!) \simeq -Nk \ln N + Nk, \quad (\text{Stirlingの公式})$$

が現れるので*13,

$$S = \frac{5}{2}Nk + Nk \ln \left\{ \frac{V}{N} \left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right)^{3/2} \right\} : \text{Sackur-Tetrode の式} \quad (21.3)$$

となる. ここに青字の部分は同種粒子の補正に由来している [この結果を本稿次節で解釈する]. これは熱力学の立場から得られるエントロピー (5.26):

$$S = C_V \ln T + R \ln V + \text{const}$$

と整合しており [本稿次節で補足], 付加定数の不定性がない [§ 28 参照].

振動子の集まり

振動数 ν の (1次元) 振動子 N 個の集まりに対して,

$$z = \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[-\beta \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu \right] = \frac{e^{\beta h\nu/2}}{e^{\beta h\nu} - 1} \quad (\text{無限等比級数和}) \quad (21.4)$$

$$= \frac{1}{2 \sinh(\beta h\nu/2)},$$

$$E = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln z = \frac{1}{2} N h\nu \coth(\beta h\nu/2),$$

$$\begin{cases} \text{高温極限 } E = NkT : \text{等分配則} \\ [\coth x \simeq \frac{1}{x} (x \simeq 0). \text{ ヴィリアル定理 } \bar{K} = \bar{U} = kT/2 \text{ に整合.}] \\ \text{低温極限 } E = N \cdot \frac{1}{2} h\nu : \text{零点エネルギーの寄与} \end{cases}$$

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = -k\beta^2 \frac{\partial E}{\partial \beta} = Nk \left(\frac{\beta h\nu/2}{\sinh(\beta h\nu/2)} \right)^2 \quad [(\coth x)' = -1/\sinh^2 x] \text{ (図 37)} \quad (30)$$

$$\begin{cases} \text{高温極限 } C_V = Nk [\sinh x \simeq x (|x| \ll 1)] \\ \text{低温極限 } C_V = Nk(\beta h\nu)^2 e^{-\beta h\nu} [\sinh x \rightarrow e^x/2 (x \rightarrow \infty)] \end{cases} \quad (21.7,8)$$

[注意: $h\nu = \hbar\omega$.]

*13 このように Z を $N!$ で割ることは, 状態数を $N!$ で割る場合の, エントロピーに

$$k \ln \frac{1}{N!} = -Nk(\ln N - 1)$$

を加える措置 (§ 16) と等価である.

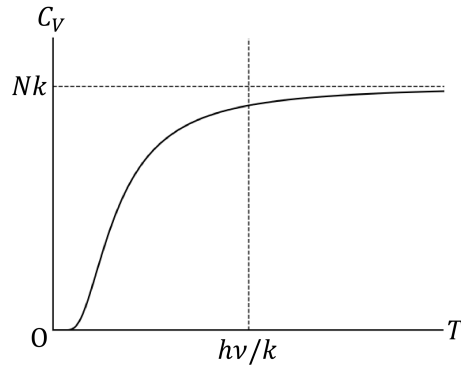


図 37 振動子系の比熱

回転子の集まり

[一定の半径 r の球面上を運動する] 回転子 N 個の系を考える [慣性モーメント $I = mr^2$ (§ 12 のノート参照)]. エネルギー固有値 (12.10): $\varepsilon = \hbar^2 l(l+1)/2I$ には異なる磁気量子数 $m (= -l, \dots, l)$ で特徴付けられる $(2l+1)$ 個の状態が縮退しているので,

$$z = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp \left[-\frac{\hbar^2}{2IkT} l(l+1) \right]. \quad (21.9)$$

- 低温 分配関数は級数 (21.9) の最初の数項だけで評価できる.
- 高温

$$z \simeq \int_0^{\infty} (2x+1) \exp \left[-\frac{\hbar^2}{2IkT} x(x+1) \right] dx$$

[被積分関数の変化がゆるやかなので, 区分求積 (21.9)(短冊の横幅 1) はこの積分のよい近似である. 従って逆に言えば, 分配関数 (21.9) はこの積分でよく近似される.]

$$= \int_0^{\infty} \exp \left[-\frac{\hbar^2}{2IkT} \xi \right] d\xi \quad (\xi \equiv x(x+1))$$

$$= \frac{2IkT}{\hbar^2},$$

$$\therefore E \simeq NkT, \quad \left[\text{等分配則 } E = N \left(\frac{1}{2} kT \times (\text{回転の自由度 } 2) \right) \text{ に整合} \right]$$

$$C_V \simeq Nk. \quad (21.12)$$

エネルギー等分配則

自由度 f の力学系のハミルトニアンを

$$H = \sum_{1 \leq i \leq f} a_i p_i^2 + \sum_{1 \leq i, j \leq s} b_{ij} q_i q_j, \quad s \leq f \quad (21.13)$$

の形に仮定し [§ 20 で指摘した事情により, H は 1 粒子を記述する], 古典近似

$$z = \frac{1}{h^f} \int d^f q d^f p e^{-\beta H(q,p)}$$

[§ 20] を適用すると,

$$\frac{E}{N} = \frac{1}{2}kT \times (f + s) \quad (31)$$

が導かれる (導出は下記)*14. [よって各 $f + s$ 個の自由度にエネルギー $kT/2$ が等分配されていると考えても, 総エネルギー E は正しい (エネルギー等分配則).]

例えば

- (1次元) 調和振動子 [$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$] では $f = s = 1$ が対応するので,

$$\frac{E}{N} = \frac{kT}{2} \times 2$$

となる (式 (21.8)).

- 球面上の回転子 [$H = \frac{p_\theta^2}{2mr^2} + \frac{p_\phi^2}{2mr^2 \sin^2 \theta}$ (§ 21 のノート参照)] では $f = 2, s = 0$ が対応するので,

$$\frac{E}{N} = \frac{kT}{2} \times 2$$

となる (式 (21.12)).

分子気体の比熱

一般に分子のエネルギーは $\varepsilon = \varepsilon_t + \varepsilon_r + \varepsilon_v$ という形をとるので (t :並進, r :回転, v :振動),

$$\begin{aligned} \text{熱学的量} \quad \leftarrow \quad \ln z = \ln(z_t z_r z_v) &= \ln z_t + \ln z_r + \ln z_v \\ &\text{並進, 回転, 振動に関する熱学的な量の和} \end{aligned}$$

となる.

2原子分子

- ★ 問題 III.1, § 12 のノートより, 2原子分子 (全質量 m) のエネルギーは $\varepsilon = \varepsilon_t + \varepsilon_v + \varepsilon_r$,

$$\begin{aligned} \varepsilon_t &= \frac{\mathbf{P}^2}{2m}, & (\mathbf{P} = m\dot{\mathbf{R}}) \\ \varepsilon_v &= \frac{1}{2}\mu\dot{r}^2 + \frac{1}{2}\kappa(r - r_0)^2 \rightarrow h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right), & \left(\nu = \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}} \right) \\ \varepsilon_r &= \frac{M^2}{2I} \rightarrow \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I} & (I = \mu r_0^2, r_0 : \text{原子間距離 [つり合いの位置]}) \end{aligned}$$

と表されるので,

$$(\text{比熱}) = \left(\text{単原子理想気体の比熱} \frac{3}{2}Nk \right) + (\text{振動子の比熱 (30)}) + (\text{回転子の比熱}).$$

- 振動

*14 ただし導出過程から分かるように, 式 (31) が成り立つためには a_i と b_{ij} は座標 $q_{s+1} \dots, q_f$ の関数であっても構わないが, 座標 q_1, \dots, q_s の変域は $-\infty$ から ∞ でなければならない.

- 軽い 2 原子分子は常温 T に対して, 等分配則 (したがって古典統計) の適用条件

$$\Delta\varepsilon_v = h\nu \ll kT \quad \Leftrightarrow \quad T \gg \frac{h\nu}{k} \equiv \Theta_v$$

を満たさず, 振動は死んでいる (比熱に寄与しない). [常温 T の近くで全振動子は最低準位を占め, $E(T) = E_0$, $\therefore C_V = 0$ となる ($T \rightarrow 0$ で $C_V \rightarrow 0$ に整合).

実際 $\ln z_v = \ln \left(\sum_{\text{振動状態 } v} e^{-\varepsilon_v/kT} \right) \simeq 0.$

- 参考: $(\Theta_v)_{\text{H}_2\text{分子}} = 5960\text{K}$, $(\Theta_v)_{\text{I}_2\text{分子}} = 305\text{K}$.

$(\Theta_v)_{\text{H}_2\text{分子}} > (\Theta_v)_{\text{I}_2\text{分子}}$ となるのは

$$\nu \propto 1/\sqrt{\mu}, \quad \therefore \mu_{\text{H}_2\text{分子}} < \mu_{\text{I}_2\text{分子}}$$

による.

- $\Delta\varepsilon_v \ll kT$ のとき, $3s - 6$ 個の基準振動 (s :原子数) からの寄与 $(3s - 6)R$

● 回転

- 常温 T に対して全ての分子は, 等分配則 (したがって古典統計) の適用条件

$$\Delta\varepsilon_r \sim \frac{\hbar^2}{2I} \ll kT \quad \Leftrightarrow \quad T \gg \frac{\hbar^2}{2Ik} \equiv \Theta_r$$

を満たす \rightarrow 比熱への寄与 R (回転の自由度 2).

- 参考: $(\Theta_r)_{\text{H}_2\text{分子}} = 85\text{K}$, $(\Theta_r)_{\text{I}_2\text{分子}} = 0.053\text{K}$.

$(\Theta_r)_{\text{H}_2\text{分子}} > (\Theta_r)_{\text{I}_2\text{分子}}$ となるのは

$$\mu_{\text{H}_2\text{分子}} < \mu_{\text{I}_2\text{分子}}, \quad (r_0)_{\text{H}_2\text{分子}} < (r_0)_{\text{I}_2\text{分子}}$$

による.

単原子固体の比熱

- 高温 $\rightarrow 3N - 6 \simeq 3N$ 個の基準振動からの寄与:

$$C_V = 3Nk = 3R : \text{Dulong-Petit の法則.}$$

- 低温 **Einstein** モデル (同じ振動数 ν を持つ $3N$ 個の振動子 (3 は振動方向の数)) では

$$C_V \simeq 3Nk \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 e^{-h\nu/kT} \rightarrow 0 : (21.7).$$

[基準振動を考慮した固体の Debye モデル (§ 32) では, $C_V \sim T^3 \rightarrow 0$.]

§ 21, 式の導出など

■理想気体の分配関数 (29) の導出 分配関数 (28) は実空間における積分と運動量空間における積分に分離する.

$$Z = \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}x \int d^{3N}p \exp \left(-\beta \sum_{j=1}^N \frac{\mathbf{p}_j^2}{2m} \right).$$

実空間の積分は単に空間の体積 $\int d^{3N}x = V^N$ を表しているにすぎない*15。運動量空間の積分は、指数法則により $3N$ 個の運動量変数 $p_{i\alpha}$ ($\alpha = x, y, z$) による積分に分離できる。

$$\int d^{3N}p \exp\left(-\beta \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}\right) = \prod_{i=1}^N \prod_{\alpha} \int dp_{i\alpha} \exp\left(-\beta \frac{p_{i\alpha}^2}{2m}\right).$$

各々の積分は積分変数の名前が異なるだけで、同じ Gauss 積分

$$\int dp \exp\left(-\beta \frac{p^2}{2m}\right) = \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{1/2}$$

となっているから、分配関数の式 (29):

$$Z = \frac{V^N}{h^{3N}} \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3N/2}$$

を得る。

■エネルギー等分配則 (31) の導出 教科書の議論を具体的に式に起こしつつまとめよう。ハミルトニアン (21.13) に対して、古典近似の分配関数は

$$\begin{aligned} z &= \frac{1}{h^f} \int d^f q d^f p e^{-\beta H(q,p)} \\ &= \frac{1}{h^f} \int d^f q d^f p \exp\left[-\beta \left(\sum_{1 \leq i \leq f} a_i p_i^2 + \sum_{1 \leq i, j \leq s} b_{ij} q_i q_j\right)\right] \end{aligned}$$

である。ここで変数変換

$$p_i^* = \sqrt{\beta} p_i, \quad q_i^* = \begin{cases} \sqrt{\beta} q_i & (i = 1, \dots, s) \\ q_i & (i = s+1, \dots, f) \end{cases}$$

を行うと

$$z = \frac{1}{\beta^{(f+s)/2}} \frac{1}{h^f} \int d^f p^* d^s q^* d^{f-s} q \exp\left[-\left(\sum_{1 \leq i \leq f} a_i p_i^{*2} + \sum_{1 \leq i, j \leq s} b_{ij} q_i^* q_j^*\right)\right]$$

となる。[つまり指数関数の β 依存性を消すように変数変換したのであり、] z の β 依存性は先頭の係数 $\beta^{-(f+s)/2}$ のみが担っている。よってエネルギー等分配則 (31):

$$\frac{E}{N} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln z = \frac{1}{2}(f+s)kT$$

が導かれる。

§ 21 について

■単原子理想気体の状態和 (21.1) について 状態和の式 (20.12) における空間積分だけを実行したものになっている。

*15 これは自由粒子を考えているという事情による。もし粒子間相互作用があれば、因子 $e^{-\beta E_\alpha}$ の E_α に含まれるポテンシャル・エネルギーが空間積分に寄与する。

■式 (21.2) の導出 式 (20.8) の第 1 項を

$$Nk \ln Z = Nk \ln \left\{ N \times \frac{V}{N} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} \right\} \Big|_{1/\beta=2E/3N}$$

と書き換え, 単原子理想気体ゆえ第 2 項を $\frac{E}{T} = \frac{3}{2}Nk (\Leftrightarrow E = \frac{3}{2}RT)$ と書き換えれば良い.

■「 W_0 を $N!$ でわることによる補正項 $-Nk(\ln N - 1)$ を上の式にくわえる」(式 (21.2) の下 2 行) について $N! \simeq N^N e^{-N}$ の形の Stirling の公式から補正項の表式が得られる.

■「(21.2) も (21.3) も……(5.26): $C_V \ln T + R \ln V + \text{const}$ とかわらない」(式 (21.3) の 2~4 行下) について 式 (21.2), 式 (21.3) は 1mol の気体でなくても成り立つが, 式 (5.26) は 1mol の気体に対する式なので $R = N_A k = Nk$ (N_A は Avogadro 定数) としなければならず, $T = \frac{2E}{3Nk}$ も代入して

$$C_V \ln T + R \ln V + \text{const} = Nk \ln \left\{ V \left(\frac{2E}{3Nk} \right)^{3/2} \right\} + \text{const}$$

となる. const は両辺で共通であり, これを用いて真数を無次元化できる. 一方, 式 (21.2), 式 (21.3) の真数は

$$\left[\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right)^{3/2} \right] = L^3 \left(\frac{M \cdot (\text{エネルギー})}{((\text{エネルギー}) \cdot T) \cdot (ML^2/T)} \right)^{3/2} = 1$$

とすでに無次元化されている.

■同種粒子の補正とエントロピーの示量性 § 16(ミクロ・カノニカル集団による理想気体の取り扱い) の補足にて予告したように, 理想気体のエントロピー

$$\begin{aligned} \text{同種粒子の補正なし} \quad S &= Nk \left[\ln \left\{ V \left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right)^{3/2} \right\} + \frac{3}{2} \right] : (21.2), \\ \text{同種粒子の補正あり} \quad S &= Nk \left[\ln \left\{ \frac{V}{N} \left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right)^{3/2} \right\} + \frac{5}{2} \right] : (21.3) \end{aligned}$$

について述べる. (式 (21.3) の青字の N は同種粒子の補正に由来する.)

$$\text{状態方程式} \quad pV = NkT, \quad \text{内部エネルギー} \quad E = \frac{3}{2}NkT$$

からも見て取れるように $V, E \sim O(N)$ であって, $N \gg 1$ のとき $V/N, E/N$ は N に依らないと見て良い. するとエントロピー (21.3) は大括弧 [...] の中が N に依らないため, 全体として N に比例する. このように同種粒子の補正を施してはじめて, N に比例した示量性を持つエントロピーが得られることが分かる.

■気体原子を古典的に取り扱える条件 $\Delta E \ll kT$ について これを確かめるには p.105, 1.1~1.6 の議論より, 次のように考える方が直接的だろう. 隣接する微視状態のエネルギー間隔 $\Delta \varepsilon$ は 1 つの微視状態が占めるエネルギーの幅

$$\Delta \varepsilon \sim \frac{1}{\omega(\varepsilon)} = \frac{1}{1.1 \times 10^{45} \text{erg}^{-3/2} \sqrt{\varepsilon}}$$

程度であり (教科書と比較するため文字と数値が混ざった式を敢えて書いた), ここでも「 ε として 100°K に相当する kT の値を使うと」(p.105, 1.3) $kT \sim 10^{-14}\text{erg}$ なので, これが注目している系の温度の目安にもなると仮定して

$$\frac{\Delta\varepsilon}{kT} \sim \frac{1}{1.1 \times 10^{45}\text{erg}^{-3/2} \times (10^{-14}\text{erg})^{3/2}} \sim 10^{-24} \ll 1.$$

なお, 現に M-B 統計に従う理想系では量子状態が運動量空間に密集していることは, § 19 でも He 原子を例に数値的に説明されている. いずれも結果論である.

理論的には, 1 辺 L の立方体容器における粒子のエネルギー固有値は

$$\varepsilon = \frac{1}{2m} \left(\frac{h}{L} \right)^2 \mathbf{n}^2 \quad (\text{周期境界条件})$$

(式 (12.8) の箇所を参照, $\mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z)$ は整数を成分に持つベクトル) と表されるので, 隣り合うエネルギー準位の差

$$\Delta\varepsilon = \frac{1}{2m} \left(\frac{h}{L} \right)^2$$

は $L \rightarrow \infty$ のとき $\Delta\varepsilon \rightarrow 0$ となる. すなわち大きな体積 V を想定すれば, エネルギー準位は密集していると考えて良い.

■振動子系の内部エネルギー (21.5) の導出 式 (21.5) を導く際は z の表式をあらかじめ代入して式 (20.6): $E = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln z$ を用いるのが容易である.

$$\begin{aligned} E &= -N \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{\beta h\nu}{2} - \ln(e^{\beta h\nu} - 1) \right) = N \frac{1}{2} h\nu \left(-1 + 2 \frac{e^{\beta h\nu}}{e^{\beta h\nu} - 1} \right) \quad \text{零点エネルギー} - \frac{1}{2} h\nu \text{ でくくった} \\ &= N \frac{1}{2} h\nu \left(1 + \frac{2}{e^{\beta h\nu} - 1} \right) : (21.5). \end{aligned}$$

なお上式は通分して

$$E = \frac{1}{2} N h\nu \frac{e^{\beta h\nu/2} + e^{-\beta h\nu/2}}{e^{\beta h\nu/2} - e^{-\beta h\nu/2}} = \frac{1}{2} N h\nu \coth(\beta h\nu/2)$$

と書き換えられる.

■振動子系の比熱 (21.6) の書き換え

$$\begin{aligned} C_V &= Nk(\beta h\nu)^2 \frac{e^{\beta h\nu}}{(e^{\beta h\nu} - 1)^2} : (21.6) \\ &= Nk(\beta h\nu)^2 \left(\frac{e^{-\beta h\nu}}{(e^{\beta h\nu/2} - e^{-\beta h\nu/2})^2} \right)^2 e^{\beta h\nu} = Nk \left(\frac{\beta h\nu/2}{\sinh(\beta h\nu/2)} \right)^2. \end{aligned}$$

■高温の極限 (21.8)

$$z = \frac{e^{\beta h\nu/2}}{e^{\beta h\nu} - 1} = \underbrace{(1 + O(\beta))}_{e^{\beta h\nu/2}} \underbrace{\frac{1}{\beta h\nu} (1 + O(\beta))}_{1/(e^{\beta h\nu} - 1)} \simeq \frac{1}{\beta h\nu}, \quad \therefore E \simeq N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln(\beta h\nu) = \frac{N}{\beta}$$

と得られる. E, C_V を求めるのに式 (21.5), 式 (21.6) まで戻って近似し直す必要はない.

■「回転子の系の内部エネルギーは低温にゆくとゼロに近づく」(式 (21.9)3,4 行下) こと 式 (21.9) の各項が $\beta \rightarrow \infty$ で 0 になることから分かるが、例えば式 (21.9) の始めの 2 項だけとって E を計算してから $\beta \rightarrow \infty$ とすると

$$E \simeq -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left\{ 1 + 3 \exp \left(-\beta \frac{\hbar^2}{I} \right) \right\} = -N \frac{\hbar^2/I}{1 + 3 \exp \left(-\beta \frac{\hbar^2}{I} \right)} \rightarrow \frac{N\hbar^2}{I}$$

となってしまう。

■式 (21.13) の形のハミルトニアンを仮定することについて 右辺第 2 項はつり合い点からの変位を一般化座標に選びその 2 次までとったポテンシャルである [9, pp.81-86]. 運動エネルギーは一般に運動量の 2 次形式であり、これを主軸変換して式 (21.13) 右辺第 1 項の形にしてもポテンシャルが座標の 2 次形式であることには変わらない。このためポテンシャルが座標の 2 次形式という近似の下では式 (21.13) の形を仮定しても一般性を失わないと考えられる。

■状態和 (21.14) について 並進, 回転, 振動の各状態をそれぞれ t, r, v と書くと,

$$\begin{aligned} z_t z_r z_v &= \left(\sum_t e^{-\varepsilon_t/kT} \right) \left(\sum_r e^{-\varepsilon_r/kT} \right) \left(\sum_v e^{-\varepsilon_v/kT} \right) \\ &= \sum_{t,r,v} e^{-(\varepsilon_t + \varepsilon_r + \varepsilon_v)/kT} = z : (21.14). \end{aligned}$$

§ 20 のノートでは、弱い相互作用を行っている N 個の系の分配関数の公式

$$Z = Z_1 Z_2 \cdots Z_N$$

を帰納的に示した。

§ 22. 気体の混合

混合のエントロピー

図 38 において仕切りを取り除き、理想気体を混合する。同種粒子を区別する M-B 統計では [理想気体のエントロピーの式 (21.2) より]

$$\text{混合前のエントロピー } S = S_i \equiv N_1 k \ln V_1 + N_2 k \ln V_2 + \text{const}, \quad (22.3)$$

$$\text{混合後のエントロピー } S' = S_f \equiv (N_1 + N_2) k \ln V + \text{const} \quad (22.4)$$

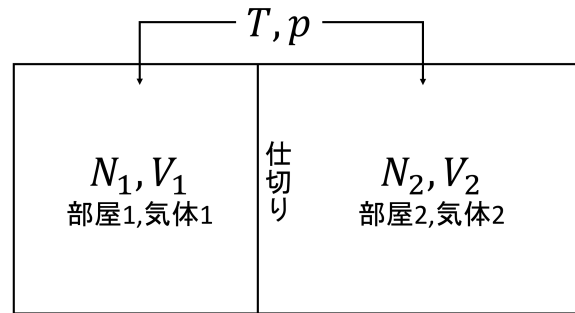
[気体 1, 2 が同種か否かに依らず]

であり (体積に依らない項 const は 2 式に共通 [本稿次節で補足]), 混合によるエントロピー変化は

$$\Delta S = S_f - S_i = -R(c_1 \ln c_1 + c_2 \ln c_2) > 0 \quad \left(c_i \equiv \frac{N_i}{N} < 1 \right) \quad (22.7)$$

となる [導出は本稿次節 (導出時に気体 1, 2 が等しい圧力 p と温度 T を持つことを利用)]. しかし部屋 1, 2 の気体が同種であれば、混合前後で状態は変化しないから、エントロピーは変化しないはずである (Gibbs のパラドクス).

同種粒子の補正 (例えば気体 1 の状態数 $W_1 \rightarrow W_1/N_1!$, エントロピー $S_1 = k \ln W_1 \rightarrow S_1 - N_1 k (\ln N_1 - 1)$) をした M-B 統計では



$$N \equiv N_1 + N_2 = N_A \text{ (1mol)}, \quad V \equiv V_1 + V_2$$

図 38 気体の混合

- 異なる気体 1,2 の混合に対して

$$\begin{cases} S = S_i - N_1 k (\ln N_1 - 1) - N_2 k (\ln N_2 - 1) \\ S' = S_f - N_1 k (\ln N_1 - 1) - N_2 k (\ln N_2 - 1) \end{cases}$$

$$\therefore \Delta S = S_f - S_i > 0$$

- 同種気体の混合に対して

$$\begin{cases} S = S_i - N_1 k (\ln N_1 - 1) - N_2 k (\ln N_2 - 1) \\ S' = S_f - (N_1 + N_2) k \ln \{ \ln(N_1 + N_2) - 1 \} \end{cases}$$

$$\therefore \Delta S = (S_f - S_i) - [(N_1 + N_2) k \ln \{ \ln(N_1 + N_2) - 1 \} - N_1 k (\ln N_1 - 1) - N_2 k (\ln N_2 - 1)]$$

$$= 0 \quad [\text{第 2 の等号の確認は本稿次節を参照}] \quad (32)$$

となって、パラドクスが解消される。

気体の混合の思考実験

図 39 のような半透膜を持つシリンダーを用いた気体 1 (分子●) と気体 2 (分子○) の混合過程は可逆である [混合中の分圧 p_1, p_2 は一定]。

理由 膜 I' が右側から受ける気体 2 の圧力と同じ圧力を壁 II が受けるため、変位するシリンダー I'II に働く正味の力はゼロだから。[膜 I' は分子●を完全に通すため、左側から受ける気体 1 の圧力はゼロと考えれば良い。]

よって混合後のエントロピー S' は混合前のエントロピー $S_1(T, p_1) + S_2(T, p_2)$ と同じである：

$$S' = S_1(T, p_1) + S_2(T, p_2).$$

§ 22 について

■「体積に関係しない最後の項は (22.3) のものと同じである」(p.112, l.7) について 理想気体のエントロピーの式 (21.2) による。あるいは教科書の説明に従い、

$$S = Nk \ln z + \frac{E}{T} : (20.8)$$

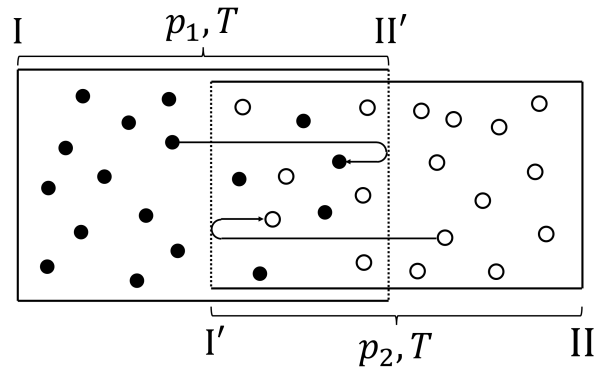


図 39 半透膜 I' は分子●のみを, 半透膜 II' は分子○のみを通す. 固定したシリンダー III' にシリンダー I'II を差し込み, 気体 1,2 を混合する (膜 I' は膜 II' から壁 I まで移動).

$$= Nk \ln z + \frac{3}{2} Nk$$

および分配関数の体積依存性 $z = Vz^*$ に注意すると, 式 (22.3), (22.4) の const は

$$\frac{3}{2}(N_1 + N_2)k + N_1 \ln z_1^* + N_2 \ln z_2^*$$

である.

■混合のエントロピー (22.7) の導出 理想気体 1,2 は等しい圧力 p と温度 T を持つので,

$$pV_i = N_i kT, \quad \therefore \frac{V_i}{V} = \frac{N_i}{N}$$

が成り立つ. また気体分子 1,2 は合わせて 1mol と仮定しているので, $R = Nk$ である. 濃度の定義 $c_i \equiv N_i/N$ にも注意すると,

$$\begin{aligned} \Delta S &= (\text{式 (22.4)}) - (\text{式 (22.3)}) \\ &= N_1 k \ln \frac{V}{V_1} + N_2 k \ln \frac{V}{V_2} : (22.5) \\ &= N_1 k \ln \frac{N}{N_1} + N_2 k \ln \frac{N}{N_2} \\ &= -N_1 k \ln c_1 - N_2 k \ln c_2 \\ &= -R(c_1 \ln c_1 + c_2 \ln c_2) : (22.7). \end{aligned}$$

■「(22.9) から (22.8) をひいたものはちょうど (22.7) をうち消してしまう」(p.113, l.10,11) について (式 (32) 第 2 の等号の確認)

$$\begin{aligned} &(\text{式 (22.9)}) - (\text{式 (22.8)}) \\ &= -(N_1 + N_2)k \ln(N_1 + N_2) + N_1 k \ln N_1 + N_2 k \ln N_2 \\ &= -R \ln N + R c_1 \ln(N c_1) + R c_2 \ln(N c_2) \\ &= R(c_1 \ln c_1 + c_2 \ln c_2) - \cancel{R \ln N} + \cancel{R c_1 \ln N} + \cancel{R c_2 \ln N}. \end{aligned}$$

§ 23. 古典分布, 双極子気体の誘電率

古典分布

$$H(q, p) = K(p) + U(q), \quad K: \text{運動エネルギー}, \quad U: \text{ポテンシャル・エネルギー}$$

という形のハミルトニアンで記述される, 自由度 f の古典的な 1 分子を考える.

- 分子を位相空間の体積要素 $d^f q d^f p$ に見出す確率

$$\frac{d^f q d^f p e^{-\beta H}}{h^f z} : (20.11), \quad z = \int \frac{d^f q d^f p}{h^f} e^{-\beta H} : (20.12).$$

- 分子を配置空間 [座標空間] の体積要素 $d^f q$ に見出す確率

$$d^f q \int \frac{d^f p}{h^f} \frac{e^{-\beta H}}{z}.$$

→ 確率密度

$$\begin{aligned} w(q) &= \frac{1}{z} \int \frac{d^f p}{h^f} e^{-\beta(K(p)+U(q))} \\ &= \frac{e^{-\beta U(q)} \int \frac{d^f p}{h^f} e^{-\beta K(p)}}{\int d^f q e^{-\beta U(q)} \int \frac{d^f p}{h^f} e^{-\beta K(p)}} \\ &= \frac{1}{\Omega} e^{-\beta U(q)}, \quad \Omega \equiv \int d^f q e^{-\beta U(q)} : \text{配置状態和 [配置分配関数]}. \end{aligned}$$

電場のなかでの双極子分子の向きの分布

電場 \mathcal{E} のなかの 2 原子分子に対して,

$$\begin{cases} H(q, p) = K(q, p) + U(q), \\ \left\{ \begin{aligned} K(q, p) &= \frac{1}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\phi^2 \right) \quad [I = \mu r^2 \text{ は 1 体問題の慣性モーメント (問題 III.1)}] \\ U(q) &= U(\theta) = -\mu_e \mathcal{E} \cos \theta \quad (\mu_e : \text{双極子モーメント}) \text{ [文献 [11, p.114] 参照]} \end{aligned} \right. \end{cases}$$

であり (電場の方向を極軸に選んだ [図 40 参照]), 分子の方向を $d\theta, d\phi$ の範囲に見出す確率は

$$w(\theta, \phi) d\theta d\phi = \frac{d\theta d\phi \int (dp_\theta dp_\phi / h^2) e^{-\beta H}}{\int (d\theta d\phi dp_\theta dp_\phi / h^2) e^{-\beta H}} = \frac{1}{\Omega} e^{-\beta U(\theta)} \sin \theta d\theta d\phi, \quad (23.7)$$

$$\Omega \equiv 2\pi \int_0^\pi e^{-\beta U(\theta)} \sin \theta d\theta \quad (23.8)$$

で与えられる [本稿次節で確認]. 特に $\mathcal{E} = 0$ の場合の分子の自由な回転に対して, これは球面上の様な確率分布

$$w(\theta, \phi) d\theta d\phi = \frac{\sin \theta}{4\pi} d\theta d\phi$$

となる (立体角 $\sin \theta d\theta d\phi$ と全立体角 4π の比).

Debye の式

分布 (23.7) を用いて電気モーメント $\mu_e \cos \theta$ を平均すると, 電気分極 (単位体積あたりの電気モーメント) P は

$$\frac{N}{V} \mu_e \langle \cos \theta \rangle = \frac{N}{V} \mu_e L(\gamma) \quad (L(\gamma) \equiv \coth \gamma - \gamma^{-1} : \text{Langevin 関数}, \gamma \equiv \mu_e \mathcal{E} / kT) \quad (33)$$

$$\simeq \frac{1}{3} \frac{N}{V} \frac{\mu_e^2}{kT} \mathcal{E} \quad (\gamma \ll 1 \text{ のとき}) \quad (34)$$

と求まる (式 (33) の導出は下記) [近似式 (34) の補足は本稿次節]. ここから電気感受率 (電場 \mathcal{E} の係数) は

$$\chi_e = \frac{1}{3} \frac{N}{V} \frac{\mu_e^2}{kT}$$

と同定される (**Debye** の式).

§ 23, 式の導出など

■電気分極の式 (33) の導出 分布 (23.7) を用いて $\cos \theta$ を平均すると

$$\begin{aligned} \langle \cos \theta \rangle &= \frac{2\pi}{\Omega} \int_{-1}^1 e^{-\gamma \cos \theta} \cos \theta d(\cos \theta) \\ &= \frac{\partial}{\partial \gamma} \ln \Omega. \end{aligned} \quad (23.9)$$

となる [本稿次節で確認]. ここに配置分配関数の表式

$$\Omega = 2\pi \int_{-1}^1 e^{-\gamma \cos \theta} \cos \theta d(\cos \theta) = \frac{4\pi}{\gamma} \sinh \gamma \quad (23.10)$$

を代入すると

$$\langle \cos \theta \rangle = \coth \gamma - \frac{1}{\gamma} \equiv L(\gamma) \quad (23.11)$$

となるので [本稿次節で確認], 電気分極の式 (33) が得られる.

§ 23 について

■電場があるときの分布 (23.7) の導出

$$\begin{aligned} w(\theta, \phi) d\theta d\phi &= \frac{d\theta d\phi \int (dp_\theta dp_\phi / \hbar^2) e^{-\beta H}}{\int (d\theta d\phi dp_\theta dp_\phi / \hbar^2) e^{-\beta H}} \\ &= \frac{d\theta d\phi e^{-\beta U(\theta)} \int dp_\theta dp_\phi e^{-\beta K}}{\int d\theta d\phi e^{-\beta U(\theta)} \int dp_\theta dp_\phi e^{-\beta K}} \\ &= \frac{d\theta d\phi e^{-\beta U(\theta)} \sin \theta / 4\pi}{\int d\theta d\phi e^{-\beta U(\theta)} \sin \theta / 4\pi} \\ &= \frac{1}{\Omega} e^{-\beta U(\theta)} \sin \theta d\theta d\phi : (23.7), \end{aligned}$$

$$\Omega \equiv 2\pi \int_0^\pi e^{-\beta U(\theta)} \sin \theta d\theta : (23.8).$$

■ $\langle \cos \theta \rangle$ の式 (23.9) の導出

$$\begin{aligned}
 \langle \cos \theta \rangle &= \int w(\theta, \phi) \cos \theta d\theta d\phi \\
 &= \frac{1}{\Omega} \int e^{-\beta U(\theta)} \sin \theta \cos \theta d\theta d\phi \\
 &= \frac{2\pi}{\Omega} \int_0^\pi e^{-\beta \mu_e \mathcal{E} \cos \theta} \sin \theta \cos \theta d\theta \\
 &= \frac{2\pi}{\Omega} \int_{-1}^1 e^{-\gamma \cos \theta} \cos \theta d(\cos \theta) \\
 &= \frac{1}{\Omega} \frac{\partial}{\partial \gamma} \left[2\pi \int_{-1}^1 e^{-\gamma \cos \theta} \cos \theta d(\cos \theta) \right] \\
 &= \frac{1}{\Omega} \frac{\partial \Omega}{\partial \gamma} \\
 &= \frac{\partial}{\partial \gamma} \ln \Omega.
 \end{aligned}$$

■ $\langle \cos \theta \rangle$ の式 (23.11) の導出 式 (23.10): $\Omega = \frac{4\pi}{\gamma} \sinh \gamma$ を式 (23.9) に代入すると,

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{1}{\Omega} \frac{\partial \Omega}{\partial \gamma} = \frac{\gamma}{\sinh \gamma} \left(\frac{1}{\gamma} \cosh \gamma - \frac{1}{\gamma^2} \sinh \gamma \right) = \coth \gamma - \frac{1}{\gamma} \equiv L(\gamma) : (23.11)$$

となる.

■ Langevin 関数に対する近似 (教科書 p.117, 本稿の式 (34)) について

$$\cosh x = 1 + \frac{1}{2!}x^2 + \frac{1}{4!}x^4 + \dots, \quad \sinh x = x + \frac{1}{3!}x^3 + \frac{1}{5!}x^5 + \dots$$

より,

$$\begin{aligned}
 \coth x &\equiv \frac{\cosh x}{\sinh x} = \frac{1 + \frac{1}{2}x^2 + O(x^4)}{x + \frac{1}{6}x^3 + O(x^5)} = \frac{1}{x} \left(1 + \frac{1}{2}x^2 + O(x^4) \right) \left(1 - \frac{1}{6}x^2 + O(x^4) \right) \\
 &= \frac{1}{x} + \frac{1}{3}x + O(x^3)
 \end{aligned} \tag{35}$$

なので,

$$L(x) \equiv \coth x - \frac{1}{x} \simeq \frac{1}{3}x. \quad (|x| \ll 1)$$

■ 磁性体 [4, pp.215–217] 電場 \mathcal{E} 中の電気双極子モーメント μ_e のエネルギー

$$-\mu_e \cdot \mathcal{E}$$

は, 置き換え

$$\mathcal{E} \rightarrow \mathcal{H}, \quad \mu_e \rightarrow \mu$$

により, 磁場 \mathcal{H} 中の磁気双極子モーメント μ のエネルギー

$$-\mu \cdot \mathcal{H}$$

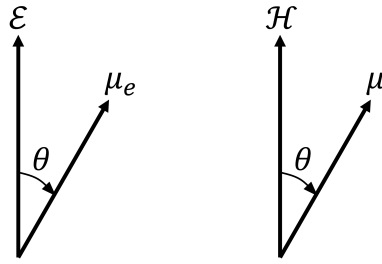


図 40 電場の中の電気双極子モーメント，磁場の中の磁気モーメント

になる (この式の古典的な導出は文献 [11, p.120] を見よ). このような類似性 (図 40 参照) により, 単位体積の電気分極の式 (33), (34) を V 倍して同じ置き換えを施すと, 系全体の磁化

$$M = N\mu L(\beta\mu\mathcal{H}) \simeq \frac{N\mu^2}{3kT}\mathcal{H} \quad (\text{近似は}\beta\mu\mathcal{H} \ll 1 \text{ のとき})$$

が得られる. このように磁場 \mathcal{H} が弱いときの磁化 M は \mathcal{H} に比例し, 比例係数 (帯磁率)

$$\chi = \frac{N\mu^2}{3kT} = \frac{C}{T} : \text{Curie の法則}, \quad C = \frac{N\mu^2}{3k} : \text{Curie 定数}$$

は (電気感受率 (Dybye の式) と同様), 温度 T に反比例する. 問題 V.5 では磁気モーメントの向きが量子化されている場合の磁化を計算する.

■ゴム弾性 (再論) [15, pp.55–56] 問題 IV.5 で扱った高分子のモデルを考える. 高分子を構成するモノマーは長さ l のベクトル \mathbf{r}_i ($i = 1, \dots, N$) で表される. 張力 f で高分子を x 方向に引っ張ったときのハミルトニアンは

$$H = f \sum_{i=1}^N x_i = fl \sum_{i=1}^N \cos \theta_i \quad (\theta_i \text{ は } \mathbf{r}_i \text{ と } x \text{ 軸の成す角})$$

であり, これは磁性体のハミルトニアン

$$H = \mathcal{H}\mu \sum_{i=1}^N \cos \theta_i$$

と置き換え $\mathcal{H} \rightarrow f, \mu \rightarrow l$ によって対応付けられる. よって磁化

$$M = \sum_{i=1}^N \mu \cos \theta_i = N\mu L(\beta\mu\mathcal{H})$$

に同じ置き換えを施すと, 高分子の長さ

$$x = \sum_i l \cos \theta_i = NlL(\beta lf)$$

が得られる ($f = 0$ で自然長 $x = 0$). 力が弱いとき ($\beta lf \ll 1$),

$$x = \frac{1}{3}Nl^2\beta f, \quad \therefore f = \frac{3kT}{Nl^2}x$$

となる (問題 IV.5 の結果 (21) に一致).

問題

V.5 磁性体 (量子系) [4, pp.219–221]

スピン量子数 J (整数または半整数) の原子 (またはイオン) のスピン磁気モーメント (の z 成分) は, g 因子 g , Bohr 磁子 μ_B , 磁気量子数 $m = -J, -J+1, \dots, J$ を用いて

$$\mu_z = g\mu_B m \equiv \mu_0 m \quad (\mu_0 \equiv g\mu_B : \text{量子化の単位})$$

と表される. このように m はスピン (磁気モーメント) の z 成分に対応する. これに対し, 粗く言うと量子数 J はスピン (磁気モーメント) の大きさに対応し, 古典的な磁気モーメントは

$$\boldsymbol{\mu} = J\boldsymbol{\mu}_0$$

で定義できる. z 方向の一様な磁場 \mathcal{H} 中における各原子は, エネルギー

$$E = \mu_z \mathcal{H} = \mu_0 \mathcal{H} m$$

を持つ.

電子のスピン磁気モーメント 電磁場中の電子に対する Dirac 方程式は非相対論的極限で

$$i\frac{\partial\varphi}{\partial t} = \left[\frac{1}{2m}(\hat{\mathbf{p}} - e\mathbf{A})^2 - \frac{e}{2m}\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B} + e\Phi \right] \varphi$$

となることが示される (文字の説明は省略). これは Pauli 方程式と呼ばれ, $-\frac{e}{2m}\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}$ の項を除けば, 電磁場中の荷電粒子に関する Schrödinger 方程式と同じである. 付加的な項は磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}$ に付随するエネルギーの形 $-\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$ をしており, 磁気モーメントの演算子は

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = \frac{e}{2m}\boldsymbol{\sigma} = \frac{e}{m}\hat{\mathbf{s}} \quad (36)$$

($\hat{\mathbf{s}} = \boldsymbol{\sigma}/2$ は電子のスピン演算子) と同定される. これは電子が大きさ

$$\mu_B = \frac{e}{2m}$$

の固有磁気モーメントを持つことを意味している^{*16} [16, pp.433–437]. μ_B を磁気モーメントの単位にとり, $\hat{\boldsymbol{\mu}} = g\mu_B\hat{\mathbf{s}}$ と書いて g 因子を定義すると, 式 (36) は $g = 2$ を意味する. 磁気能率の Dirac 値 ($-e/2m$) からのずれ (異常磁気能率) は, 場の量子論に基づく “輻射補正” によって説明される [17, pp.211–215]. (詳しくは場の量子論のノートにまとめてある.)

(1) 1 原子の分配関数は

$$\begin{aligned} z &= \sum_{m=-J}^J e^{\beta\mu_0\mathcal{H}m} = e^{-\beta\mu_0\mathcal{H}J} \frac{1 - e^{\beta\mu_0\mathcal{H}(2J+1)}}{1 - e^{\beta\mu_0\mathcal{H}}} \\ &= e^{-\beta\mu_0\mathcal{H}J} \frac{e^{\beta\mu_0\mathcal{H}(2J+1)/2} (e^{\beta\mu_0\mathcal{H}(2J+1)/2} - e^{\beta\mu_0\mathcal{H}(2J+1)/2})}{e^{\beta\mu_0\mathcal{H}J/2} (e^{\beta\mu_0\mathcal{H}/2} - e^{-\beta\mu_0\mathcal{H}/2})} \\ &= \frac{\sinh\{\beta\mu_0(2J+1)\mathcal{H}/2\}}{\sinh(\beta\mu_0\mathcal{H}/2)} \end{aligned}$$

と計算される.

^{*16} 普通の単位系では $\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc}$. この量を Bohr 磁子と呼ぶ.

(2)

$$\frac{\partial}{\partial \mathcal{H}} \ln z = \frac{1}{z} \frac{\partial z}{\partial \mathcal{H}} = \beta \mu_0 \frac{1}{z} \sum_m m e^{\beta \mu_0 \mathcal{H} m} = \beta \mu_0 \langle m \rangle$$

に注意すると、系全体の磁化 $M \equiv N \langle \mu_z \rangle$ (単位体積あたりではない) は公式

$$M = N \mu_0 \langle m \rangle = N k T \frac{\partial}{\partial \mathcal{H}} \ln z = - \frac{\partial F}{\partial \mathcal{H}} \quad (F = -N k T \ln z)$$

によって計算できることが見出される。これは熱力学的関係式

$$dE = T dS + \mathcal{H} dM, \quad \therefore dF \equiv d(E - TS - \mathcal{H}M) = -S dT - M d\mathcal{H}$$

(問題 I.5 の略解) と整合している。

(3) 小問 (2) の磁化の公式 $M = -\frac{\partial F}{\partial \mathcal{H}}$, $F = -N k T \ln z$ に小問 (1) の分配関数 z を代入すると、

$$\begin{aligned} F &= -N k T \ln z = -\frac{N}{\beta} \left\{ \ln \left(\sinh \frac{\beta \mu_0 (2J+1) \mathcal{H}}{2} \right) - \ln \left(\sinh \frac{\beta \mu_0 \mathcal{H}}{2} \right) \right\}, \\ M &= -\frac{\partial F}{\partial \mathcal{H}} \\ &= \frac{N}{\beta} \left(\frac{\beta \mu_0 (2J+1)}{2} \coth \frac{\beta \mu_0 (2J+1) \mathcal{H}}{2} - \frac{\beta \mu_0}{2} \coth \frac{\beta \mu_0 \mathcal{H}}{2} \right) \\ &= N \mu_0 J B_J(\beta \mu_0 J \mathcal{H}), \\ B_J(x) &\equiv \frac{2J+1}{2J} \coth \left(\frac{2J+1}{2J} x \right) - \frac{1}{2J} \coth \left(\frac{x}{2J} \right) : \text{Brillouin 関数} \end{aligned}$$

を得る。

(4) 特にスピン $J = 1/2$ の系を考えて $g = 2$ とおくと ($\mu_0 = 2\mu_B$),

$$z = \frac{\sinh(2\beta \mu_B \mathcal{H})}{\sinh(\beta \mu_B \mathcal{H})} = 2 \cosh(\beta \mu_B \mathcal{H})$$

となる。検算として改めて分配関数を計算すると、確かに

$$z = e^{\beta \mu_B \mathcal{H}} + e^{-\beta \mu_B \mathcal{H}} = 2 \cosh(\beta \mu_B \mathcal{H})$$

である (2 準位系についての § 29 のノートを参照)。また

$$\coth 2x = \frac{1 + \tanh^2 x}{2 \tanh x}, \quad \therefore B_{1/2}(x) = 2 \coth 2x - \coth x = \tanh x$$

なので、磁化は

$$M = N \mu_B \tanh(\beta \mu_B \mathcal{H}) \quad (J = 1/2)$$

となる。

次に磁気量子数 m が準連続的なスペクトルを成す $J \rightarrow \infty$ の極限を考える。ただし古典的な磁気モーメン

ト $\mu = \mu_0 J$ を有限に保つ. このとき

$$\begin{aligned}
 B_J(x) &\equiv \left(1 + \frac{1}{2J}\right) \coth \left[\left(1 + \frac{1}{2J}\right) x \right] - \frac{1}{2J} \coth \left(\frac{1}{2J} x \right) \\
 &= \left(1 + \frac{1}{2J}\right) \left\{ L \left[\left(1 + \frac{1}{2J}\right) x \right] - \frac{1}{\left(1 + \frac{1}{2J}\right) x} \right\} - \frac{1}{2J} \left\{ L \left(\frac{1}{2J} x \right) - \frac{1}{\frac{1}{2J} x} \right\} \\
 &\quad \left(L(x) \equiv \coth x - \frac{1}{x} : \text{Langevin 関数} \right) \\
 &= \left(1 + \frac{1}{2J}\right) L \left[\left(1 + \frac{1}{2J}\right) x \right] - \frac{1}{2J} L \left(\frac{1}{2J} x \right) \\
 &\rightarrow L(x) \quad (J \rightarrow \infty)
 \end{aligned}$$

なので, 磁化は

$$M = N\mu B_J(\beta\mu\mathcal{H}) \rightarrow N\mu L(\beta\mu\mathcal{H})$$

となる. [これは古典的な結果に一致している (§ 23 のノートを参照)].

議論 無次元化した磁場 $x = \beta\mu_0 J\mathcal{H}$ と磁化 $B_J(x) = M/N\mu_0 J$ の関係 (Brillouin 関数の概形) は図 41 のようである.

- 磁場が弱いとき ($x \rightarrow 0$)
式 (35): $\coth x \simeq \frac{1}{x} + \frac{x}{3}$ より

$$\begin{aligned}
 B_J(x) &\simeq \left(1 + \frac{1}{2J}\right) \left\{ \frac{1}{\left(1 + \frac{1}{2J}\right) x} + \frac{1}{3} \left(1 + \frac{1}{2J}\right) x \right\} - \frac{1}{2J} \left(\frac{1}{\frac{1}{2J} x} + \frac{1}{3} \frac{1}{2J} x \right) \\
 &= \frac{1}{3} \left\{ \left(1 + \frac{1}{2J}\right)^2 - \left(\frac{1}{2J}\right)^2 \right\} x = \frac{1}{3} \left(1 + \frac{1}{J}\right) x
 \end{aligned}$$

なので, 磁化は

$$M = N\mu_0 J B_J(\beta\mu_0 J\mathcal{H}) \simeq \frac{N\mu_0^2 J(J+1)}{3kT} \mathcal{H}$$

となる (磁場に比例). 帯磁率は

$$\chi = \frac{N\mu_0^2 J(J+1)}{3kT} \equiv \frac{C}{T}$$

と同定され, 温度 T に反比例する (Curie の法則). $\mu_0 J = \mu, J \rightarrow \infty$ の極限で定数 C は古典的な値 $N\mu^2/3k$ に移行する (§ 23 のノートを参照). [M, χ, C の J 依存性 $J(J+1)$ は角運動量の 2 乗 J^2 の固有値 $J(J+1)\hbar^2$ を想起させる.]

- 磁場が極端に強いとき ($x \rightarrow \infty$)
 $\coth x \rightarrow 1$ より $B_J(x) \rightarrow 1$.

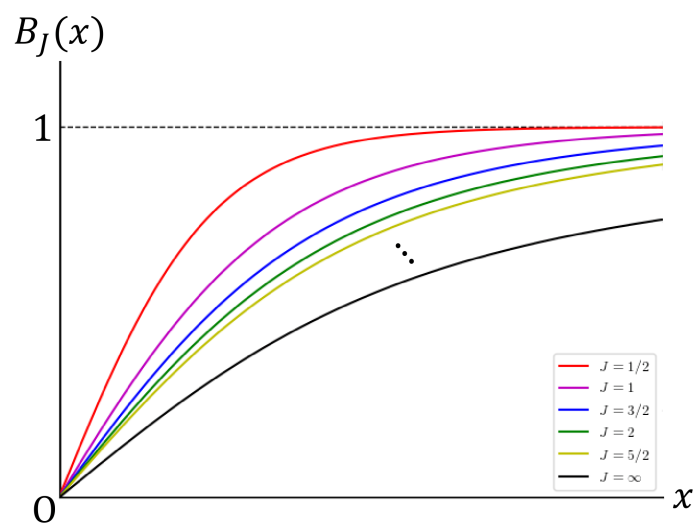


図 41 Brillouin 関数の概形 (無次元化した磁場 $x = \beta\mu_0 J\mathcal{H}$ と磁化 $B_J(x) = M/N\mu_0 J$ の関係)

第 VI 章 相平衡, 化学平衡および熱力学の第三法則

エントロピーの付加定数だけの不定性 ← $\left\{ \begin{array}{l} \text{気体分子の原子への解離現象において重要} \\ \text{Nernst(ネルンスト): 熱力学の第三法則 (← 量子法則)} \end{array} \right.$

§ 24. 固定条件を変えたときの平衡の条件

[本節は熱力学の復習である.] 系 Σ が環境系 Σ_0 (十分大きな系を考え, その温度 T_0 は一定として良い) から熱量 ΔQ を得て平衡状態に達したとき, 第 2 法則より全体系 $\Sigma + \Sigma_0$ のエントロピー変化

$$\begin{aligned} 0 &\leq \Delta S + \Delta S_0 = \Delta S - \frac{\Delta Q}{T_0} \\ &= \Delta S - \frac{1}{T_0} \left(\Delta E + \int p dV \right) \quad \left(\text{系 } \Sigma \text{ についての第 1 法則 } \Delta E = \Delta Q - \int p dV \right) \\ \Leftrightarrow \Delta E - T_0 \Delta S &\leq - \int p dV. \end{aligned}$$

[§ 25 の応用のためには, 系 Σ の粒子数 N が一定の場合を考えれば充分であり, 化学ポテンシャル μ (§ 25 で導入) を用いて ΔE の式に付加的な項 $+\int \mu dN$ を書く必要はない.] ここから

$$\begin{cases} S, V \text{ を固定} & \Rightarrow \Delta E \leq 0 \\ V, T \text{ を固定} & \Rightarrow \Delta F = \Delta E - T \Delta S \leq 0 \\ T, p \text{ を固定} & \Rightarrow \Delta G = \Delta E - T \Delta S + p \Delta V \leq 0 \end{cases}$$

が得られる (系 Σ の温度 T は Σ_0 との熱平衡状態では T_0 だから). よって平衡条件は表 3 のようにまとめられる [エネルギー E, F, G は最小値をとる].

§ 25. 化学ポテンシャル

[最後の小節「理想気体の化学ポテンシャル」を除けば, 本節は § 24 に引き続き熱力学の復習である.]

表 3 固定条件を変えたときの平衡の条件

固定変数	実際の変化の向き	平衡の条件
E, V	$\Delta S > 0$	$S = \text{Max}$
S, V	$\Delta E < 0$	$E = \text{Min}$
T, V	$\Delta F < 0$	$F = \text{Min}$
T, p	$\Delta G < 0$	$G = \text{Min}$

粒子のゆききがあるときの平衡条件

全体としては E, V, N が一定の孤立系を成している系を成している部分系 1,2 の間に粒子の行き来があるとき, [固定変数が E, V, N のときの平衡条件 $S = \text{Max}(\S 24)$ より] 平衡状態ではエントロピー

$$S = S_1(E_1, V_1, N_1) + S_2(E_2 = E - E_1, V_2 = V - V_1, N_2 = N - N_1)$$

が最大となるから,

$$\S 17 \quad \begin{cases} 0 = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2} = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \\ 0 = \frac{\partial S_1}{\partial V_1} - \frac{\partial S_2}{\partial V_2} = \frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \end{cases}$$

に加えて

$$0 = \frac{\partial S_1}{\partial N_1} - \frac{\partial S_2}{\partial N_2} = -\frac{\mu_1}{T_1} + \frac{\mu_2}{T_2}$$

が成り立つ. ここで

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

で定義される μ を化学ポテンシャルという. こうして平衡条件は

$$T_1 = T_2, \quad p_1 = p_2, \quad \mu_1 = \mu_2 \quad (37)$$

となる. 実際の変化に対して

$$0 \leq \Delta S = \left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1} - \frac{\partial S_2}{\partial N_2} \right) \Delta N_1 = -\frac{(\mu_1 - \mu_2) \Delta N_1}{T} \quad (T_1 = T_2 \equiv T)$$

→ 粒子は化学ポテンシャルの低い系へ流れる.

可逆過程の基本式の拡張

複数の化学種 i がある場合には, N_i を成分 i の粒子数として, 成分 i の粒子の化学ポテンシャル μ_i を

$$\frac{\partial S}{\partial N_i} = -\frac{\mu_i}{T}$$

で定義する. このとき

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV - \sum_i \frac{\mu_i}{T} dN_i \quad (25.6)$$

$$dE = T dS - p dV + \sum_i \frac{\mu_i}{T} dN_i \quad (25.7)$$

となる. 自由エネルギー F, G の定義 (§ 5) より [これを Legendre 変換して]

$$dF = -S dT - p dV + \sum_i \frac{\mu_i}{T} dN_i \quad (25.8)$$

$$dG = -S dT + V dp + \sum_i \frac{\mu_i}{T} dN_i. \quad (25.9)$$

[さて、系 1,2 の平衡条件 (37) は全体系の E, V, N が一定である場合の平衡条件 $S = \text{Max}$ から導かれた。同様に全微分の式 (25.7-9) を用いると、]

$$\begin{cases} S, V \text{ を固定したときの平衡条件 } E = \text{Min} [\S 24] & \Rightarrow \mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)}, \\ T, V \text{ を固定したときの平衡条件 } F = \text{Min} [\S 24] & \Rightarrow \mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)}, \\ T, p \text{ を固定したときの平衡条件 } G = \text{Min} [\S 24] & \Rightarrow \mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} \end{cases} \quad (38)$$

ただし種類 i の粒子の系 $j = 1, 2$ における化学ポテンシャルの値を $\mu_i^{(j)}$ と書いた。

化学ポテンシャルと Gibbs の自由エネルギー

エントロピー S の示量性

$$S(\alpha E, \alpha V, \{\alpha N_i\}) = \alpha S(E, V, \{N_i\}) \quad (25.11)$$

は、 S が示量状態量 S, V, N の 1 次の同次関数であることを意味する。よって [同次関数についての Euler の定理から]

$$\begin{aligned} S &= E \frac{\partial S}{\partial E} + V \frac{\partial S}{\partial V} + \sum_i N_i \frac{\partial S}{\partial N_i} \\ &= \frac{p}{T} V + \frac{1}{T} E - \sum_i \frac{\mu_i}{T} N_i \end{aligned} \quad (25.12)$$

が得られる [式 (25.12) の結果について本稿次節で補足]*17。ここから

$$G \equiv E - TS + pV = \sum_i \mu_i N_i \quad (25.13)$$

が見出される。これは 1 成分系 ($G = \mu N$) に対して、 μ が 1 粒子あたりの Gibbs エネルギーであることを意味している。

理想気体の化学ポテンシャル

エントロピー $S = k \ln W$ に対し同種粒子の補正 $W \rightarrow W/N!$ を施すと、理想的な M-B 粒子系のエントロピー (20.8): $S = Nk \ln z + \frac{E}{T}$ は

$$\begin{aligned} S &\rightarrow S - k \ln N! \simeq S - k(N \ln N - N) \\ &= Nk \left(\ln \frac{z}{N} + 1 \right) + \frac{E}{T} \end{aligned} \quad (25.14)$$

に置き換わる。ここから理想気体の化学ポテンシャルは

$$\mu = -kT \ln \frac{z}{N} \quad (25.15)$$

と表される [本稿次節で補足]。化学ポテンシャル (25.15) は、理想気体 (1 粒子) の分配関数 (21.1): $z = V(2\pi mkT/h^2)^{3/2}$ を代入すると、

$$\mu = -kT \left\{ \frac{5}{2} \ln T - \ln p + \ln \frac{(2\pi m)^{3/2} k^{5/2}}{h^3} \right\} \quad (25.17)$$

*17 第 1 の等号 [Euler の定理] を証明するには、式 (25.11) を α で微分してから $\alpha = 1$ とおけば良い。

と書き換えられる [導出は本稿次節 (熱力学による導出も行う)]. 化学ポテンシャル (25.17) が物質の量に依らないのは, 同種粒子の補正による. [補正がない場合については, 本稿次節を参照. ここで同種粒子の補正を行って初めて, 示量性を持つエントロピーが得られたことを想起する (§ 21 のノート).]

M-B 分布 (19.15): $N_i/G_i = e^{-\alpha-\beta\varepsilon_i}$ の未定乗数 α の意味 上式 (25.15) と式 (20.3): $e^\alpha = z/N$ より,

$$\mu = -kT\alpha. \quad (25.16)$$

§ 25 について

■平衡条件 (37), (38) について [4, pp.50–51, pp.80–81] 必ずしも式 (37):

$$T_1 = T_2, \quad p_1 = p_2, \quad \mu_1 = \mu_2$$

の全てが課されるとは限らない. この点を見るために, 式 (37) の導出過程を改めて丁寧に検討しよう. エントロピーの全微分 (25.6):

$$dS_1 = \frac{1}{T_1}dE_1 + \frac{p_1}{T_1}dV_1 - \frac{\mu_1}{T_1}dN_1, \quad dS_2 = \frac{1}{T_2}dE_2 + \frac{p_2}{T_2}dV_2 - \frac{\mu_2}{T_2}dN_2$$

を辺々足して

$$dE_2 = -dE_1, \quad dV_2 = -dV_1, \quad dN_2 = -dN_1$$

を考慮すると, 平衡条件 $d(S_1 + S_2) = 0$ は

$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)dE_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2}\right)dV_1 - \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2}\right)dN_1 = 0$$

を与える. よって例えば系 1,2 が粒子を通さない固定された壁で隔てられている場合には, $dV_1 = 0, dN_1 = 0$ なので, 式 (37) のうち $T_1 = T_2$ のみが成り立つことになる. また溶液と溶媒が固定された半透膜で隔てられている場合には, $dV_1 = 0$ より $p_1 \neq p_2$ であって良い. (圧力差 $p_2 - p_1$ は浸透圧に他ならない.)

同様に全微分の式 (25.7–9) より, 各固定変数に対する平衡条件は

$$\begin{aligned} 0 = dE &= (T_1 - T_2)dS_1 - (p_1 - p_2)dV_1 + \sum_i (\mu_i^{(1)} - \mu_i^{(2)})dN_i^{(1)} \\ 0 = dF &= -(S_1 - S_2)dT_1 - (p_1 - p_2)dV_1 + \sum_i (\mu_i^{(1)} - \mu_i^{(2)})dN_i^{(1)} \\ 0 = dG &= -(S_1 - S_2)dT_1 + (V_1 - V_2)dp_1 + \sum_i (\mu_i^{(1)} - \mu_i^{(2)})dN_i^{(1)} \end{aligned}$$

となるので, 式 (38) を得る. ただし系 $j = 1, 2$ における種類 i の粒子数を $N_i^{(j)}$ と書いた.

■式 (25.12) について これは式 (25.7): $dE = TdS - pdV + \mu dN$ が $E = TS - pV + \mu N$ のように素直に積分されることを意味している. 式 (25.7) の係数 T, p, μ は S, V, N の関数だから, これは非自明な結果である [4, pp.59–60]. § 36 のノートも併せて参照.

■理想気体の化学ポテンシャル (25.15) の導出 $G = E - TS + pV$ の右辺第 2 項における S に式 (25.14): $S = Nk \left(\ln \frac{z}{N} + 1 \right) + \frac{E}{T}$ を, 第 3 項に理想気体の状態方程式 $pV = NkT$ を代入すると, p.126, 1.3 の式

$$\begin{aligned} G &= E - \left\{ NkT \left(\ln \frac{z}{N} + 1 \right) + E \right\} + NkT \\ &= -NkT \ln \frac{z}{N} \end{aligned}$$

を得る. これは化学ポテンシャル $\mu = G/N$ の式 (25.15) を与える.

■単原子理想気体の化学ポテンシャル (25.17) について

導出 1 個の自由粒子の分配関数 (21.1): $z = V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2}$ は, 状態方程式を用いて V を消去すると

$$z = \frac{NkT}{p} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2}$$

となる. これを式 (25.15): $\mu = -kT \ln \frac{z}{N}$ に代入し, 式 (25.17):

$$\mu = -kT \ln \left\{ \frac{(kT)^{5/2}}{p} \cdot \frac{(2\pi m)^{3/2}}{h^3} \right\}$$

を得る (ここでは真数が次元を持つような表現を避けた).

μ が物質の量に依らないことと同種粒子の補正について 同種粒子の補正を行わない場合には,

- エントロピー (25.14) は $k(N \ln N - N)$ が付加され (式 (20.8) に戻る),
- $G = E - TS + pV$ には $-kT(N \ln N - N)$ が付加され,
- $\mu = G/N$ の式 (25.17) は $-kT(\ln N - 1)$ が付加される

ため, 「補正のない M-B 統計では物質の量に関する μ がえられ」(p.126) する.

熱力学による導出 (1) 式 (25.12): $E = TS - pV + \mu N$ より $G = E - TS + pV$ である. 理想気体に対して, エントロピーの表式 (5.27):

$$\begin{aligned} S &= C_p \ln T - R \ln p + A \\ &= Nk \left(\frac{5}{2} \ln T - \ln p \right) + A \end{aligned}$$

(A は定数) を用いて化学ポテンシャル (25.13): $\mu = G/N$ を評価すると,

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{1}{N} (E - TS + pV) \\ &= \frac{3}{2} kT - T \left\{ k \left(\frac{5}{2} \ln T - \ln p \right) + \frac{A}{N} \right\} + kT \\ &= -kT \left(\frac{5}{2} \ln T - \ln p + \text{const} \right) \end{aligned}$$

となる. 式 (25.17) の結果はこれと整合している.

熱力学による導出 (2) [4, pp.60-61] Gibbs-Duhem の関係式

$$SdT - Vdp + Nd\mu = 0$$

(問題 VIII.4 参照) より

$$d\mu(p, T) = -\frac{S(p, T)}{N} dT + \frac{V(p, T)}{N} dp.$$

ここに理想気体のエントロピー (5.27):

$$S = Nk \left(\frac{5}{2} \ln T - \ln p \right) + A$$

(ただしこれ以降, 積分定数を A, B, \dots で表す) および状態方程式 $pV = NkT$ を代入すると

$$d\mu(p, T) = -k \left(\frac{5}{2} \ln T - \ln p + B \right) dT + kT \frac{dp}{p}. \quad (A = NkB)$$

これを § 5 の図 13 に示した経路 (ただし終点を $(p_1, T_1) \rightarrow (p, T)$ と改める) に沿って積分すると,

$$\begin{aligned} \mu(p, T) &= \mu(p_0, T_0) - k \int_{T_0}^T \left(\frac{5}{2} \ln T - \ln p + B \right) dT + kT \int_{p_0}^p \frac{dp}{p} \\ &= \mu(p_0, T_0) - \frac{5}{2} k \{ (T \ln T - T) - (T_0 \ln T_0 - T_0) \} - k(-\ln p_0 + B)(T - T_0) + kT(\ln p - \ln p_0) \\ &= \mu(p_0, T_0) - \frac{5}{2} kT \ln T + CT + kT \ln p + D \quad \left(C = \left(\frac{5}{2} - B \right) k \right) \end{aligned} \quad (39)$$

を得る. ここで式 (25.12): $E = TS - pV + \mu N$ が成り立つことを要求する.

$$\begin{aligned} \frac{3}{2} NkT &= \left\{ NkT \left(\frac{5}{2} \ln T - \ln p \right) + AT \right\} - NkT \\ &\quad + N \left\{ \mu(p_0, T_0) - \frac{5}{2} kT \ln T + CT + kT \ln p + D \right\}. \end{aligned}$$

当然期待されるように, 両辺における T の 1 次項は相殺する. 実際,

$$(\text{右辺の } T \text{ の係数}) = A - Nk + C = NkB - Nk + \frac{5}{2} Nk - NkB = \frac{3}{2} Nk.$$

よって $D = -\mu(p_0, T_0)$ が見出される. これを μ の式 (39) に戻すと, 付加的な定数項が消えて, 再び

$$\mu(p, T) = -kT \left(\frac{5}{2} \ln T - \ln p + \text{const} \right)$$

を得る.

§ 26. 2 相平衡

Clausius-Clapeyron の式

[ここは熱力学の復習である. 気体, 液体, 固体に関する量をそれぞれ添字 g, l, s で表す.] T - p 平面における蒸気圧曲線上の点 (T, p) は, 気液平衡にある気相と液相に共通の温度と圧力を表す [平衡条件 (37) による]. 気液平衡において液相と気相の [それぞれ分子 1mol あたりに関する] Gibbs の自由エネルギー G_l, G_g は等しいから [平衡条件 (37): $\mu_l = \mu_g$ と $G = \mu N$ による], 蒸気圧曲線上の近接する 2 点 $(T, p), (T + dT, p + dp)$ に対して

$$\begin{aligned} G_l(T + dT, p + dp) &= G_g(T + dT, p + dp), \\ G_l(T, p) &= G_g(T, p) \end{aligned}$$

であり, これらを辺々引いて

$$-S_l dT + V_l dp = -S_g dT + V_g dp$$

を得る. よって蒸気圧曲線の傾きは **Clausius-Clapeyron** の式

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_g - S_l}{V_g - V_l} = \frac{L}{T(V_g - V_l)} \quad (26.3)$$

で与えられる. ここに $L \equiv (S_g - S_l)T$ は 1mol の液体の蒸発熱である.

- 液相と固相の間の融解曲線も同様の式で与えられる。
- 氷の融解曲線の傾きは例外的に負 ($V_l - V_s < 0$ による)
 - 氷に圧力がかかると、氷点が下がる
 - 融ける。

固体の蒸気圧

次に統計力学を用いて蒸気圧曲線の式を調べる。

- 気相の化学ポテンシャル
 - 理想気体に対する式 (25.17):

$$\mu_g = -kT \ln \left\{ \frac{(kT)^{5/2}}{p} \cdot \frac{(2\pi m)^{3/2}}{h^3} \right\}.$$

- 固相の化学ポテンシャル
 - N 原子の格子振動の Einstein モデル (§ 21, 振動数 ν の $3N$ 個の調和振動子) による, 高温極限の式

$$\mu_s = - \left(\chi + 3kT \ln \frac{T}{\Theta} \right). \quad (26.7)$$

(ただし $\Theta \equiv h\nu/k$, χ は固体原子の 1 つをその最低準位から気相の最低準位に移すのに要する仕事。導出は下記。)

– 式 (26.7) における $\ln \nu$ は,

$$\sum_i \ln \nu_i = 3N \ln \nu$$

で定義されるすべての基準振動 i に関する平均値と見なされる。

[再び式 (37) の] 平衡条件 $\mu_g = \mu_s$ を書き下すと, 固体の蒸気圧

$$p = \frac{(2\pi m)^{3/2} k^{5/2}}{h^3} \frac{\Theta^3}{\sqrt{T}} e^{-\chi/kT} \quad (26.9)$$

を得る (導出は下記)。

§ 26, 式の導出など

■ 固体の化学ポテンシャル (26.7) の導出 Einstein モデルでは, 高温極限で 1 原子の分配関数は $z = kT/h\nu$: (21.8) となるので, 自由エネルギーは

$$F = -3NkT \ln z = -3NkT \ln \frac{T}{\Theta}.$$

気体に比べて固体の体積 V は無視できるから, 化学ポテンシャルは

$$\frac{G}{N} = \frac{F + pV}{N} \simeq \frac{F}{N} = -3kT \ln \frac{T}{\Theta}.$$

μ_g との比較のためにエネルギーの原点を気相の最低エネルギーに移し替えると [図 42 参照], これは式 (26.7) になる。

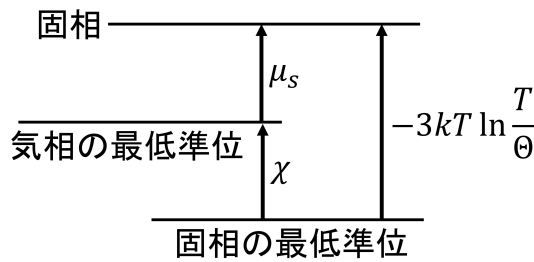


図 42 実際のエネルギーの大小順とは無関係に、各相対的なエネルギー差が上向き矢印で表されるように描いた。

■ 固体の蒸気圧 (26.9) の導出 $\mu_g = \mu_s$ より

$$\frac{5}{2} \ln T - \ln p + \ln \frac{(2\pi m)^{3/2} k^{5/2}}{h^3} = 3 \ln \frac{T}{\Theta} + \frac{\chi}{kT}.$$

これを p について解けば良い。

§ 26 について

■ Clausius-Clapeyron の式の積分 (26.5) について 1mol の理想気体に対する状態方程式 $pV_g = RT$ を用いると、Clausius-Clapeyron の式 (26.3) は

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{V_g T} = \frac{Lp}{RT^2} \quad (V_g - V_s \simeq V_g)$$

となるから、変数分離して

$$\int \frac{dp}{p} = \frac{L}{R} \int \frac{dT}{T^2}, \quad \therefore p = \text{const} \cdot e^{-L/RT} : (26.5)$$

を得る。これは後の統計力学から得られる固体の蒸気圧の式 (26.9): $p \sim e^{-\chi/kT} / \sqrt{T}$ とは、温度 T に対する依存性が異なることに注意する。

§ 27. 化学平衡と電離平衡

化学平衡の簡単な問題

温度 T 、体積 V の容器において、気体分子 AB の原子 A と原子 B への解離を考える。 A, B, AB の個数をそれぞれ N_A, N_B, N_{AB} と書く。 A, B, AB を理想気体とすると、自由エネルギーは式 (25.14) より

$$F(T, V) = \sum_{i=A, B, AB} F_i(T, V),$$

$$F_i = -N_i kT \left(\ln \frac{z_i}{N_i} + 1 \right) \quad (27.3)$$

で与えられ、1 粒子の分配関数は

$$z_i = V z_i^* \quad (z_i^* \text{ は温度だけの関数}) \quad (27.6)$$

という形をとる [本稿次節で補足]. T, V 一定の下での平衡条件 [§ 24]

$$\delta F = 0 \quad (\text{変分 } N_{AB} \rightarrow N_{AB} + \delta N_{AB}, N_A \rightarrow N_A - \delta N_{AB}, N_B \rightarrow N_B - \delta N_{AB} \text{ に伴って})$$

から, 質量作用の法則

$$\frac{c_A c_B}{c_{AB}} = \frac{kT}{p} \frac{z_A^* z_B^*}{z_{AB}^*} \equiv K : \text{平衡定数 (温度と圧力だけの関数)} \quad (27.9)$$

が導かれる ($c_i \equiv \frac{N_i}{N}, N \equiv \sum_i N_i, p \equiv \frac{N}{V} kT$ [全圧], 導出は下記).

平衡条件の全圧による表示と分圧による表示

分圧 $p_i = c_i p$ の気体 i の化学ポテンシャルは

$$\mu_i \equiv \mu_i(T, p_i) \equiv \frac{F_i + p_i V}{N_i} = -kT \ln \frac{z_i}{N_i} \left(= -kT \ln \left(\frac{kT}{p_i} z_i^* \right) \right) \quad (27.12)$$

である [本稿次節で補足]. これに対し気体 i が圧力 p を持つと仮定したときの化学ポテンシャル

$$\mu_i(T, p) \left(= -kT \ln \left(\frac{kT}{p} z_i^* \right) \right) = -kT \ln \frac{z_i}{N}$$

を定義する [本稿の式 (42) を参照]. このとき平衡定数の式 $K \equiv \frac{V}{N} \frac{z_A^* z_B^*}{z_{AB}^*}$ は

$$\ln K = - \frac{\mu_A(T, p) + \mu_B(T, p) - \mu_{AB}(T, p)}{kT} \quad (27.13)$$

と書き換えられる (導出は下記). [これは K の定義式の 1 表現であるに留まらず, 一定の (T, p) の下での「平衡条件」(p.132, 1.18) と見なされる.] ところで分圧に対する化学ポテンシャル (27.12) は全圧に対するそれ $\mu_i(T, p)$ と

$$\mu_i \equiv \mu_i(T, p_i) = \mu_i(T, p) + kT \ln c_i \quad (27.14)$$

で関係付けられる [本稿次節で確認]. これを上式 (27.13) に代入し, 平衡条件 (27.9): $\frac{c_A c_B}{c_{AB}} = K$ を用いると

$$\mu_{AB} = \mu_A + \mu_B$$

を得る. これは $G = \sum_i N_i \mu_i$ が $[(T, p)$ 一定の下で] 最小となる条件 [§ 24]

$$\delta G = 0 \quad (N_{AB} \rightarrow N_{AB} + \delta N_{AB})$$

から, 直接的に導くこともできる.

平衡定数の温度変化

全圧表示の平衡条件 (27.13) から **Van't Hoff** の式

$$\left(\frac{\partial(\ln K)}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad (27.19)$$

エンタルピー変化 $\Delta H \equiv H_A + H_B - H_{AB}$: 解離熱

が導かれる [本稿次節で導出].

電離平衡

質量作用の法則 (27.9) の導出時に, 平衡条件 (27.5):

$$\frac{N_A N_B}{N_{AB}} = \frac{z_A z_B}{z_{AB}}$$

を見出した. Na 原子の Na^+, e^- への電離に対してこれを適用すると, **Saha** の式

$$\frac{N[\text{Na}^+]N[e^-]}{N[\text{Na}]} = V \left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\chi/kT} \quad (27.23)$$

を得る (導出は下記). ここに例えば $N[\text{Na}]$ は Na 原子の数, m_e は電子質量, χ は電離エネルギーである. 常温では $\chi/kT \ll 1$ なので, 電離はほとんど起こらない. 電離度 x を用いて $N[\text{Na}^+] = N[e^-] = Nx$, $N[\text{Na}] = N(1-x)$ と表すと, 式 (27.23) は

$$\frac{x^2}{1-x} = \frac{V}{N} \left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\chi/kT}$$

と書き換えられる. [星間の冷 (た) い空間のように [1, p.235]] 密度 N/V が低くなると, 上式は, したがって電離度 x は増大する.

§ 27, 式の導出など

■質量作用の法則 (27.9) の導出 変分 δN_{AB} に伴う自由エネルギー

$$F = \sum_i F_i = -kT \sum_i N_i - kT \sum_i N_i \ln \frac{z_i}{N_i} \quad (27.4)$$

の変化量をゼロと置くと,

$$\frac{N_A N_B}{N_{AB}} = \frac{z_A z_B}{z_{AB}} \quad (27.5)$$

が導かれる [導出は本稿次節]. ここに $c_i = N_i/N$ と式 (27.6): $z_i = Vz_i^*$ を代入すると, 式 (27.9):

$$\frac{c_A c_B}{c_{AB}} = \frac{V z_A^* z_B^*}{V z_{AB}^*} = \frac{kT}{p} \frac{z_A^* z_B^*}{z_{AB}^*}$$

を得る.

■式 (27.13) の導出 平衡定数 (27.9): $K \equiv \frac{V z_A^* z_B^*}{z_{AB}^*}$ は

$$\ln K = \ln \frac{z_A}{N} + \ln \frac{z_B}{N} - \ln \frac{z_{AB}}{N} \quad (27.10)$$

と書き換えられる [本稿次節で確認]. ここに $\mu_i(T, p) = -kT \ln \frac{z_i}{N}$ を代入すれば良い.

■Saha の式 (27.23) の導出 Na と Na^+ の質量はほぼ等しく, その値を m とおく. また Na の最低エネルギー準位は Na^+, e^- のそれらよりも χ だけ低いことを考えると, 原子またはイオン 1 個についての分配関数は

$$\text{Na}^+ : V \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2}, \quad e^- : V \left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2} \right)^{3/2}, \quad \text{Na} : V \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{\chi/kT}$$

と表される. [2 原子分子 AB の場合と違い, Na 原子について振動と回転の自由度を考える必要はない.] これを式 (27.5) に代入すれば良い.

§ 27 について

■分配関数 (27.6): $z_i = Vz_i^*$ について 原子 $i = A, B$ については, 自由粒子の分配関数の式 (21.1):

$$z = V \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2}$$

による.

2 原子分子 AB については

$$z_{AB} = z_{AB}^{(\text{並進})} z_{AB}^{(\text{回転})} z_{AB}^{(\text{振動})}$$

において,

- $z_{AB}^{(\text{並進})}$ は式 (21.1): $z = V(2\pi m/\beta h^2)^{3/2}$ で与えられ,
- $z_{AB}^{(\text{回転})}$ の式 (21.9): $z = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)e^{-(\hbar^2/2IkT)l(l+1)}$,
- $z_{AB}^{(\text{振動})}$ の式 (21.4): $z = e^{\beta h\nu} / (e^{\beta h\nu} - 1)$ は温度だけの関数である.

よって

$$z_{AB} = Vz_{AB}^* \quad (z_{AB}^* \text{ は温度だけの関数})$$

と書ける.

■平衡条件 (27.5) の導出 自由エネルギー (27.4) の第 2 項の変分は

$$\begin{aligned} \delta \left(N_i \ln \frac{z_i}{N_i} \right) &= (\delta N_i) \ln \frac{z_i}{N_i} + N_i \frac{1}{z_i/N_i} \left(-\frac{z_i}{N_i^2} \right) \delta N_i \\ &= \delta N_i \left(\ln \frac{z_i}{N_i} - 1 \right) \end{aligned}$$

と計算される. このため平衡条件は

$$\begin{aligned} 0 &= \delta F \\ &= -kT(-\delta N_{AB}) - kT(\delta N_{AB}) \left\{ \left(\ln \frac{z_{AB}}{N_{AB}} - 1 \right) - \left(\ln \frac{z_A}{N_A} - 1 \right) - \left(\ln \frac{z_B}{N_B} - 1 \right) \right\} \\ &= -kT(\delta N_{AB}) \ln \left(\frac{z_{AB}}{z_A z_B} \times \frac{N_A N_B}{N_{AB}} \right) \end{aligned}$$

となるから, 式 (27.5): $\frac{N_A N_B}{N_{AB}} = \frac{z_A z_B}{z_{AB}}$ を得る.

■「質量作用の法則 (law of mass action)」について “mass” を「質量」と訳すのはミスリーディングである. 「化学平衡の法則」という言い方もある.

■式 (27.10) の導出 平衡定数の定義式 (27.9): $K \equiv \frac{V}{N} \frac{z_A^* z_B^*}{z_{AB}^*}$ を

$$K = \frac{1}{N} \frac{z_A z_B}{z_{AB}} = \frac{(z_A/N)(z_B/N)}{(z_{AB}/N)}$$

と書き換えてから, その対数をとれば良い.

■ Gibbs の自由エネルギー (27.11)(化学ポテンシャル (27.12)) について

- 式 (27.3): $F_i = -N_i kT \left(\ln \frac{z_i}{N_i} + 1 \right)$
- 分圧に対する状態方程式

$$p_i V = c_i p V = c_i N k T = N_i k T \quad (40)$$

を用いて得られる.

■ 「この式のと対数の中身の圧力依存性は V/N_i からきており, これが分圧 p_i に逆比例している」 (p.132, l.10,11) について 上式 (40): $\frac{V}{N_i} = \frac{kT}{p_i}$ および式 (27.6): $z_i = V z_i^*$ を用いてあからさまに書くと

$$\begin{aligned} \mu_i(T, p_i) &= -kT \ln \frac{z_i}{N_i} = -kT \ln \left(\frac{V}{N_i} z_i^* \right) \\ &= -kT \ln \left(\frac{kT}{p_i} z_i^* \right) \end{aligned} \quad (41)$$

となる.

■ 「もし対数の中身の N_i を N でおきかえるならば, これは (27.12) の左辺の分圧 p_i を全圧 p でおきかえることに当る」 (p.132, l.11-13) について 上式 (41) より

$$\mu_i(T, p) = -kT \ln \left(\frac{kT}{p} z_i^* \right) = -kT \ln \left(\frac{V}{N} z_i^* \right) = -kT \ln \frac{z_i}{N} \quad (42)$$

である.

■ 式 (27.14) の導出 上式 (42) より

$$\mu_i(T, p_i) = -kT \ln \left(\frac{z_i}{N} \cdot \frac{N}{N_i} \right) = \mu_i(T, p) + kT \ln \frac{N}{N_i} = \mu_i(T, p) + kT \ln c_i : (27.14).$$

熱力学による導出 [4, p.72] § 25 のノートでは理想気体の化学ポテンシャル (25.17):

$$\mu(p, T) = -kT \left(\frac{5}{2} \ln T - \ln p + \text{const} \right)$$

を熱力学の範囲で導出した. ところで化学種 i は状態方程式 (40): $p_i V = N_i k T$ に従う, 分圧 p_i を持つ気体として振る舞う. よってその化学ポテンシャルは, 上式の p に分圧 $p_i = c_i p$ を代入した値

$$\begin{aligned} \mu_i(p_i, T) &= -kT \left(\frac{5}{2} \ln T - \ln p_i + \text{const} \right) \\ &= \mu_i(p, T) + kT \ln c_i \\ \mu_i(p, T) &= -kT \left(\frac{5}{2} \ln T - \ln p + \text{const} \right) \end{aligned} \quad (43)$$

で与えられる*18.

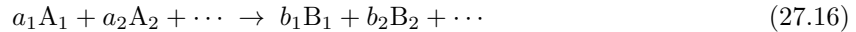
*18 異なる化学種の μ_i を比べる際には共通のエネルギーの基準を設けて, 化学種ごとに異なる付加定数 ε_i を考慮しなければならない (ε_i は結合エネルギーの違いに起因). しかし ε_i は, 式 (43) の第 1 項 $\mu_i(p, T)$ に含めることができる.

■ Van't Hoff の式 (27.19) の導出

$$-\left(\frac{\partial G_i}{\partial T} \frac{1}{RT}\right)_p = -\frac{(\partial G_i/\partial T)_p T - G_i}{RT^2} = \frac{S_i T + G_i}{RT^2} = \frac{H_i}{RT^2}$$

による。

■ 化学平衡の熱力学 [4, pp.64–65, p.73] 一般的な化学反応



に対して (E, V) 一定の下での平衡条件 (§ 24) は, dS の式 (25.6) より

$$0 = dS = -\frac{1}{T} \sum_i \mu_i dN_i, \quad \therefore \sum_i \mu_i dN_i = 0$$

となる。[全微分 dF, dG の式 (25.8), (25.9) より, (T, V) 一定の下でも $0 = dF = \mu_i dN_i$, (T, p) 一定の下でも $0 = dG = \mu_i dN_i$ である。] ここで反応 (27.16) が dR 回起こったときの粒子数変化は, 反応物 i について $dN_i = -a_i dR$, 生成物 j について $dN_j = b_j dR$ と表され, これを上式に代入すると平衡条件

$$\sum_{\text{反応物 } i} a_i \mu_i = \sum_{\text{生成物 } j} b_j \mu_j \quad (27.17)$$

が得られる。最後に化学ポテンシャルの表式 (43) を代入すると, 質量作用の法則

$$\frac{c_{B_1}^{b_1} c_{B_2}^{b_2} \dots}{c_{A_1}^{a_1} c_{A_2}^{a_2} \dots} = \exp \left\{ \sum_{\text{反応物 } i} a_i \mu_i(p, T) - \sum_{\text{生成物 } j} b_j \mu_j(p, T) \right\} (\equiv K(p, T))$$

が導かれる (教科書の式 (27.21) に対応)。上式の平衡定数は式 (27.13) の一般化となっているから, 一般的な反応 (27.16) に対しても Van't Hoff の式 (27.19) が成り立つ。ただしその場合の反応熱は $\Delta H = \sum_j b_j H_{B_j} - \sum_i a_i H_{A_i}$ である。

§ 27 の統計力学による焼き直しでは結局, 単に $\mu_i(T, p) = -kT \ln \frac{z_i}{N}$ の表式がより具体的に分かっている状態で, 以上の議論をなぞっているに過ぎない。

§ 28. 熱力学の第三法則

Boltzmann の原理と熱力学の第三法則

$T = 0$ において

$$F = E - TS \text{ が最小} \Leftrightarrow E \text{ が最小}$$

↓

系はエネルギーの最低状態

↓

微視状態の数 $W = 0$ (量子論 (エネルギーの離散化) が本質的に重要)

↓

$$S = k \ln W = 0$$

↓

熱力学の第三法則 “絶対零度での系のエントロピーは常にゼロである”

スズの α - β 転移

$$\begin{aligned} T > T_c &\rightarrow \beta \text{スズ (白い輝き)} \\ T < T_c &\rightarrow \alpha \text{スズ (灰色)} \\ &\beta \text{スズも準安定で存在できる} \end{aligned}$$

転移温度 $T_c (= 18^\circ\text{C})$ での α スズ, β スズのエントロピーの絶対値は, 第三法則によりそれぞれ

$$S_\alpha = \int_0^{T_c} \frac{C_\alpha}{T} dT, \quad S_\beta = \int_0^{T_c} \frac{C_\beta}{T} dT$$

で与えられ, 転移温度での α - β 転移にあらわれる潜熱は

$$Q = T_c(S_\beta - S_\alpha)$$

となる. 実測値 $C_\alpha, C_\beta (> C_\alpha)$ から見積もった右辺 $T_c(S_\beta - S_\alpha)$ の値は潜熱 Q の実測値に一致し, 第三法則が支持される.

気体のエントロピーの絶対値

第三法則によれば

$$\begin{aligned} \text{比熱 } C_p \text{ を測定} &\rightarrow \text{定圧変化に対して } C_p/T \text{ を数値積分} \\ &0^\circ\text{C から融点, 融点から沸点までのエントロピー変化,} \\ \text{潜熱を測定} &\rightarrow \text{融解と蒸発のエントロピー変化への寄与} \end{aligned}$$

として実験的に 0°C からの総エントロピー変化を調べれば, 単原子気体のエントロピーの絶対値が得られる. 水銀蒸気に対してその値は, 統計力学で求めたエントロピー

$$S = \frac{5}{2}R \ln T - R \ln p + R \left(\frac{5}{2} + i \right), \quad (28.3)$$

$$i = \ln \left\{ g_0 \frac{(2\pi m)^{3/2} k^{5/2}}{h^3} : \text{化学定数,} \right\} \quad (28.4)$$

g_0 : 原子の最低エネルギー準位の縮退の数

[本稿次節で導出] の評価に一致し, 第三法則が支持される.

§ 28 について

■単原子気体のエントロピーの式 (28.3) の導出 g_0 個の状態の縮退を考慮すると, 分配関数 (21.1): $z = V(2\pi m/\beta h^2)^{3/2}$ は置き換え

$$G_i = \frac{V d^3 p}{h^3} \rightarrow g_0 \times \frac{V d^3 p}{h^3}$$

により g_0 倍され, これに伴いエントロピーの式 (21.3) は

$$S = \frac{5}{2}Nk + Nk \ln \left\{ \frac{V}{N} g_0 \left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right)^{3/2} \right\}$$

に置き換わると考えられる。ここで

$$Nk = R, \quad \frac{V}{N} = \frac{kT}{p}, \quad E = \frac{3}{2}NkT$$

と書き換える (書き戻す) と

$$\begin{aligned} S &= \frac{5}{2}R + R \ln \left\{ \frac{kT}{p} g_0 \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \right\} \\ &= \frac{5}{2}R + R \ln \left\{ \frac{1}{p} \times g_0 \left(\frac{(2\pi m)^{3/2} k^{5/2}}{h^3} \times T^{5/2} \right) \right\} \\ &= \frac{5}{2}R \ln T - R \ln p + R \left(\frac{5}{2} + i \right) : (28.3), \end{aligned}$$

$$i = \ln \left\{ g_0 \frac{(2\pi m)^{3/2} k^{5/2}}{h^3} : \text{化学定数} \right\} : (28.4)$$

を得る。

§ 29. 絶対零度へのアプローチ

熱力学的な微係数の極限值

$$\begin{aligned} &\text{熱力学第三法則：系のエントロピーは絶対零度ではゼロ} \\ \rightarrow &\text{等温変化によるエントロピー変化 } (\Delta S)_T \rightarrow 0 \quad (T \rightarrow 0) \\ &[(\Delta S)_T \text{は温度 } T \text{ でのエントロピーに他ならないから}] \\ \rightarrow &0 = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \\ &0 = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V. \end{aligned}$$

最後の 2 式において、第 2 の等号は Maxwell の関係 (§ 5) による。

また

$$\begin{aligned} &\text{熱力学第三法則} \\ \rightarrow &S = \int_0^T \frac{C_V}{T'} dT' \rightarrow 0 \quad (T \rightarrow 0) \\ \rightarrow &C_V \sim T^x \rightarrow 0 \quad (T \rightarrow 0, x > 0). \quad [\text{本稿次節で補足}] \end{aligned}$$

同様に $C_p \rightarrow 0$ であり、したがって差 $C_p - C_V \rightarrow 0$ が成り立つ (問題 I.4 の式 $C_p - C_V = TV\alpha^2/\kappa_T$ に整合)。

断熱消磁

磁性体のモデルとして、磁場 \mathcal{H} 中のスピン 1/2 の原子磁石集団を考えると、個々のスピンのエネルギーは

$$\begin{aligned} \text{磁場と同じ向き} &\rightarrow -\mu\mathcal{H}, \\ \text{磁場と逆向き} &\rightarrow +\mu\mathcal{H} \end{aligned}$$

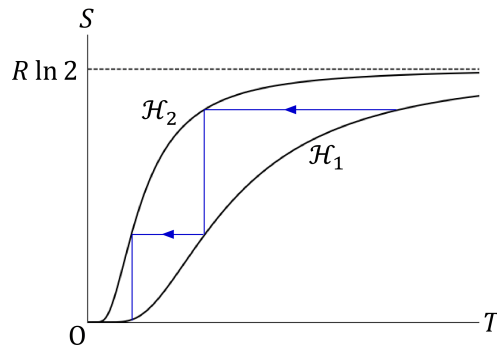


図 43 断熱消磁

であり (μ はスピン磁気モーメント), エントロピーと温度の関係は図 43 のようである [本稿次節のエントロピーの式 (46) 参照]. 図 43 のように $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1$ から $\mathcal{H} = \mathcal{H}_2 (< \mathcal{H}_1)$ へ断熱的に (すなわちエントロピーを一定に保って) 磁場を弱めると (断熱消磁), 系の温度は下がる. しかしこれを有限回繰り返しても, 絶対零度には到達できない (この結果は断熱消磁に限らず, 第三法則の下で一般に正しい).

§ 29 について

■「それには C_V はすくなくとも $T^x (x > 0)$ でゼロにならねばいけない」(p.139, l.15,16) について $C_V \sim T^x$ とすると

$$\begin{aligned} S &= \int_0^T \frac{C_V}{T'} dT' \sim \int_0^T T'^{x-1} dT' \\ &= \left[\frac{T'^x}{x} \right]_0^T = \frac{T^x}{x} \rightarrow 0. \quad (T \rightarrow 0, \because x > 0) \end{aligned}$$

温度 $\varepsilon (\rightarrow 0)$ から決まった T までのエントロピー変化は, 積分の下限 $\varepsilon (\rightarrow 0)$ とすると, $x < 0$ に対して $\varepsilon^{-|x|}$ に従って発散し, $x = 0$ に対して対数的に発散する.

■粒子数分布 (29.7) について M-B 分布である.

■「 $N_1 = N/2$ のときに……系のエントロピーは $R \ln 2$ である」(p.140 下 2 行) について § 18 と同様の計算をやり直すと, 磁場と同じ向きのスピンの数が $\frac{N}{2} + n$ 個となる場合の数 W_n とエントロピー S は,

$$\begin{aligned} W_n &= \frac{N!}{\left(\frac{N}{2} + n\right)! \left(\frac{N}{2} - n\right)!} \simeq \frac{N^N}{\left(\frac{N}{2} + n\right)^{\frac{N}{2} + n} \left(\frac{N}{2} - n\right)^{\frac{N}{2} - n}} = \frac{1}{\left(\frac{1+x}{2}\right)^{\frac{N}{2}(1+x)} \left(\frac{1-x}{2}\right)^{\frac{N}{2}(1-x)}}, \quad (x \equiv 2n/N) \\ S &= k \ln W_n = -kN \left\{ \frac{1}{2} f(x) - \ln 2 \right\}, \quad f(x) \equiv (1+x) \ln(1+x) + (1-x) \ln(1-x) \end{aligned} \quad (44)$$

と表される. $N_1 = N/2$ のときのエントロピーは, $x = 0$ を代入すると $S = Nk \ln 2 = R \ln 2$ と求まる (1mol の系を仮定).

■「 $\mathcal{H} = 0$ のエントロピー曲線と交差する位置 B」(p.141 下から 10 行目) について 正しくは $\mathcal{H} = 0$ の線は水平線 $S = R \ln 2$ であり (式 (46) 参照), 点 B の乗っている曲線は有限の磁場 $\mathcal{H} (\neq 0)$ の線と考えられる.

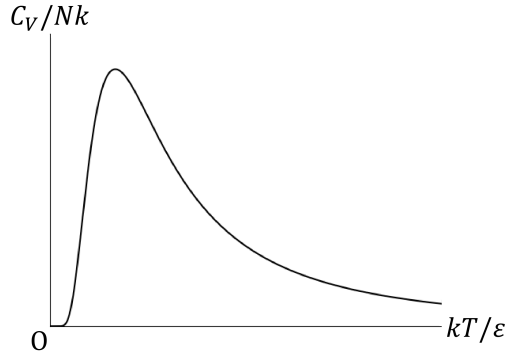


図 44 Schottky 比熱

■2 準位系 $\varepsilon = \mu\mathcal{H}$ とおき、エネルギー $\pm\varepsilon$ の 2 準位をとるスピン $1/2$ の粒子 N 個の系に対してカノニカル分布の理論 (§ 35) を適用する [4, pp.221–223].

$$\begin{aligned}
 \text{分配関数} \quad Z &= z^N, \quad z = e^{\beta\varepsilon} + e^{-\beta\varepsilon} = 2 \cosh(\beta\varepsilon), \\
 &\quad (\text{一般のスピン } J \text{ に対する結果 (問題 V.5) と整合}) \\
 \text{内部エネルギー} \quad E &= -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z = -N \frac{\partial}{\partial\beta} \ln z = -N\varepsilon \tanh(\beta\varepsilon), \quad (45) \\
 \text{比熱} \quad C_V &= \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = -k\beta^2 \frac{\partial E}{\partial\beta} = Nk \frac{(\beta\varepsilon)^2}{\cosh^2(\beta\varepsilon)}, \\
 \text{自由エネルギー} \quad F &= -kT \ln Z = -NkT \ln z = -NkT \ln\{2 \cosh(\beta\varepsilon)\}, \\
 \text{エントロピー} \quad S &= \frac{E - F}{T} = Nk[\ln\{2 \cosh(\beta\varepsilon)\} - \beta\varepsilon \tanh(\beta\varepsilon)]. \quad (46)
 \end{aligned}$$

よって磁場 \mathcal{H} の下での磁性体の比熱は図 44 のようであり、これはある温度でピークを持つ。このような比熱の“異常”を **Schottky 比熱** と呼ぶ (縮退がある場合は問題 V.1)。第 3 法則に基づく議論から期待されるように、 $T \rightarrow 0$ のとき $C_V \rightarrow 0$ となる。

エントロピーについて、

- 低温 ($\beta \rightarrow \infty$) では

$$2 \cosh(\beta\varepsilon) \simeq e^{\beta\varepsilon}, \quad \tanh(\beta\varepsilon) \simeq 1, \quad \therefore S \rightarrow 0.$$

– 全てのスピンの向きがそろって ($W = 1$)、 $S = 0$ となる (第三法則に整合)。

- 高温 ($\beta \rightarrow 0$) では

$$\cosh(\beta\varepsilon) \simeq 1, \quad \beta\varepsilon \tanh(\beta\varepsilon) \simeq 0, \quad \therefore S \rightarrow Nk \ln 2.$$

– 上向きスピンの数は $N = N_1/2$ となり、エントロピー

$$S = k \ln \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!}$$

は最大値 ($R \ln 2$) をとる。

– これは磁場 $\mathcal{H} = 0$ に対する結果でもある。磁場 $\mathcal{H} (> 0)$ が増すと N_1 が $N/2$ から増大して、エントロピーは減少する。ここから図 43 の 2 曲線の位置関係を理解できる。

負の温度 レーザーにおいては、2準位 $\pm\varepsilon$ の粒子数 N_{\pm} が $N_+ \gg N_-$ となる状態 (反転分布) が実現される。このときエネルギーは $E = (N_+ - N_-)\varepsilon > 0$ となるので、式 (45) より $T < 0$ でなければならない。このように式 (45) を通して負の温度を定義することができる [4, p.224].

ミクロカノニカル分布による取り扱い [4, pp.223–224] 比熱あるいは内部エネルギー (45) をミクロカノニカル分布の立場から見つけるには、エントロピー (44):

$$S(E, N) = k \ln W_n = -kN \left\{ \frac{1}{2} f(x) - \ln 2 \right\}, \quad f(x) \equiv (1+x) \ln(1+x) + (1-x) \ln(1-x)$$

を熱力学的関係式 $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V$ に代入すれば良い。エントロピー (44) は明らかに体積 V に依存しないことに注意して、これをエネルギー

$$E = \varepsilon(N_+ - N_-) = \varepsilon(2N_+ - N) = 2\varepsilon n = N\varepsilon x$$

で微分すると、

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V = \frac{dx}{dE} \frac{dS}{dx} = \frac{1}{N\varepsilon} \left(-\frac{1}{2} Nk \right) \frac{df}{dx} = -\frac{k}{2\varepsilon} \ln \frac{1+x}{1-x}$$

となる。これを x について解くと、

$$\frac{1+x}{1-x} = \exp\left(-\frac{2\varepsilon}{kT}\right), \quad \therefore x = \frac{e^{-2\varepsilon/kT} - 1}{e^{-2\varepsilon/kT} + 1} = \frac{e^{-\varepsilon/kT} - e^{\varepsilon/kT}}{e^{-\varepsilon/kT} + e^{\varepsilon/kT}} = -\tanh\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)$$

となるので、再び内部エネルギー (45):

$$E = N\varepsilon x = -N\varepsilon \tanh\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)$$

を得る。

第 VII 章 量子気体

Na の比熱は高温では

- Na^+ の格子振動 $\rightarrow 3R$
- 電子気体 (理想気体と見なす) $\rightarrow \frac{3}{2}R$

の寄与により $\frac{9}{2}R$ となることが期待されるが, 実際に観測される比熱は格子比熱 $3R$ だけである.

金属の電子気体の比熱に関する補足 § 30 における M-B 統計の限界 (30.32) より, 高密度で質量が小さい電子気体の比熱は, 古典的な M-B 統計を適用して $3R/2$ とできない. 詳しくは § 33 における電子気体の比熱の箇所を参照.

§ 30. Fermi-Dirac 分布と Bose-Einstein 分布

理想系に M-B 統計を適用して M-B 分布をえたのと同様に [§ 19], F-D, B-E 統計を適用して粒子の各量子状態への分布がどのようにきまるかをたずねる. (第 1 段落)

分布に属する微視状態の数/F-D 分布と B-E 分布

F-D, B-E 統計に従う粒子は互いに区別がつかないので, N 個の粒子を各胞 (セル) i に N_i 個ずつ配る方法は, ここでは 1 通りである. 次に N_i 個の粒子を胞 i に含まれる G_i 個の微視状態 (席) に配る方法は,

- F-D 粒子の場合

$$\binom{G_i}{N_i} = \frac{G_i!}{N_i!(G_i - N_i)!} \text{ 通り.}$$

- B-E 粒子の場合

N_i 個の粒子と $G_i - 1$ 本の仕切りの並べ方の総数だけあるので,

$$\binom{N_i + G_i - 1}{N_i} \simeq \binom{N_i + G_i}{N_i} = \frac{(N_i + G_i)!}{N_i!G_i!} \text{ 通り.} \quad (G_i \gg 1 \text{ を仮定})$$

よって各胞 i が N_i 個の粒子を含むような微視状態の総数は

$$W = \begin{cases} \prod_i \frac{G_i!}{N_i!(G_i - N_i)!} & \text{(F-D 粒子)} \\ \prod_i \frac{(N_i + G_i)!}{N_i!G_i!} & \text{(B-E 粒子)} \end{cases} \quad (47)$$

となる. [ミクロ・カノニカル集合を考えると] 拘束条件

$$\sum_i N_i = N \text{ (一定)}, \quad \sum_i N_i \varepsilon_i = E \text{ (一定)} \quad (48)$$

の下で，平衡状態ではエントロピー $S = k \ln W$ が極大となる．この条件から，F-D 統計・B-E 統計に従う粒子数分布として

$$\frac{N_i}{G_i} = \begin{cases} \frac{1}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i} + 1} & \text{(Fermi-Dirac 分布)} \\ \frac{1}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i} - 1} & \text{(Bose-Einstein 分布)} \end{cases} \quad (30.8)$$

が導かれる (α, β は未定乗数，導出は下記)． N_i/G_i は胞 i に含まれる各量子状態 r を占める平均粒子数であり，それを n_r と書くと

$$n_r = \frac{1}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_r} \pm 1}.$$

ここに ε_r は量子状態 r のエネルギーであり，またこれ以降，F-D 粒子に対しては複号の上側を，B-E 粒子に対しては複号の下側をとるものと約束する．

実は量子力学によれば，単位時間当たりの遷移回数は

$$(\text{衝突 } r, s \rightarrow r', s' \text{ の回数}) = An_r(1 \mp n_{r'}) \times n_s(1 \mp n_{s'}), \quad (49)$$

$$(\text{衝突 } r', s' \rightarrow r, s \text{ の回数}) = An_{r'}(1 \mp n_r) \times n_{s'}(1 \mp n_s) \quad (50)$$

で与えられる．ここに順と逆の衝突の係数 A は共通である (微視的な可逆性)．F-D 粒子に対しては $n_{r'} = 1$ とおくと遷移率 (49) はゼロになり，排他律が満たされているのが見て取れる．平衡条件 $\delta S = 0$ から，遷移率 (49), (50) が等しいこと

$$n_r(1 \mp n_{r'}) \times n_s(1 \mp n_{s'}) = n_{r'}(1 \mp n_r) \times n_{s'}(1 \mp n_s) \quad (30.13)$$

(詳細なつり合いの原理) を証明できる (証明は下記)．各 $n_r \gg 1$ のときには，これは M-B 統計での詳細なつり合いの原理

$$n_r n_s = n_{r'} n_{s'} \quad (30.14)$$

に帰着する．

F-D, B-E 粒子系の熱力学的な量

F-D 系，B-E 系のエントロピー $S = k \ln W$ が熱力学的関係

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V, \quad \mu = \frac{G}{N} = \frac{E - TS + pV}{N}, \quad p = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S$$

を満たすことを要求すると，未定乗数は

$$\beta = \frac{1}{kT}, \quad \alpha = -\frac{\mu}{kT} (= -\mu\beta) \quad (51)$$

と定まる (導出は下記) [考え方，結論ともに M-B 系の場合 (§ 19) と同じ]．そこで粒子数分布 (30.8) を改めて書くと

$$n_r = \frac{1}{e^{(\varepsilon_r - \mu)/kT} \pm 1}.$$

M-B 統計の限界

F-D, B-E 分布 $n_r = \frac{1}{e^{(\varepsilon_r - \mu)/kT} \pm 1}$ を M-B 分布 $n_r = e^{-\alpha - \beta\varepsilon_r}$ (いずれも $\beta = 1/kT, \alpha = -\beta\mu$) に置き換えられる条件

$$e^\alpha \gg 1$$

は,

$$\text{[M-B 粒子系に対する] 式 (20.3): } e^\alpha = \frac{\sum_i G_i e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum_i G_i e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i}} = \frac{\sum_i G_i e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum_i N_i} = \frac{Z}{N},$$

$$\text{自由な [M-B] 粒子に対する分配関数 (21.1): } Z = V \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2}$$

より

$$(e^\alpha =) \frac{1}{N/V} \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \gg 1 \quad (30.32)$$

と表される [本稿次節で解釈].

§ 30, 式の導出など

■F-D 分布, B-E 分布 (30.8) の導出 場合の数 (47) は Stirling の公式を用いると,

$$\ln W = \sum_i \{ \pm G_i \ln G_i \mp (G_i \mp N_i) \ln (G_i \mp N_i) - N_i \ln N_i \} \quad (30.5)$$

となる. N_i の変分に伴う変化量は,

$$\delta \ln W = \sum_i \{ \ln (G_i \mp N_i) - \ln N_i \} \delta N_i \quad (30.6)$$

と表される. 拘束条件 (48) の下での平衡条件は, 未定乗数法により

$$0 = \delta(S + \alpha' N + \beta' E) = \sum_i [k \{ \ln (G_i \mp N_i) - \ln N_i \} + \alpha' + \beta' \varepsilon_i] \delta N_i,$$

$$\therefore \frac{N_i}{G_i} = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} \pm 1} : (30.8) \quad (-\alpha'/k \rightarrow \alpha, -\beta'/k \rightarrow \beta \text{ と改めた})$$

を与える.

■詳細なつり合いの原理 (30.13) の導出 胞 j, k の粒子を 1 つずつとって, それぞれ胞 j', k' に移す変分

$$\delta N_j = \delta N_k = -1, \quad \delta N_{j'} = \delta N_{k'} = 1, \quad \text{他の } \delta N_i = 0$$

を考えると, 粒子数が一定の条件は明らかに満たされており, 平衡条件「(上式 (30.6)) = 0」は

$$\frac{N_j}{G_j \mp N_j} \frac{N_k}{G_k \mp N_k} = \frac{N_{j'}}{G_{j'} \mp N_{j'}} \frac{N_{k'}}{G_{k'} \mp N_{k'}}$$

を与える. ただしエネルギーが一定の条件 $\sum_i \varepsilon_i \delta N_i = 0$ から,

$$\varepsilon_j + \varepsilon_k = \varepsilon_{j'} + \varepsilon_{k'}$$

が課せられる (これを満たす胞 j, k, j', k' を選ばなければならない). $N_i/G_i \rightarrow n_r$, etc. と書き換えると, 上式は

$$\frac{n_r}{1 \mp n_r} \frac{n_s}{1 \mp n_s} = \frac{n_{r'}}{1 \mp n_{r'}} \frac{n_{s'}}{1 \mp n_{s'}}$$

となる. 分母を払って式 (30.13) を得る.

■未定乗数の式 (51) の導出 エントロピー S は式 (30.5) より

$$\frac{S}{k} = \mp \sum_r (1 \mp n_r) \ln(1 \mp n_r) - \sum_r n_r \ln n_r \quad (30.20)$$

で与えられる [本稿次節で補足].

参考 低密度の極限 $n_r \ll 1$ で $\ln(1 \mp n_r) \simeq \mp n_r$ より, 上式 (30.20) の第 1 項は

$$\mp \sum_r (1 \mp n_r) \ln(1 \mp n_r) \simeq \sum_r n_r = N$$

と近似されるので,

$$\frac{S}{k} = N - \sum_r n_r \ln n_r \quad (30.21)$$

となる. これは補正した M-B 統計のエントロピーに一致している [本稿次節で確認].

F-D, B-E 分布 (30.8): $1 \mp n_r = n_r e^{\alpha + \beta \varepsilon_r}$ を式 (30.20) の $\ln(1 \mp n_r)$ に代入すると,

$$\frac{S}{k} = \alpha N + \beta E + \Phi, \quad (30.22)$$

$$\Phi = \pm \sum_r \ln(1 \pm e^{-\alpha - \beta \varepsilon_r}) \quad (30.23)$$

を得る [本稿次節で補足]. また拘束条件 (48) は

$$N = -\frac{\partial \Phi}{\partial \alpha}, \quad E = -\frac{\partial \Phi}{\partial \beta} \quad (30.24)$$

と書ける. この下では

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V = k\beta \quad (30.25)$$

として良く [本稿次節で補足], これを熱力学的関係式 $\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V = \frac{1}{T}$ と比較して

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

を得る. さらに圧力は

$$p = -\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \Phi}{\partial V} \quad (30.26)$$

で与えられる [本稿次節で補足]. ここで

$$\Phi = \pm \sum_r \ln(1 \pm e^{-\alpha - \beta \varepsilon_r}) = \pm \int \frac{d^3 p V}{h^3} \ln(1 \pm e^{-\alpha - \beta \varepsilon_r}) \quad (52)$$

より

$$\Phi \propto V, \quad \therefore \Phi = V \frac{\partial \Phi}{\partial V}$$

なので,

$$pV = \frac{1}{\beta} \Phi.$$

これを式 (30.22) に代入すると

$$\mu N = G = E - TS + pV = -NkT\alpha, \quad \therefore \alpha = -\frac{\mu}{kT} (= -\mu\beta)$$

を得る.

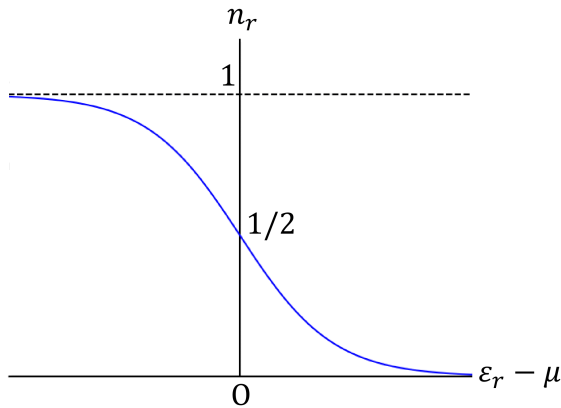


図 45 F-D 分布

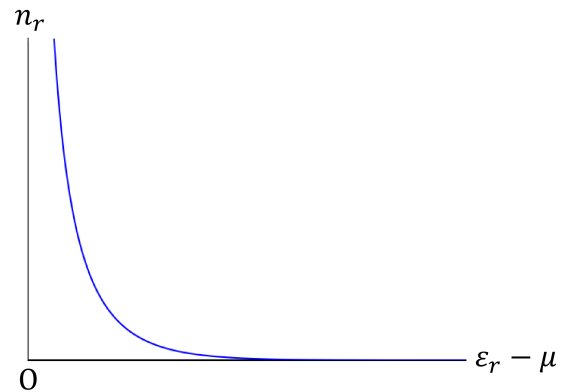


図 46 B-E 分布

§ 30 について

■F-D 分布・B-E 分布 (30.8) について 微視状態 r の占有数 (30.8):

$$n_r = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_r - \mu)} \pm 1}$$

とエネルギー ε_r の関係は図 45, 図 46 のようである. 図 45 の低温の極限 $\beta \rightarrow \infty$ で F-D 分布は階段関数になり, 粒子はエネルギー $\varepsilon_r < \mu$ の状態のみをとる. 定義域 $n_r \geq 0$ より, B-E 分布 (図 46) が意味を成すエネルギー範囲は $\varepsilon_r - \mu > 0$ である. (教科書 p.151 には「気体粒子の量子状態 r のエネルギー ε_r はすべて正」とある.)

F-D 分布の値域

$$n_r = \frac{1}{e^{\alpha + \beta\varepsilon_r} + 1} \leq 1$$

は排他律 $n_r = 0, 1$ と整合している. (このことは式 (30.8) のどちらの複号を選べば良いかを思い出すのに役立つ.)

■F-D 分布と B-E 分布の導出について § 30 ではエネルギーと粒子数が一定の系 (ミクロ・カノニカル集合) のエントロピーが, Boltzmann の関係式で与えられることを考え, エントロピーが最大となる条件から B-E 分布と F-D 分布を導いた. ところでミクロ・カノニカル集合に対する Boltzmann の原理 (と等重率の仮定) は,

- (T, V, N) が一定の系に対するカノニカル分布
- (T, V, μ) が一定の系に対するグランド・カノニカル分布

と等価である (§ 36 のノートの図 62 を参照). そして § 37 ではグランド・カノニカル分布から改めて, 自由粒子系に対する B-E 分布と F-D 分布を導くことになる (§ 37 のノートにおける図 63 を参照).

■式 (30.19) の導出

$$\frac{\nu_{s'}}{\nu_s} = e^{-\beta(\varepsilon_{s'} - \varepsilon_s)} = e^{-\beta(\varepsilon_{r'} - \varepsilon_r)}$$

(p.148, 1.9 の条件 $\varepsilon_r + \varepsilon_s = \varepsilon_{r'} + \varepsilon_{s'}$ を考慮した) を式 (30.18): $n_r(1 \mp n_{r'})\nu_s = n_{r'}(1 \mp n_r)\nu_{s'}$ に代入し,

$$\frac{n_r}{1 \mp n_r} e^{\beta \varepsilon_r} = \frac{n_{r'}}{1 \mp n_{r'}} e^{\beta \varepsilon_{r'}}.$$

これは準位に依らない定数であり, F-D 系では $n_r, n_{r'} < 1$ が期待されるから, 上式を $e^\alpha (> 0)$ とおけば良い.

■ エントロピーの表式 (30.20) の確認

$$\begin{aligned} \frac{S}{k} = \ln W &= \sum_i \{ \pm G_i \ln G_i \mp (G_i \mp N_i) \ln(G_i \mp N_i) - N_i \ln N_i \} : (30.5) \\ &= \sum_i G_i \left[\pm \ln G_i \mp \left(1 \mp \frac{N_i}{G_i}\right) \left\{ \ln G_i + \ln \left(1 \mp \frac{N_i}{G_i}\right) \right\} - \frac{N_i}{G_i} \left(\ln \frac{N_i}{G_i} \pm \ln G_i \right) \right] \\ &= \sum_r \{ \mp (1 \mp n_r) \ln(1 \mp n_r) - n_r \ln n_r \} : (30.20). \end{aligned}$$

■ 式 (30.21) が「補正した M-B 統計のエントロピーと一致する」(p.150, 1.8) ことについて 同種粒子の補正 $W_D \rightarrow W_D/N!$ により,

$$\text{式 (19.6)} : \ln W_D = N \ln N - \sum_i N_i \ln \frac{N_i}{G_i} \rightarrow N - \sum_i G_i \left(\frac{N_i}{G_i} \ln \frac{N_i}{G_i} \right) = N - \sum_r n_r \ln n_r$$

となることによる.

■ 低密度極限 $n_r \ll 1$ で M-B 統計の結果に帰着すること (式 (30.14), 式 (30.21)) について M-B 分布の適用条件 (30.32) から理解できる (その解釈を併せて参照).

■ Φ の式 (30.23) について $\Phi = \mp \sum_r (\ln n_r + \alpha + \beta \varepsilon_r)$ に $n_r = 1/(e^{\alpha + \beta \varepsilon_r} \pm 1)$ を代入して得る.

■ 式 (30.25) について 教科書の式 (30.25) の上 2 行では, 拘束条件 (30.24) より

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V = k \left(N \frac{\partial \alpha}{\partial E} + \beta + E \frac{\partial \beta}{\partial E} + \frac{\partial \Phi}{\partial \alpha} \frac{\partial \alpha}{\partial E} + \frac{\partial \Phi}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial E} \right)_V = k\beta$$

となることを述べている.

■ 圧力 (30.26) について $\Phi = \Phi(\alpha, \beta, V)$ と見て (Φ の式 (52) も参照),

$$0 = dS = N d\alpha + \beta dE + E d\beta + \frac{\partial \Phi}{\partial \alpha} d\alpha + \frac{\partial \Phi}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial \Phi}{\partial V} dV, \quad \therefore - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \Phi}{\partial V} : (30.26)$$

としなければならない (拘束条件 (30.24) を用いた).

■ M-B 分布の適用条件 (30.32) について これは直観的な意味付け・解釈が可能である. まず式 (30.32) における因子

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k T}}$$

は熱的 de Broglie 波長と呼ばれる. これは (つまらない数係数 π の違いを除けば), 熱エネルギー kT を持つ粒子の de Broglie 波長となっている [4, p.141].

$$\frac{(h/\lambda)^2}{2m} = kT \rightarrow \lambda = \frac{h}{\sqrt{2m k T}}.$$

個々の粒子は λ^3 程度の拡がり (位置の不確定性) を持ち、これらの領域が重なると粒子を区別することが困難となる。ところが古典的な M-B 統計を適用できるためには、個々の粒子を互いに区別できる必要があるので、体積 λ^3 の中の粒子数は 1 に比べて非常に小さくしなければならない。式 (30.32) はそのような条件

$$\frac{N}{V} \lambda^3 \ll 1$$

となっている。

§ 31. 光子気体

熱輻射と光子

粒子のエネルギー ε と運動量 p の一般的関係

$$\varepsilon = \sqrt{m^2 c^4 + p^2 c^2} = \begin{cases} cp & (\text{光子 } (m=0) \text{ に対して}) \\ mc^2 + \frac{p^2}{2m} + \dots & (\text{非相対論的極限 } \frac{p}{mc} \ll 1) \end{cases}$$

熱学で問題になる温度域では普通、熱エネルギーは粒子の静止エネルギー mc^2 に比べて非常に低く、粒子の生成・消滅は起こらない。しかし光子は質量がゼロのため、光子数は不定となる。

空洞のなかの光子気体

温度 T で平衡状態にある、金属壁で囲われた体積 V の空洞中の光子気体を考える。B-E 分布に基づき、振動数が ν から $\nu + d\nu$ の範囲に含まれる光子の全エネルギーは

$$\begin{aligned} E_\nu d\nu &= h\nu \times \underbrace{\frac{8\pi V}{c^3} \nu^2 d\nu}_{\text{d}\nu\text{内の状態数}} \times \underbrace{\frac{1}{e^{\beta h\nu} - 1}}_{\text{各状態の平均光子数}} \\ &= \frac{8\pi V}{c^3} \frac{h\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1} d\nu : \text{Planck の輻射公式} \end{aligned} \quad (31.6)$$

と計算される (導出は下記)。

$E_\nu \sim x^3/(e^x - 1)$ の最大値を与える $x \equiv h\nu/kT$ と振動数 ν の値をそれぞれ x^*, ν_{\max} とすると、

$$\nu_{\max} = \frac{kT}{h} x^*$$

は温度 T に比例して増大する (図 47 参照)^{*19}。ここから金属は温度が高くなると、

赤 \rightarrow 白

と色が変わること (p.152) が理解される。

- 光の全エネルギー

$$E = \int_0^\infty E_\nu d\nu = 8\pi V \frac{(kT)^4}{(hc)^3} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \quad (31.8)$$

$$= \frac{8\pi^5}{15} \frac{(kT)^4}{(hc)^3} V. \quad (31.9)$$

[式 (31.8) の積分の評価は本稿次節を参照。]

^{*19} [$f(x) = x^3/(e^x - 1)$ とおくと $f'(x) = x^2\{(3-x)e^x - 3\}/(e^x - 1)^2$ であり、 $f'(x) = 0$ となる x の値は] およそ $x^* = 2.822$ である。

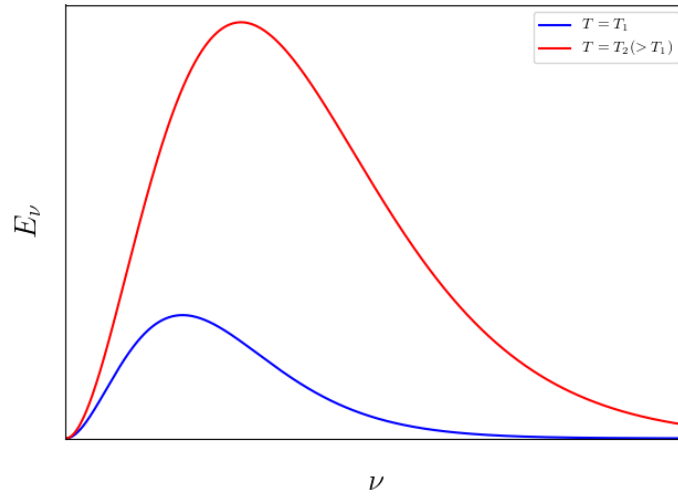


図 47 Planck の法則

– エネルギー密度 E/V は T^4 に比例する (**Stefan-Boltzmann の法則**).

- 比熱

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = 4 \frac{E}{T}.$$

- エントロピー

$$S = \int_0^T \frac{C_V}{T} dT = \frac{4}{3} \frac{E}{T}.$$

- (Helmholtz の) 自由エネルギー

$$F = E - TS = -\frac{1}{3}E. \quad (31.12)$$

- 圧力 [光子ガスの状態方程式]

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{3} \frac{E}{V}.$$

[第 2 の等号では上式 (31.12) を代入し, 式 (31.9): $E \propto V$ を用いる.]

- Gibbs の自由エネルギー

$$G = F + pV = 0. \quad (\mu = 0 \text{ (式 (31.6) の導出を参照) と整合})$$

あらかじめ E が V に比例すること, および問題 III.4 のように状態方程式 $p = E/3V$ が分かっている場合, Stefan-Boltzmann の法則 $E/V \propto T^4$ は次のように導ける. すなわち熱力学的関係式 (5.15):

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \quad (53)$$

は $p = E/3V$ のとき,

$$T \frac{dp}{dT} = 4p \quad (31.14)$$

を与える [本稿次節で補足]. これを [変数分離して] 積分すると $p = \text{const} \cdot T^4$ となるので, $E/V = 3p \propto T^4$ が見出される. [問題 III.4 と本節の議論は図 48 のようにまとめられる.]

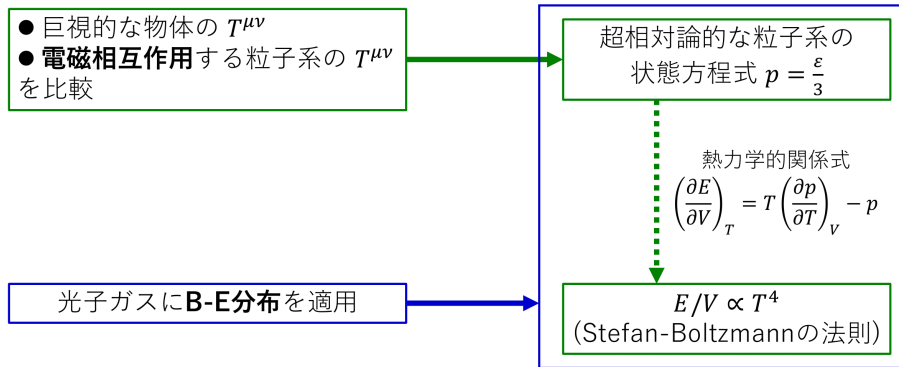


図 48 光子ガスの状態方程式と Stefan-Boltzmann の法則をめぐって

黒体輻射

振動数の区間 $d\nu$ に含まれる光子のみを考えると、空洞の壁の単位面積に単位時間に投射する光子の全エネルギーは

$$\frac{1}{4} \frac{c}{V} E_\nu d\nu \quad (31.15)$$

と表される (導出は下記)。ここで単位時間に、区間 $d\nu$ の光子について、

$$\begin{aligned} (\text{壁の単位面積に吸収されるエネルギー}) &= a_\nu \times \frac{1}{4} \frac{c}{V} E_\nu d\nu, \\ (\text{壁の単位面積から放出されるエネルギー}) &= e_\nu \times d\nu \end{aligned}$$

と書いて吸収率 a_ν と輻射能 e_ν を定義すると、平衡状態ではつり合い

$$a_\nu \times \frac{1}{4} \frac{c}{V} E_\nu d\nu = e_\nu \times d\nu, \quad \therefore \frac{e_\nu}{a_\nu} = \frac{c}{4} \frac{E_\nu}{V}$$

が成り立つ。右辺 $\frac{c}{4} \frac{E_\nu}{V}$ は、したがって左辺の比 e_ν/a_ν は、Planck の輻射分布に比例し、壁の詳細に依らず温度だけで決まる (**Kirchhoff の法則**) [$E_\nu \propto V$ より体積 V に依らない]。

さて、全ての波長域の光を完全に吸収する物体 (黒体) を考えると $a_\nu = 1$ なので、黒体からの輻射スペクトルは $e_\nu \sim E_\nu$ となり [本稿次節で補足]、Planck の輻射分布に従うことになる。[黒体は当たった光を全て吸収するけれど ($a_\nu = 0$)、ゼロでない光を放射する ($e_\nu \neq 0$).] このため空洞に小さな孔をあけたときに出てくる、Planck 分布に従う光を黒体輻射と呼ぶ。

参考 黒体の単位面積から単位時間に放出される輻射エネルギーは

$$\begin{aligned} \int_0^\infty e_\nu d\nu &= \frac{1}{4} \frac{c}{V} \int_0^\infty E_\nu d\nu = \frac{1}{4} \frac{c}{V} E = \sigma T^4 \\ \sigma &\equiv \frac{2\pi^5 k^4}{15h^3 c^2} \quad \left(\because \text{式 (31.9)} : E = \frac{8\pi^5 (kT)^4}{15 (hc)^3} V \right) \end{aligned}$$

と表される (問題 VII.1 の式)。

上式における Stefan 定数の値は $\sigma = 5.66 \times 10^{-5} \text{erg/s} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{K}^4$ である。また地球-太陽間の距離は $R = 215R_\odot$ である (R_\odot は太陽の半径)。さらに地上における日光のエネルギー流束の実測値は

$f = 1.40 \times 10^6 \text{erg/s} \cdot \text{cm}^2$ である。太陽表面を黒体と仮定し、ここから太陽の表面温度 T_{\odot} を見積もると

$$f = \sigma T_{\odot}^4 \left(\frac{R_{\odot}}{R} \right)^2,$$

$$\therefore T_{\odot} = \left[\frac{f}{\sigma} \left(\frac{R}{R_{\odot}} \right)^2 \right]^{1/4} = 5.81 \times 10^3 \text{K}.$$

(問題 VII.1 の小問 (1))

§ 31, 式の導出など

■ Planck の輻射公式 (31.6) の導出 光子では § 30 における拘束条件 $\sum_i N_i = N$ が課されないため、関係する未定乗数 α はゼロである [本稿次節で補足]。よって B-E 分布は

$$\frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (31.5)$$

と書ける。

次に振動数の幅 $d\nu$ に含まれる量子状態の数を考える。振動数 ν の光子は運動量 $p = h\nu/c$ を持つので、対応する運動量の幅を $dp = h d\nu/c$ と書くと、求める状態数は

$$2 \times \frac{V \cdot 4\pi p^2 dp}{h^3} = \frac{8\pi V}{c^3} \nu^2 d\nu \quad (31.4)$$

となる。左辺の因子 2 は光子の偏りの自由度に由来する [本稿次節で補足]。

以上より Planck の輻射公式 (31.6) を得る。

■ 壁に投射する光子のエネルギー (31.15) の導出 問題 II.1 で見たように、速度 v が全粒子に共通で等方的な速度分布を持つ N 粒子の気体 (体積 V) について、単位時間に単位体積の壁に衝突する粒子数は

$$\frac{1}{4} \frac{N}{V} v$$

と表される。光子気体を想定して $v = c$ とおき、粒子数 N を振動数の区間 $d\nu$ に含まれる光子数 $N_{\nu} d\nu$ に置き換えると、投射する光子数は

$$\frac{1}{4} \frac{c}{V} N_{\nu} d\nu.$$

これに $h\nu$ を掛ければ、投射するエネルギー (31.15):

$$\frac{1}{4} \frac{c}{V} E_{\nu} d\nu.$$

が得られる ($h\nu \cdot N_{\nu} = E_{\nu}$ を考慮した)。

§ 31 について

■ 光子に対して $\alpha = 0 (\mu = 0)$ であることについて 直観的には、光子は静止エネルギーがゼロなので、 $\varepsilon = 0$ の光子を生成するのにエネルギーを要さない。これは (粒子の生成エネルギーを μdN と書いて化学エネルギー μ を定義したことを思い出すと)、光子では $\mu = 0$ であることを意味する [4, p.325]。あるいは与えられ

た (T, V) に対して平衡条件 (自由エネルギーが最小となる条件) は $\partial F / \partial N = \mu = 0$ [18, § 63]. このとき B-E 分布の定義域は $\varepsilon > \mu = 0$ となる.

このことはまた, カノニカル分布に立ち戻って厳密に確かめることもできる. 固有振動数 ω_j (周期境界条件を課した箱の中で許容される振動数を考えれば良い) を持つ光子数を n_j と書くと, 状態 $\{n_j\}$ の出現確率は

$$w(\{n_j\}) = \frac{1}{Z} \exp \left(-\beta \sum_{j=1}^{\infty} n_j \hbar \omega_j \right) = \frac{1}{Z} \prod_{j=1}^{\infty} e^{-\beta n_j \hbar \omega_j}$$

で与えられる. ここに分配関数 Z は

$$Z = \sum_{\{n_j\}} \prod_{j=1}^{\infty} e^{-\beta n_j \hbar \omega_j} = \prod_{j=1}^{\infty} Z_j, \quad Z_j \equiv \sum_{n_j=0}^{\infty} e^{-\beta n_j \hbar \omega_j} = \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_j}}$$

と表される. すると固有振動数 ω_i (エネルギー $\hbar \omega_i$) を持つ平均光子数は

$$\begin{aligned} \langle n_i \rangle &= \sum_{\{n_i\}} n_i w(\{n_i\}) \\ &= \frac{1}{Z} \sum_{\{n_i\}} n_i \prod_{i=1}^{\infty} e^{-\beta n_i \hbar \omega_i} \\ &= \left(\sum_{n_i=0}^{\infty} n_i e^{-\beta n_i \hbar \omega_i} \right) \prod_{j(\neq i)} Z_j / \prod_{j=1}^{\infty} Z_j \quad \left(\because Z_j = \sum_{n_j=0}^{\infty} e^{-\beta n_j \hbar \omega_j} \right) \\ &= \frac{1}{Z_i} \sum_{n_i=0}^{\infty} n_i e^{-\beta n_i \hbar \omega_i} \\ &= - \frac{1}{\hbar \omega_i Z_i} \frac{\partial Z_i}{\partial \beta} \quad \left(\because Z_i = \sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-\beta n_i \hbar \omega_i} \right) \\ &= \frac{1}{\hbar \omega_i} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega_i}) \\ &= \frac{e^{-\beta \hbar \omega_i}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_i}} \\ &= \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_i} - 1} \end{aligned}$$

と計算される. 最右辺は $\mu = 0$ の B-E 分布に他ならない.

■因子 2 について § 37 のノートで指摘したように, 縮退したエネルギー準位を異なる準位と見なせば, 「状態」と「準位」は 1 対 1 に対応する. ここでは同じエネルギーの値 $h\nu$ に 2 つの偏光状態が縮退しており, いずれの状態の占有数も B-E 分布

$$\frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

で与えられる. よって合計の光子数を得るには, 単にこれに 2 を掛ければ良い.

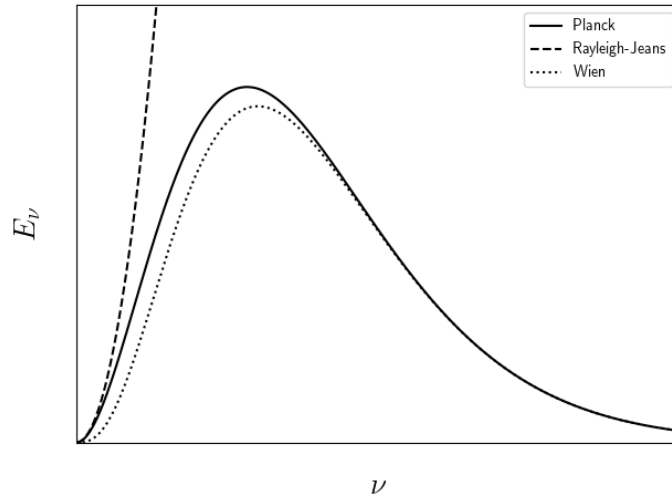


図 49 Planck の法則, Rayleigh-Jeans の法則, Wien の法則

■強度分布 (31.6) の極限 [4, pp.329–330]

$$E_\nu = \frac{8\pi V}{c^3} \frac{h\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1} : \text{Planck の輻射公式 (31.6)}$$

$$\rightarrow \begin{cases} \frac{8\pi V}{c^3} kT\nu^2 & \left(\frac{h\nu}{kT} \ll 1, \text{Rayleigh-Jeans (レ-リー・ジーンズ) の法則} \right) \\ \frac{8\pi V}{c^3} h\nu^3 e^{-h\nu/kT} & \left(\frac{h\nu}{kT} \gg 1, \text{Wien (ウィーン) の法則} \right) \end{cases}$$

以上, 図 49 を参照. Rayleigh-Jeans の法則は $h \rightarrow 0$ の古典的極限でエネルギースペクトルが連続的となる場合に対応し, Wien の法則は B-E 分布の代わりに古典的な M-B 分布を考えた場合に対応している.

■式 (31.8) の「積分は $\pi^4/15$ になることがわかっている」(p.155, l.2) について まず式 (31.8) の積分

$$I \equiv \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

を正確に評価せずとも, これが無次元の有限な値を与えること (したがって主要な結論 $E \propto V, T^4$) は十分納得できる. 実際, 積分 I が発散しないことは次のように理解できる. 適当にとった有限の下限 $x_0 (> 0)$ からの積分が有限であることを示せば十分であり,

$$\frac{x^3}{e^x - 1} = \frac{x^3}{x + (x^2/2!) + \dots} \leq \frac{x^3}{x^5/5!} = \frac{5!}{x^2}$$

より

$$(0 \leq) \int_{x_0}^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \leq 5! \left[-\frac{1}{x} \right]_{x_0}^\infty = \frac{5!}{x_0}.$$

次に積分 I の値を正確に求めよう. ゼータ関数は

$$\zeta(s) = \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^s}, \quad \Re(s) > 1$$

で定義される。ガンマ関数の定義式 $\Gamma(s) = \int_0^\infty dt e^{-t} t^{s-1}$ において $t \rightarrow nt$ と置いて得られる式を用いて、
公式

$$\Gamma(s)\zeta(s) = \int_0^\infty dt \frac{t^{s-1}}{e^t - 1}, \quad \Re(s) > 1 \quad (54)$$

が証明される [12, p.269] :

$$\begin{aligned} \int_0^\infty dt \frac{t^{s-1}}{e^t - 1} &= \int_0^\infty dt e^{-t} t^{s-1} \frac{1}{1 - e^{-t}} \\ &= \int_0^\infty dt e^{-t} t^{s-1} (1 + e^{-t} + e^{-2t} + \dots) \\ &= \int_0^\infty dt t^{s-1} \sum_{n=1}^\infty e^{-nt} \\ &= \sum_{n=1}^\infty \int_0^\infty dt' \left(\frac{t'}{n}\right)^{s-1} e^{-t'} \quad (nt = t') \\ &= \left(\int_0^\infty dt' e^{-t'} t'^{s-1}\right) \left(\sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^s}\right) \\ &= \Gamma(s)\zeta(s). \end{aligned}$$

上の公式 (54) より求める積分は

$$I = \zeta(4)\Gamma(4)$$

であり、よく知られているようにガンマ関数は $\Gamma(4) = 3! = 6$ だから、問題は $\zeta(4)$ を求めることに帰着する。

Fourier 展開の知識を経由して $\zeta(4)$ を求めよう。 $-\pi \leq x \leq \pi$ において定義された関数 $f(x)$ の Fourier 展開を一般に

$$f(x) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^\infty (a_n \cos nx + b_n \sin nx)$$

と書くと、特に $f(x) = x^2$ は

$$x^2 = \frac{\pi^2}{3} + 4 \sum_{n=1}^\infty \frac{(-1)^n}{n^2} \cos nx \quad (-\pi \leq x \leq \pi)$$

と Fourier 展開されるので、Fourier 係数は

$$a_0 = \frac{2\pi^2}{3}, \quad a_n = 4 \frac{(-1)^n}{n^2}, \quad b_n = 0 \quad (n = 1, 2, \dots)$$

と同定される [2, p.205]. これに Parseval (パーセバル) の等式 [2, p.203]

$$\frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \{f(x)\}^2 dx = \frac{a_0^2}{2} + \sum_{n=1}^\infty (a_n^2 + b_n^2)$$

を適用すると、

$$\zeta(4) \equiv \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^4} = \frac{\pi^4}{90}$$

を得る。結局

$$I = \frac{\pi^4}{90} \times 6 = \frac{\pi^4}{15}.$$

■式 (31.14) の導出 $E = 3pV, E \propto V$ のとき式 (53): $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$ の左辺について

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 3p$$

である。また $E \propto V$ より $p = E/3V$ は V に依らないので、右辺において

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{dp}{dT}$$

だから、式 (31.14): $T \frac{dp}{dT} = 4p$ を得る。

■「この黒い物体の出す輻射は、……ちょうど Planck の輻射公式にしたがう」(p.157, l.10-12) について

$$e_\nu d\nu = a_\nu \times \frac{c}{4V} E_\nu d\nu$$

において $a_\nu = 1$ とおくと、はじめて e_ν, E_ν の ν 依存性が同じになることを述べている。

§ 32. フォノン気体

固体の格子振動のモデル

- Einstein モデル (原子が 3 方向に等しい単一の振動数で振動)
 - 低温の格子比熱 $\sim e^{-h\nu/kT}$ (§ 21, 実情と合わない)
- Debye モデル (基準振動を考慮)
 - 低温の格子比熱 $\sim T^3$ (実情と合う)

フォノン

教科書を大幅に補足・アレンジしてまとめる。

弾性体の理論によると、固体中の微小要素の平衡位置からの変位 $\mathbf{D} = (\xi_1, \xi_2, \xi_3)$ は波動方程式

$$\frac{\partial^2 \xi_i}{\partial t^2} = v^2 \Delta \xi_i, \quad v = \begin{cases} v_l & (\text{縦波に対して}) \\ v_t & (\text{横波に対して}) \end{cases}$$

に従い、伝播速度はふつう $v_l > v_t$ である (付録 I 参照)。波動方程式より、弾性波 $\xi_i \sim e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{x} - \omega t)}$ は分散関係

$$\omega = v|\mathbf{k}|$$

を満たす。

ここで固体の格子振動 (弾性波, 音波) を量子化して得られる粒子——フォノン——を考える。分散関係 $\omega = v|\mathbf{k}|$ は速度 v が光速 c と異なる点を除けば、質量ゼロの粒子の分散関係と同じである。また光子と同様、フォノンはスピン 1 であり [4, p.335], それ故ボゾンである。そこで場を

$$\mathbf{D}(\mathbf{x}, t) \sim \sum_{\alpha, \mathbf{k}} \left[a_\alpha(\mathbf{k}) \mathbf{e}_\alpha(\mathbf{k}) e^{i\{\mathbf{k}\cdot\mathbf{x} - \omega_\alpha(\mathbf{k})t\}} + a_\alpha^\dagger(\mathbf{k}) \mathbf{e}_\alpha^*(\mathbf{k}) e^{-i\{\mathbf{k}\cdot\mathbf{x} - \omega_\alpha(\mathbf{k})t\}} \right]$$

と Fourier 展開し (ここに α は基準振動の指標, $\mathbf{e}_\alpha(\mathbf{k})$ は偏極ベクトル), ボゾン系に対する正準量子化の手続きを施すと, 展開係数 $a_\alpha^\dagger(\mathbf{k}), a_\alpha(\mathbf{k})$ はそれぞれモード (α, \mathbf{k}) のフォノンの生成・消滅演算子になると考えられる。

note 変位場の方程式に質量項を与えて Klein-Gordon 方程式と同じ形にするために、各原子を平衡位置にピン止めする、変位の 2 乗に比例するポテンシャルを導入することもできる [19, 第 1 章]. また連続体近似を施す前の連成振動子のモデルにおいて正準交換関係を課して得られる量子もフォノンと呼ぶ [20, pp.20–28]. 結局、ピン止めや連続体近似の有無は本質的でない.

各モード (α, \mathbf{k}) の占有数を

$$n_\alpha(\mathbf{k}) = 0, 1, 2, \dots$$

と書くと、弾性振動の全エネルギーは

$$E = \sum_{\alpha, \mathbf{k}} \hbar \omega_\alpha(\mathbf{k}) \left(n_\alpha(\mathbf{k}) + \frac{1}{2} \right)$$

となる [18, § 72]. ここで $(\alpha, \mathbf{k}) \rightarrow i$ とまとめた指標を導入すると、教科書の式 (32.1):

$$E = \sum_i \hbar \nu_i \left(n_i + \frac{1}{2} \right) = E_0 + \sum_i n_i \hbar \nu_i, \quad E_0 \equiv \frac{1}{2} \sum_i \hbar \nu_i : \text{零点エネルギー}$$

が得られる ($\hbar \omega_i = \hbar \nu_i$). よってモード i のフォノンはエネルギー $\varepsilon_i = \hbar \nu_i$ を持つものと解釈できる. フォノンの運動量もまた、通常の関係 $p = \hbar k = \hbar \nu / v$ で定義しておく (モード i に応じて $v = v_l, v_t$ のいずれかを選べば良いと考えられる)*20.

最後にフォノンの数は不定なので、光子と同様に化学ポテンシャルは $\mu = 0$ である.

Debye モデル

以上の状況設定 (**Debye モデル**) の下で、固体の比熱を計算しよう. 大まかな流れは光子気体の場合と同じである. [固体の原子数を $N = N_A$ 個 (1 モル) とする.]

振動数区間 $d\nu$ に含まれる状態数は、式 (31.4) と同様

$$\begin{aligned} \text{縦波} \quad g_l(\nu) d\nu &= 1 \times \frac{4\pi V}{v_l^3} \nu^2 d\nu, \\ \text{横波} \quad g_t(\nu) d\nu &= 2 \times \frac{4\pi V}{v_t^3} \nu^2 d\nu \end{aligned}$$

と表される (係数 1,2 はそれぞれ、縦波と横波の自由度). ここで

$$\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} = \frac{3}{v^3}$$

の関係によって平均の音速 v を定義すれば、縦波と横波を合わせた状態数密度は

$$g(\nu) = g_l(\nu) + g_t(\nu) = \frac{12\pi V}{v^3} \nu^2$$

とまとめられる.

ところでフォノンでは原子間距離よりも短い波長の波には意味がないため、振動数は最大値 ν_{\max} を持つ ($\nu > \nu_{\max}$ では $g(\nu) = 0$). その値は全状態数が基準振動の総数 $3N$ [本稿次節で補足] に一致することから、

$$\int_0^{\nu_{\max}} g(\nu) d\nu = 3N, \quad \therefore \nu_{\max} = \left(\frac{3N}{4\pi V} \right)^{1/3} v$$

*20 運動量 $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$ における \mathbf{k} を波数空間の単位胞 (ゾーン) に含まれる波数に限定して定義すれば、波数 \mathbf{k} に逆格子ベクトル \mathbf{b} を加える不定性を取り除くことができる [本稿次節を参照] [18, § 71].

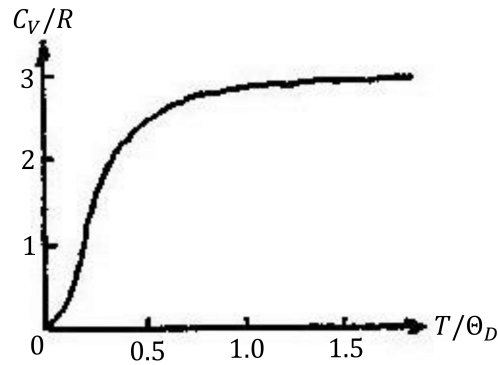


図 50 Debye モデルによる格子比熱の温度変化

と定まる [ここでは波数空間の単位胞 (本稿次節を参照) にわたる積分を, 球状領域 $k < 2\pi\nu_{\max}/v$ での積分に粗く置き換えていることになる.]

零点エネルギー E_0 を除いた固体の全エネルギーは

$$E = \int_0^{\nu_{\max}} h\nu \times g(\nu) d\nu$$

$$= 9RT \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \quad \left(R = Nk, \Theta_D = \frac{h\nu_{\max}}{k} : \text{Debye 温度} \right) \quad (32.9)$$

となる [本稿次節で計算を補足, Θ_D はフォノンの最大エネルギー $h\nu_{\max}$ を温度に換算した値となっている].

- 高温極限 $T \gg \Theta_D$

$$E \rightarrow 9RT \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} x^2 dx = 3RT, \quad \therefore C_V = 3R : \text{Dulong-Petit の法則.}$$

- 低温極限 $T \ll \Theta_D$

$$E \rightarrow 9RT \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{3}{5} \pi^4 RT \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3, \quad (\text{この積分は式 (31.8) と同じ})$$

$$\therefore C_V = \frac{12}{5} \pi^4 R \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3.$$

光子ガスに対する Stefan-Boltzmann の法則と同様, $E/V \propto T^4$ となっている.

★ 比熱と温度の関係は図 50 のようである.

§ 32 について

■ 「結晶格子の $3N$ 個の基準振動」 (p.157, 下から 6 行目) について N 原子の系の自由度は $3N$ であり, これが基準振動の個数となる [9, pp.81-84].

■ はじめに「直線上に N 個の原子」 (p.157, 下から 5,4 行目) を考えていることについて 最終的には箱の中に N 個の原子を考える.

■逆格子ベクトルと波数空間の単位胞 (ゾーン) [18, § 69] 結晶中の原子は規則正しく配列しており, 単位胞の周期的な繰り返しと見なすことができる. 単位胞の縁を成す基本格子ベクトルを $\{\mathbf{a}_i\}$ と書くと, 個々の単位胞の位置は整数の組 $\mathbf{n} = (n_1, n_2, n_3)$ を用いて

$$\mathbf{r}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$$

と指定できる. 一般に単位胞は複数の原子を含んでいる. その各々を番号 s で表す.

ここで単位胞 \mathbf{n} の原子 s の固有振動

$$D_s(\mathbf{n}, t) = e_s(\mathbf{n}) \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_n - \omega t)]$$

を考える. これは定ベクトル \mathbf{b} を適当に選べば, 波数の置き換え

$$\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k} + \mathbf{b}$$

に対して不変である. そのような \mathbf{b} は逆格子ベクトルと呼ばれ, 基本逆格子ベクトル $\{\mathbf{b}_i\}$ と整数 (p_1, p_2, p_3) を用いて

$$\mathbf{b} = p_1 \mathbf{b}_1 + p_2 \mathbf{b}_2 + p_3 \mathbf{b}_3$$

と表される. 実際, これが逆格子ベクトルとなるためには, 置き換え $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k} + \mathbf{b}$ に伴う波の位相の変化

$$\mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_n = (p_j \mathbf{b}_j) \cdot (n_i \mathbf{a}_i) = (n_i p_j)(\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j)$$

(ただし繰り返された添字 i, j について和をとる) が 2π の整数倍となれば良く, そこで規格直交条件

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$$

を課して, 具体的に基本逆格子を

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_2 \cdot (\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1)}, \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_3 \cdot (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)}$$

で定義することができる*21.

逆格子ベクトル \mathbf{b} だけ異なる波数は互いに物理的に等価なので, 基本領域に含まれる波数のみを考えれば充分である. 波数空間において $\{\mathbf{b}_i\}$ を基底とする座標軸 (一般には斜交軸となる) を選ぶと, 基本領域として波数空間の単位胞 (ゾーン)

$$-\frac{1}{2}b_i < k_i \leq \frac{1}{2}b_i$$

を選ぶことができる. (規格直交性 $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$ はこの平行 6 面体が周期の最小単位となることを保証している.)

■式 (32.9) の係数の確認

$$\frac{12\pi V}{v^3} h \left(\frac{kT}{h}\right)^4 = \frac{1}{\nu_{\max}^3} 9N \left(\frac{kT}{h}\right)^4 h = 9NkT \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 = 9RT \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3.$$

*21 例えば $\mathbf{b}_1 \perp \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ より $\mathbf{b}_1 \sim \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3$ であり, 係数は規格化条件 $\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{b}_1 = 2\pi$ から定めれば良い.

§ 33. 電子気体

F-D 分布をエネルギー ε_r の関数と見て

$$f(\varepsilon_r) = \frac{1}{e^{(\varepsilon_r - \mu)/kT} + 1}$$

と書く。 $f(\varepsilon)$ を **F-D** 因子と呼ぶ。これは温度 $T \rightarrow 0$ で階段関数

$$f(\varepsilon) = \begin{cases} 1 & (\varepsilon < \mu_0) \\ 0 & (\varepsilon > \mu_0) \end{cases}$$

となり、F-D 粒子は $T = 0$ での化学ポテンシャル μ_0 より低いエネルギー準位を占めることになる。

参考 μ を **Fermi** 準位と呼ぶ。 [この定義は $T \neq 0$ の場合にも適用される.]

本節ではこれ以降、電子を考える。電子はスピン状態の自由度 (北向き, 南向き) を持つので、エネルギー状態密度は式 (16.2) の 2 倍

$$g(\varepsilon) = 4\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} \quad (33.2)$$

で与えられる。

絶対零度での電子気体

μ_0 は全粒子数が N となる条件から

$$\int_0^{\mu_0} g(\varepsilon) d\varepsilon = N, \quad \therefore \mu_0 = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3N}{8\pi V} \right)^{2/3} \quad (33.4)$$

と定まる。内部エネルギーは

$$E_0 = \int_0^{\mu_0} \varepsilon g(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{3}{5} N \mu_0 \quad (33.5)$$

と求まる。ここで $pV = \frac{2}{3} E$ の関係 [本稿次節で補足] を用いると

$$pV = \frac{2}{5} N \mu_0$$

が得られる。

参考——圧力の概算 金属 Li に対する数密度 $N/V = 4.65 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$ を用いると、圧力は $p \sim 10^5 \text{atm}$ に達することが分かる。

縮退した電子気体

[$T = 0$ の自由 Fermi 気体を縮退した Fermi 気体と呼ぶ [4, p.350].]

$kT \ll \mu_0$ の意味で低温の領域を考える。 [最終的な結論 (33.16), (33.19) は kT/μ_0 による展開となっている.] この下で電子の総数が N である条件

$$\int_0^{\infty} f(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon = N \quad (33.7)$$

から、化学ポテンシャル μ を (温度の関数として) 定めると

$$\mu = \mu_0 \left\{ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^2 + \dots \right\} \quad (33.16)$$

となる (導出は下記). また内部エネルギーは

$$E = \int_0^\infty f(\varepsilon)\varepsilon g(\varepsilon)d\varepsilon = E_0 \left\{ 1 + \frac{5}{12}\pi^2 \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^2 + \dots \right\} \quad (33.19)$$

と計算される (導出は下記). よって 1mol の電子気体に対して比熱 C_V は

$$\frac{C_V}{R} = \frac{\pi^2 kT}{2 \mu_0}$$

となる*22.

金属比熱 室温では $kT/\mu_0 \ll 1$ なので, [本章の序文で問題提起したように] 金属の比熱に電子気体は寄与しない. 他方, 電子比熱は T に比例しており, 低温では格子比熱 ($\sim T^3$ [§ 32]) に比べて目立ってくる. [低温での金属比熱は, 格子比熱と電子比熱の和 $C_V = \alpha T + \gamma T^3$ のように振舞う [4, p.349].]

最後に, エントロピー

$$S = \int_0^T \frac{C_V dT'}{T'} = C_V \propto T$$

は $T = 0$ でゼロになる. これは $T = 0$ で電子が Fermi 準位まできっちりつまった, ただ 1 つの状態をとることからもっともである. [熱力学の第三法則 (§ 28) を参照.]

Richardson 効果 [金属から熱電子が出る]

熱した金属からは電子が飛び出す [これは水の蒸発に比せられる]. 真空管に電圧をかけて, 熱した陰極から蒸発する電子流を完全に引っ張り出したときに得られる電流 (飽和電流) を求めよう. 図 51 のように金属内電子の化学ポテンシャルを $\mu_s \equiv -U + \mu$ と再定義すると, これは金属の仕事関数 χ と

$$\mu_s = -\chi$$

によって関係付けられる. 他方, 金属の外にある電子の蒸気の化学ポテンシャルは, 理想気体の式 (25.17) を適用して

$$\mu_g = -kT \left\{ \frac{5}{2} \ln T - \ln p + \ln \frac{2(2\pi m)^{3/2} k^{5/2}}{h^3} \right\}$$

と書ける (ただしスピン状態の自由度を考慮し, $\{\dots\}$ 内の第 3 の対数における真数を 2 倍した). 平衡条件 $\mu_s = \mu_g$ [§ 25] より電子の飽和蒸気圧は

$$p = 2 \frac{2(2\pi m)^{3/2} k^{5/2}}{h^3} T^{5/2} e^{-\chi/kT}$$

*22 E_0 の式 (33.5) より

$$C_V = \frac{dE}{dT} = \frac{\pi^2}{2} Nk \frac{kT}{\mu_0}$$

であり, 1mol の気体 $N = N_A$ に対して $Nk = R$ である.

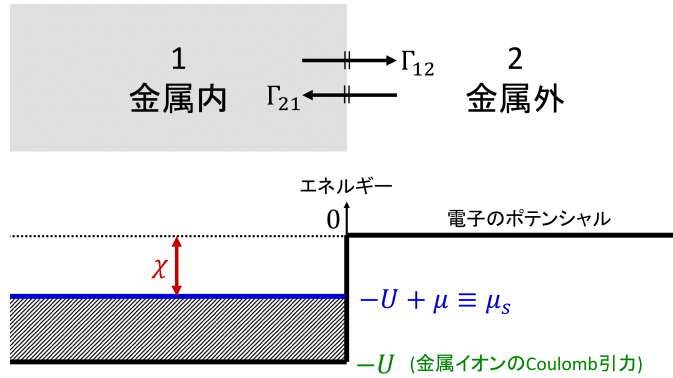


図 51 金属内電子の化学ポテンシャルと仕事関数

と求まる。金属の単位表面積あたりの飽和電流は、蒸発流 (8.6): $\Gamma_{12} = p/(2\pi mkT)^{1/2}$ を用いて $I = e\Gamma_{12}$ と表されるので (e は素電荷),

$$I = \frac{4\pi me k^2}{h^3} T^2 e^{-\chi/kT}$$

を得る。[導出の流れをまとめると $p \rightarrow \Gamma_{12} \rightarrow I$ 。上式の飽和電流 I は温度 T の増加関数となっているのが見て取れる。]

§ 33, 式の導出など

■化学ポテンシャル (33.16) の導出 $g(\varepsilon) = A\varepsilon^{1/2}$ の母関数を $G(\varepsilon) = \frac{2}{3}A\varepsilon^{3/2}$ と書くと、粒子数の式 (33.7) の左辺は部分積分により

$$\begin{aligned} \int_0^\infty f(\varepsilon)g(\varepsilon)d\varepsilon &= [f(\varepsilon)G(\varepsilon)]_0^\infty - \int_0^\infty \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} G(\varepsilon)d\varepsilon \\ &= \int_{-\mu}^\infty \left(-\frac{\partial f}{\partial x}\right) G(\mu+x)dx \quad (x \equiv \varepsilon - \mu) \end{aligned} \quad (55)$$

$$\simeq \int_{-\infty}^\infty \left(-\frac{\partial f}{\partial x}\right) G(\mu+x)dx \quad (33.12)$$

$$\simeq \int_{-\infty}^\infty \left(-\frac{\partial f}{\partial x}\right) \left[G(\mu) + G'(\mu)x + \frac{1}{2}G''(\mu)x^2\right] dx \quad (56)$$

と計算できる。ただし第 3, 第 4 の等号では積分への寄与が $(-\partial f/\partial x)$ のピークの位置 $x = 0$ 付近から来ることに注意した [本稿次節で補足]。ここで上式 (56) 最右辺における最初の項について、

$$\int_{-\infty}^\infty \left(-\frac{\partial f}{\partial x}\right) dx = f(-\infty) - f(\infty) = 1 - 0 = 1$$

である。また

$$\left(-\frac{\partial f}{\partial x}\right) = \frac{1}{kT} \frac{e^u}{(e^u + 1)^2} = \frac{1}{kT} \frac{1}{(e^{u/2} + e^{-u/2})^2} \quad (u \equiv x/kT)$$

は x の偶関数なので、式 (56) 最右辺における展開の 1 次の項は積分に寄与しない。さらに 2 次の項の寄与

$$\frac{1}{2}G''(\mu) \int_{-\infty}^\infty x^2 \left(-\frac{\partial f}{\partial x}\right) dx = \frac{1}{2}G''(\mu)(kT)^2 \int_{-\infty}^\infty \frac{e^u}{(e^u + 1)^2} u^2 du$$

における積分は $\pi^2/3$ なので [本稿次節を参照],

$$\begin{aligned} \int_0^\infty f(\varepsilon)g(\varepsilon)d\varepsilon &= G(\mu) + \frac{\pi^2}{6}(kT)^2 G''(\mu) + \dots \\ &= \frac{2}{3} \cdot 4\pi V \left(\frac{2m\mu}{h^2}\right)^{3/2} \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu}\right)^2 + \dots \right\} \end{aligned} \quad (33.14)$$

を得る. もとの式 (33.7) によってこれを N と等置し, μ_0 の式 (33.4) を用いると

$$\left(\frac{\mu}{\mu_0}\right)^{3/2} \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu}\right)^2 + \dots \right\} = 1. \quad (33.15)$$

逐次代入により, 第 1 近似まで調べた式 (33.16):

$$\mu = \mu_0 \left\{ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2 + \dots \right\}$$

を得る [本稿次節で補足].

■内部エネルギー (33.19) の導出 内部エネルギー $\int_0^\infty f(\varepsilon)\varepsilon g(\varepsilon)d\varepsilon$ は粒子数 $N = \int_0^\infty f(\varepsilon)g(\varepsilon)d\varepsilon$ において $g(\varepsilon) \rightarrow \varepsilon g(\varepsilon)$ と置き換えて得られるので, $G(\varepsilon)$ を $\varepsilon g(\varepsilon)$ の母関数として再定義すれば, E は N と同じ式 (33.14) で与えられる:

$$E = \frac{4\pi V}{5mh^3} (2m\mu)^{5/2} \left\{ 1 + \frac{5}{8}\pi^2 \left(\frac{kT}{\mu}\right)^2 + \dots \right\}. \quad (33.18)$$

ここに μ の式 (33.16) を代入し, μ_0, E_0 の式 (33.4), (33.5) を用いると式 (33.19):

$$E = E_0 \left\{ 1 + \frac{5}{12}\pi^2 \left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2 + \dots \right\}$$

を得る [本稿次節で補足].

§ 33 について

■「もし $pV = \frac{2}{3}E$ の関係に注意すれば」(p.162 下から 3 行目) について

- 気体分子運動論による式 (6.7): $pV = \frac{2}{3}E$ の導出
- ビリアル定理による $pV = \frac{2}{3}E$ の導出 (問題 III.3)

のいずれも, 理想気体の構成粒子の非相対論的運動だけを仮定しており, 粒子の統計性は用いていない. よってこの結果は電子気体に対しても (そして $T \neq 0$ であっても) 適用できると考えられる.

理想系のエネルギー準位 $\varepsilon_i \propto V^{-2/3}$ に基づく, 体積に共役な力としての圧力の計算結果 (15.6): $pV = \frac{2}{3}E$ も有効である.

■F-D 因子の微分 $(-\partial f/\partial \varepsilon)$ の概形について $T \rightarrow 0$ で F-D 因子 $f(\varepsilon)$ は階段関数に近づき, その微分 $(-\partial f/\partial \varepsilon)$ はデルタ関数に近づく. このことは階段関数

$$\theta(x) = \begin{cases} 0 & (x < 0) \\ 1 & (x \geq 0) \end{cases}$$

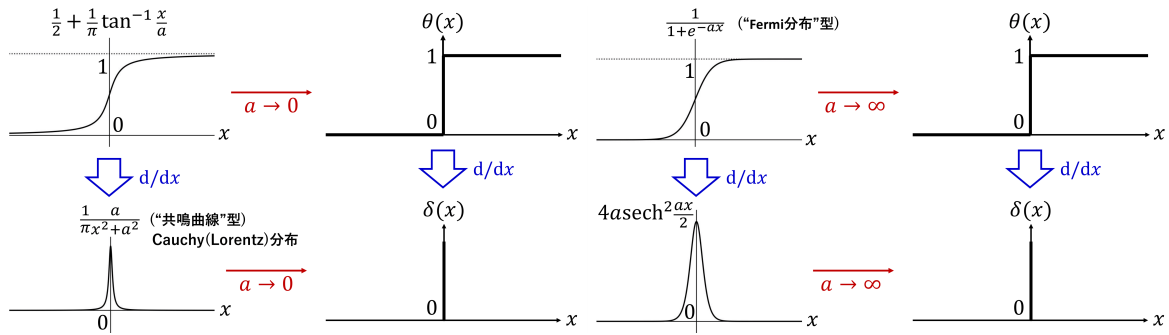


図 52 $\frac{d}{dx}\theta(x) = \delta(x)$ の説明 (その 1)

図 53 $\frac{d}{dx}\theta(x) = \delta(x)$ の説明 (その 2)

の微分がデルタ関数になることの直観的な説明に用いることができる (図 52, 図 53). 図 52, 図 53 における曲線の下での面積は

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\pi} \frac{a}{x^2 + a^2} dx = \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arctan \frac{x}{a} \right]_{-\infty}^{\infty} = 1 - 0 = 1, \quad \int_{-\infty}^{\infty} \frac{ae^{-ax}}{(1 + e^{-ax})^2} dx = \left[\frac{1}{1 + e^{-ax}} \right]_{-\infty}^{\infty} = 1 - 0 = 1.$$

■ 「上の積分は $\pi^2/3$ にひとしい」 (p.165, 1.2) について [4, p.342, pp.344–345] 準備として Fermi-Dirac 積分

$$f_n(z) = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^{\infty} \frac{x^{n-1} dx}{z^{-1} e^x + 1} \quad (z \geq 0)$$

を導入する. これを用いて例えば F-D 粒子系の全粒子数は

$$\begin{aligned} N &= 4\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} \\ &= 4\pi V \left(\frac{2m}{\beta h^2} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{x^{1/2} dx}{z^{-1} e^x + 1} \quad (z = e^{\mu/kT} : \text{絶対活動度 } (\S 36), x \equiv \beta\varepsilon) \\ &= 2V \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} f_{3/2}(z) \quad (\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2) \end{aligned}$$

と表される. 同様に全エネルギーは $E = \int_0^{\infty} f(\varepsilon) \varepsilon g(\varepsilon) d\varepsilon \sim f_{5/2}(z)$.

さて,

$$\frac{e^u}{(e^u + 1)^2} = \frac{1}{(e^{u/2} + e^{-u/2})^2}$$

が偶関数であることに注意すると, 問題の積分は部分積分により

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^u}{(e^u + 1)^2} u^2 du = 2 \int_0^{\infty} \frac{e^u}{(e^u + 1)^2} u^2 du = 2 \left[-\frac{1}{e^u + 1} u^2 \right]_0^{\infty} + 4 \int_0^{\infty} \frac{1}{e^u + 1} u du = 4f_2(1)$$

と書き換えられる ($\Gamma(1) = 1$). よってここで必要となるのは $f_2(1)$ の値である.

$z < 1$ を仮定すると, $f_n(z)$ の定義式において

$$\frac{1}{z^{-1} e^x + 1} = z e^{-x} \frac{1}{1 + z e^{-x}} = z e^{-x} \sum_{k=0}^{\infty} (-z e^{-x})^k = \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^{k-1} z^k e^{-kx}$$

と展開できるので,

$$\begin{aligned}
 f_n(z) &= \frac{1}{\Gamma(n)} \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^{k-1} z^k \int_0^{\infty} x^{n-1} e^{-kx} dx \\
 &= \frac{1}{\Gamma(n)} \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^{k-1} \frac{z^k}{k^n} \int_0^{\infty} y^{n-1} e^{-y} dy \quad (y = kx) \\
 &= \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^{k-1} \frac{z^k}{k^n} \quad (z < 1)
 \end{aligned}$$

が見出される. ここで $z \rightarrow 1$ として,

$$\begin{aligned}
 f_n(1) &= \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^{k-1}}{k^n} \\
 &= \frac{1}{1^n} - \frac{1}{2^n} + \frac{1}{3^n} - \frac{1}{4^n} + \cdots \\
 &= \left(\frac{1}{1^n} + \frac{1}{2^n} + \frac{1}{3^n} + \frac{1}{4^n} + \cdots \right) - 2 \left(\frac{1}{2^n} + \frac{1}{4^n} + \cdots \right) \\
 &= \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^n} - 2 \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{(2k)^n} \\
 &= \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^n} \left(1 - \frac{2}{2^n} \right) \\
 &= \zeta(n) \left(1 - \frac{1}{2^{n-1}} \right) \quad \zeta(n) \equiv \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^n}
 \end{aligned}$$

を得る. このため $f_2(1) = \frac{1}{2}\zeta(2)$ となる.

§ 31 のノートで $\zeta(4)$ の値を求めたのと同様に, $\zeta(2)$ もまた Fourier 展開の知識を經由して計算できる [2, p.212]. 実際, Fourier 級数展開

$$\frac{x^2}{4} = \frac{\pi^2}{12} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \cos nx \quad (-\pi \leq x \leq \pi)$$

に $x = \pi$ を代入し

$$\zeta(2) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} = \frac{\pi^2}{6}$$

を得る.

以上より

$$f_2(1) = \frac{\pi^2}{12}, \quad \therefore \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^u}{(e^u + 1)^2} u^2 du = 4f_2(1) = \frac{\pi^2}{3}.$$

■ μ の式 (33.15) の逐次代入による式 (33.16) への書き換えについて 式 (33.15) は

$$\begin{aligned}
 \mu &= \mu_0 \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 + \cdots \right\}^{-3/2} \\
 &= \mu_0 \left\{ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 + \cdots \right\}
 \end{aligned}$$

と書き直される。ここで最右辺における μ に上式自身を代入する、という操作を繰り返すと (逐次代入)、右辺は μ が無限遠に追いやられて μ_0 のみを用いた展開式となる。第 1 近似では単に kT/μ における μ が μ_0 に置き換わるだけである。

■ E の式 (33.18) の式 (33.19) への書き換えについて E の式 (33.18) に μ の式 (33.16) を代入すると

$$\begin{aligned} E &= \frac{4\pi V}{5mh^3} (2m\mu_0)^{5/2} \left\{ 1 - \frac{5}{2} \cdot \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^2 + \dots \right\} \left\{ 1 + \frac{5}{8} \pi^2 \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^2 + \dots \right\} \\ &= \frac{4\pi V}{5mh^3} (2m\mu_0)^{5/2} \left\{ 1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^2 + \dots \right\} \end{aligned}$$

となる。ここで μ_0, E_0 の式 (33.4), (33.5) より、最右辺の係数は

$$E_0 = \frac{4\pi V}{5mh^3} (2m\mu_0)^{5/2}$$

となっている。{...} の因子は E_0 に対する補正を与えている。

§ 34. 理想 Bose-Einstein 凝縮

[B-E 分布の定義域は $\varepsilon_r \geq \mu$ なので、] 最低準位を $\varepsilon_0 = 0$ にとると、 $\mu \leq 0$ が要請される。この仮定の下で話を進める。エネルギー状態密度 (16.2):

$$g(\varepsilon) = 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2}$$

を用いて [超相対論的な粒子 ($\varepsilon = pc$) に対する式 (31.3) を用いてはならない]、B-E 粒子の総数は

$$N = \int_0^\infty \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} - 1} g(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{2\pi V}{h^3} (2mkT)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{e^{x+\alpha} - 1} dx \quad \left(x \equiv \frac{\varepsilon}{kT}, \alpha \equiv -\frac{\mu}{kT} \right) \quad (34.3)$$

$$= V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} F_{1/2}(e^{-\alpha}), \quad (34.4)$$

$$F_{1/2}(e^{-\alpha}) \equiv \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-n\alpha}}{n^{3/2}}$$

と表される [上式 (34.4) は本稿次節で導出]。[F-D 粒子系の場合 (§ 33) と同様、] この式により μ が決まる。 $F_{1/2}(e^{-\alpha})$ は引数 $z = e^{-\alpha} = e^{\mu/kT}$ [絶対活動度 (§ 37)] (ただし $0 \leq z \leq 1$) の増加関数となっており、図 54 のような曲線で表される [4, p.316]。上式 (34.4) より、化学ポテンシャル μ はこの曲線と高さ $\frac{N}{V} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{-3/2}$ の水平線との交点の位置 $z = e^{\mu/kT}$ として定まる。粒子数密度 N/V を一定にして温度を下げると、水平線は高さを増し、交点の位置は $z = 1$ (したがって $\mu = 0$) にたどり着く。このときの温度 T_c は

$$F_{1/2}(1) \left(\frac{2\pi mkT_c}{h^2} \right)^{3/2} = \frac{N}{V} \quad (34.7)$$

で与えられ、ここに $F_{1/2}(1) \simeq 2.612$ である。

T_c より低い温度では上式 (34.4) は無効となる。この困難は、離散的な和 $\sum_r n_r$ を積分に置き換える措置に由来している。すなわち $[T \geq T_c$ に対する上の結果より温度を下げると $\mu \rightarrow 0$ となり、そして B-E 分布の

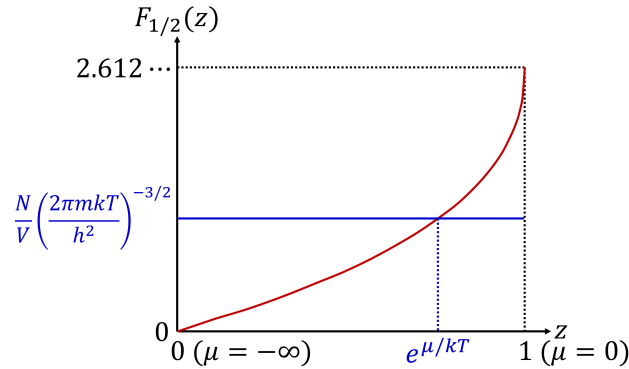


図 54 $F_{1/2}(z)$ の概形と $z = e^{\mu/kT}$ の決定

形より] $\mu = 0$ では大多数の粒子が最低準位 $\varepsilon_0 = 0$ に落ち込む。しかしながら最低準位を占める粒子数 n_0 は式 (34.3) の積分からは抜け落ちている。実際、 $\mu = 0$ のとき $\varepsilon \simeq 0$ [$0 \leq \varepsilon \leq \varepsilon_{\max}(\rightarrow 0)$] では

$$\frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} - 1} \simeq \frac{1}{\varepsilon}, \quad g(\varepsilon) \sim \varepsilon^{1/2}$$

なので被積分関数は $\varepsilon^{-1/2}$ に従って発散するけれど、その積分は有限の結果 [$\sim \varepsilon_{\max}^{1/2}(\rightarrow 0)$] を与える。そこで最低準位の粒子数 n_0 を個別に考慮し、式 (34.4) を

$$N = n_0 + V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} F_{1/2}(e^{-\alpha}) \Big|_{\alpha=0} \quad (34.8)$$

のように修正する*23。臨界温度 T_c の式 (34.7) より上式 (34.8) の右辺第 2 項は $N(T/T_c)^{3/2}$ と書けるから、

$$n_0 = N \left\{ 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right\} \quad (34.10)$$

を得る。このため温度が T_c を下回ると、図 55 のように多数の粒子が最低準位に落ち込む (理想 Bose-Einstein 凝縮)。B-E 粒子の例として He^4 原子を考えると、転移温度 2.19°K [実験値] より下で液体ヘリウムは粘性を失う [超流動]。これは B-E 凝縮によるものである。

内部エネルギーは

$$\begin{aligned} E &= \int_0^\infty \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} - 1} \varepsilon g(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{2\pi V}{2mh^3} (2mkT)^{5/2} \int_0^\infty \frac{x^{3/2}}{e^{x+\alpha} - 1} dx \quad \left(x \equiv \frac{\varepsilon}{kT}, \alpha \equiv -\frac{\mu}{kT} \right) \\ &= \frac{3}{2} kT \cdot V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} F_{3/2}(e^{-\alpha}), \\ F_{3/2}(e^{-\alpha}) &\equiv \sum_{n=1}^\infty \frac{e^{-n\alpha}}{n^{5/2}} \end{aligned} \quad (34.11)$$

と表される [導出は本稿次節]。 $T > T_c$ では式 (34.6) によって決まる μ (あるいは α) の値に対して、 E が式 (34.11) で与えられる。これに対し $T < T_c$ では $\alpha = 0$ より、 E は式 (34.11) において $F_{3/2}(e^{-\alpha}) = F_{3/2}(1) \simeq$

*23 式 (34.8) のように低温 $T < T_c$ で $\alpha = 0$ として良いことは、次のように裏付けられる。すなわち式 (34.8) において $n_0 = (e^\alpha - 1)^{-1}$ [$\simeq 1/\alpha$ (あらかじめ $\alpha \simeq 0$ を仮定)] が N のオーダーの大きさを持つのは、 $\alpha \sim 1/N (\ll 1)$ のときである。 [$\alpha \simeq 0$ の仮定はこの結果によって正当化される (循環論法ではない).]

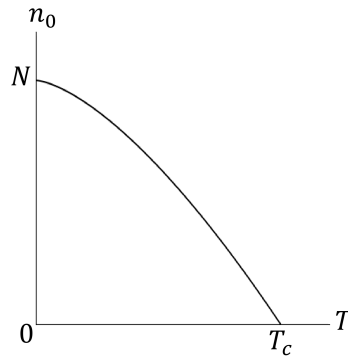


図 55 理想 B-E 凝縮

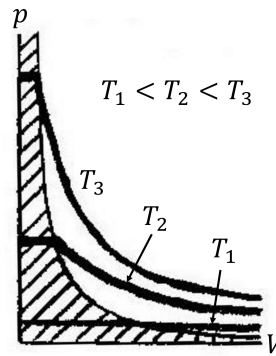


図 56 理想 B-E 気体の等温線. 斜線の領域では B-E 凝縮が起こっている.

1.341 とおいた値をとる (最低準位 $\varepsilon_0 = 0$ の寄与はゼロなので, ここではそれを個別に追加する必要はない). 圧力は $pV = \frac{2}{3}E$ の関係より [この式の有効性については § 33 のノートを参照]

$$p = \begin{cases} kT \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} F_{3/2}(e^{-\alpha}) & (T > T_c) \\ kT \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \times 1.341 & (T < T_c) \end{cases}$$

と求まる. 圧力は $T > T_c$ では α を通して体積に依存するのに対し, $T < T_c$ では体積に依存しない. 実際, p - V グラフは図 56 のようである. [数密度 N/V を一定にして温度を下げる場合には, $V = (\text{一定})$ の線に沿って B-E 凝縮の領域 $T < T_c$ に突入する.]

§ 34 について

■式 (34.4), 式 (34.11) の導出 教科書の指示通り, 式 (34.3) において B-E 因子は無級数和

$$\frac{1}{e^{x+\alpha} - 1} = \frac{e^{-(x+\alpha)}}{1 - e^{-(x+\alpha)}} = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-n(x+\alpha)}$$

となっていることに注目して、項別積分を行う。すると式 (34.3) の積分は

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{e^{x+\alpha} - 1} dx &= \sum_{n=1}^\infty e^{-n\alpha} \int_0^\infty x^{1/2} e^{-nx} dx \\ &= \sum_{n=1}^\infty 2e^{-n\alpha} \int_0^\infty t^2 e^{-nt^2} dt \quad (x \equiv t^2) \\ &= \sum_{n=1}^\infty 2e^{-n\alpha} \times 2 \times \frac{\sqrt{\pi}}{2n^{3/2}} \\ &= \frac{\sqrt{\pi}}{2} F_{1/2}(e^{-\alpha}), \quad F_{1/2}(e^{-\alpha}) \equiv \sum_{n=1}^\infty \frac{e^{-n\alpha}}{n^{3/2}} \end{aligned}$$

と計算できるので、式 (34.4) を得る。

式 (34.11) について、同様に

$$\int_0^\infty \frac{x^{3/2}}{e^{x+\alpha} - 1} dx = \frac{3}{4} \sqrt{\pi} F_{3/2}(e^{-\alpha}), \quad F_{3/2}(e^{-\alpha}) \equiv \sum_{n=1}^\infty \frac{e^{-n\alpha}}{n^{5/2}}$$

が得られる。

ここで我々はいわゆる Bose-Einstein 積分を無限級数に書き直したことになる (下記参照)。

■級数 $F_{1/2}(e^{-\alpha}), F_{3/2}(e^{-\alpha})$ と B-E 積分 Fermi-Dirac 積分 [§ 33 のノート参照] と同様、Bose-Einstein 積分

$$g_n(z) = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^\infty \frac{x^{n-1} dx}{z^{-1} e^x - 1} \quad (0 \leq z \leq 1)$$

を定義する。 $z = e^{-\alpha} (= e^{\mu/kT})$ とおくと、これは $0 \leq z \leq 1$ を満たし、粒子数 (34.3) に現れる積分は (係数の違いを除いて)

$$g_{3/2}(e^{-\alpha}) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{x^{1/2} dx}{e^{x+\alpha} - 1}$$

に一致する ($\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2$) [4, p.315]。これを式 (34.4) の導出において見出した関係

$$F_{1/2}(e^{-\alpha}) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{x^{1/2} dx}{e^{x+\alpha} - 1}$$

と比較すると、我々が定義した無限級数 $F_{1/2}(e^{-\alpha})$ は B-E 積分に他ならないことが分かる。

$$F_{1/2}(e^{-\alpha}) = g_{3/2}(e^{-\alpha}).$$

B-E 積分 $g_{3/2}(z)$ の概形 (図 54 参照) は級数展開による表現 $F_{1/2}(z)$ において見やすい。

また内部エネルギー (34.11) の積分は

$$\int_0^\infty \frac{x^{3/2}}{e^{x+\alpha} - 1} dx = \frac{3}{4} \sqrt{\pi} g_{5/2}(e^{-\alpha})$$

となっている ($\Gamma(5/2) = 3\sqrt{\pi}/4$)。これを

$$\int_0^\infty \frac{x^{3/2}}{e^{x+\alpha} - 1} dx = \frac{3}{4} \sqrt{\pi} F_{3/2}(e^{-\alpha})$$

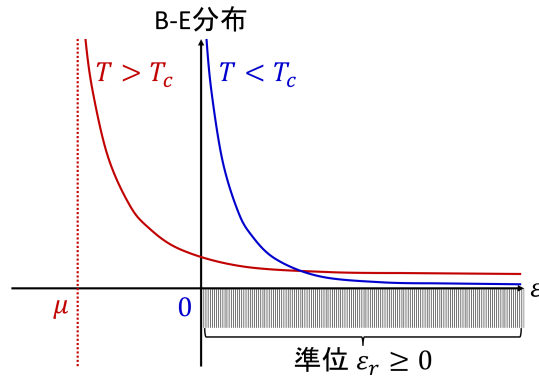


図 57 B-E 分布の温度変化

と比較すると、我々が定義した無限級数 $F_{3/2}(e^{-\alpha})$ は B-E 積分と

$$F_{3/2}(e^{-\alpha}) = g_{5/2}(e^{-\alpha})$$

によって関係付けられることが分かる。

■B-E 分布の温度変化 § 34 の結果を踏まえ、温度に応じて B-E 分布

$$\frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} - 1}$$

がどのように変化するかを改めて考察しよう。B-E 分布は $\varepsilon \geq \mu$ において定義されている。まず $T > T_c$ では下限 $\mu < 0$ より B-E 分布の概形は図 57 のようである。次に温度が $T < T_c$ になると、下限が $\mu \rightarrow 0$ となり、B-E 分布の曲線は図 57 のように $\varepsilon > 0$ の側へシフトする。このため $\varepsilon \simeq 0$ における粒子数が著しく増大する。同時に分布が $(\varepsilon - \mu)$ に対して素早く減衰するようになり、全粒子数 N (すなわち $\varepsilon \geq 0$ におけるグラフの下の面積) が不変であることが保証される。

問題

VII.5 白色矮星 [21, pp.351–357]

白色矮星では、主に原子核気体によってもたらされる重力を、電子気体の量子力学的圧力が支えている。

■量子力学的圧力 体積 V 中の電子気体を考えると、運動量空間の体積要素 h^3/V の中に 2 つの状態 (スピン “上向き” と “下向き”) がある。よって冷却された N 個の電子が $0 \leq p \leq p_f$ (p_f : Fermi 運動量) の運動量状態を埋め尽くしたとすると、

$$N = \int_0^{p_f} 2 \cdot \frac{4\pi p^2 dp}{h^3/V} = V \frac{8\pi}{3} \frac{p_f^3}{h^3}$$

となる。これは粒子数密度 $n \equiv \frac{N}{V} = \frac{8\pi}{3} \frac{p_f^3}{h^3}$ によって Fermi 運動量が

$$p_f = \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{1/3} h n^{1/3} \quad (57)$$

と決まることを意味する。電子のエネルギー密度は

$$\rho \equiv \frac{E}{V}, \quad E = \int_0^{p_f} (m^2 + p^2)^{1/2} \cdot 2 \cdot \frac{4\pi p^2 dp}{h^3/V} \quad (58)$$

と表される。

以上の Fermi 運動量 p_f とエネルギー密度 ρ の表式を第一法則 $dE = -pdV$ と考え合わせると、電子の (量子力学的) 圧力 p の表式

$$p = \frac{8\pi}{3h^3} p_f^3 (m^2 + p_f^2)^{1/2} - \rho \quad (59)$$

が見出される (導出は下記)*24. (超) 相対論的極限では

$$p \simeq \frac{1}{3}\rho \quad (60)$$

であり、これは光子気体の満たす関係と同じである。(問題 III.4 での導出も参照.)

■白色矮星 原子核気体の質量密度を ρ と書き*25, 星の質量を M , 半径を R , 密度 ρ の典型的な値を $\bar{\rho}$, 圧力 p の典型的な値を \bar{p} とすると

$$M = R^3 \bar{\rho}, \quad (61)$$

$$\text{力のつり合い} \quad \frac{dp}{dr} = -\frac{\rho m}{r^2} \quad \rightarrow \quad \frac{\bar{p}}{R} = \bar{\rho} \frac{M}{R^2}, \quad (62)$$

$$\text{相対論的な電子の状態方程式} \quad p = \frac{1}{3}\rho_e \quad \rightarrow \quad \bar{p} = k\bar{\rho}^{4/3}, \quad k \equiv \frac{2\pi}{3h^3} \left(\frac{3h^3}{8\pi\mu m_p} \right)^{4/3} \quad (63)$$

である (m_p は陽子の質量, $\mu \equiv (\text{核子数})/(\text{電子数})$, 導出は下記). ここから質量の値を評価すると

$$M \sim M_\odot \quad (64)$$

となる (導出は下記). これは電子気体の量子力学的圧力が支え得る最大質量 (Chandrasekhar 限界質量 M_c) の目安を与える. 正確な値は $M_c \simeq 1.3M_\odot$.

■式の導出など

量子力学的圧力の式 (59) について 第一法則

$$p = -\frac{dE}{dV} = -\frac{d}{dV}(\rho V) = -V \frac{d\rho}{dV} - \rho$$

の最右辺における $\frac{d\rho}{dV}$ を考える. エネルギー密度 (58) を

$$\rho = \int_0^{p_f} f(p) dp, \quad f(p) \equiv (m^2 + p^2)^{1/2} \frac{8\pi p^2}{h^3}$$

と書き, ρ の V 依存性が積分の上限 p_f にのみ含まれることに注意すると

$$\frac{d\rho}{dV} = \frac{dp_f}{dV} \frac{d}{dp_f} \int_0^{p_f} f(p) dp = f(p_f) \frac{dp_f}{dV}$$

と計算できる. よって

$$p = -V \frac{8\pi p_f^2}{h^3} (m^2 + p_f^2)^{1/2} \frac{dp_f}{dV} - \rho$$

を得る.

*24 運動量と圧力に同じ記号 p が用いられているけれど, 誤解の恐れはないだろう.

*25 電子気体のエネルギー密度と混同しないように注意する.

ここで

$$\begin{aligned} V \frac{dp_f}{dV} &= V \frac{dn}{dV} \frac{dp_f}{dn} \\ &= V \left(-\frac{N}{V^2} \right) \frac{dp_f}{dn} = -n \frac{dp_f}{dn} \quad (n = N/V \text{ を繰り返し用いた}) \\ &= -\frac{1}{3} \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{1/3} h n^{1/3} = -\frac{1}{3} p_f \quad (p_f \text{ の式 (57) を繰り返し用いた}) \end{aligned}$$

とすると式 (59):

$$p = \frac{8\pi}{3h^3} p_f^3 (m^2 + p_f^2)^{1/2} - \rho$$

を得る.

相対論的極限の式 (60) について ρ の式 (58) において, 積分範囲 $0 \leq p \leq p_f$ 全体にわたって $(m^2 + p^2)^{1/2} \simeq p$ と近似すると, 相対論的極限の式

$$\rho \simeq \frac{8\pi}{h^3} \int_0^{p_f} p^3 dp = \frac{2\pi}{h^3} p_f^4 \quad (65)$$

を得る. また p の式 (59) において $(m^2 + p_f^2)^{1/2} \simeq p_f$ と近似すると

$$\begin{aligned} p &\simeq \frac{8\pi}{3h^3} p_f^4 - \rho \\ &\simeq \frac{8\pi}{3h^3} p_f^4 - \frac{2\pi}{h^3} p_f^4 = \frac{2\pi}{3h^3} p_f^4 \simeq \frac{1}{3} \rho : (60) \quad (\rho \text{ の式 (65) を繰り返し用いた}) \end{aligned}$$

を得る.

相対論的な電子の状態方程式 (63) について 重力源となる核子の質量密度は,

$$\rho = (\text{核子質量}) \times (\text{核子数密度})$$

において

$$(\text{核子質量}) \simeq m_p, \quad (\text{核子数密度}) \simeq \mu n_e$$

なので,

$$\rho = \mu m_p n_e \quad (66)$$

と表される.

式 (66) の質量密度と区別するために電子気体のエネルギー密度を ρ_e と書くと, 状態方程式 (60): $p = \frac{1}{3} \rho_e$ は

$$\begin{aligned} p &= \frac{1}{3} \rho_e \\ &= \frac{1}{3} \frac{2\pi p_f^4}{h^3} \quad (\because \rho_e \text{ の式 (65)}) \\ &= \frac{2\pi}{3h^3} \left(\frac{3h^3}{8\pi} \right)^{4/3} n_e^{4/3} \quad (\because p_f \text{ の式 (57)}) \\ &= \frac{2\pi}{3h^3} \left(\frac{3h^3}{8\pi \mu m_p} \right)^{4/3} \rho^{4/3} \quad (\because \rho \text{ の式 (66)}) \\ &= k \rho^{4/3} : (63), \quad k \equiv \frac{2\pi}{3h^3} \left(\frac{3h^3}{8\pi \mu m_p} \right)^{4/3} \end{aligned}$$

と書き換えられる.

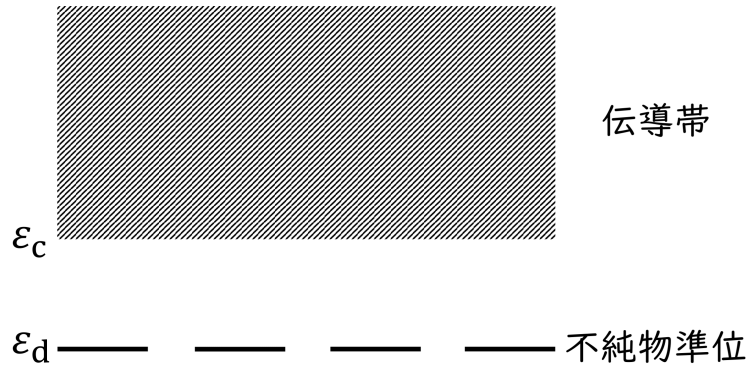


図 58 n 型半導体のエネルギー準位

質量の式 (64) について

$$\begin{aligned}
 k\bar{\rho}^{1/3} &= \frac{M}{R} \quad (\because \text{式 (62), 式 (63)}) \\
 &= M \left(\frac{\bar{\rho}}{M} \right)^{1/3} \quad (\because \text{式 (61)}) \\
 &= M^{2/3} \bar{\rho}^{1/3}, \quad \therefore M = k^{3/2} = \frac{1}{32\mu^2 m_p^2} \left(\frac{6h^3}{\pi} \right)^{1/2}.
 \end{aligned}$$

この結果は数値的には $M = 0.32M_\odot$ を与える. ここまで 1 とおいてきた c, G を復元すると, 上式

$$M \sim \frac{1}{\mu^2 m_p^2} h^{3/2}$$

において $h \rightarrow hc/G$ と置き換わる.

VII.6 不純物半導体における電子統計 [20, pp.109–110]

14 族の原子 (Si, Ge, Sn など) は 8 個で満杯になる最外殻に 4 つの価電子を持ち, 結晶ではその全てが共有結合に寄与する. すると共有結合にあずかる価電子帯が充満帯となり, 残りの最外殻の準位が空の伝導帯となる (これら 2 つの帯の間にはエネルギーギャップがある). ここで不純物として, 最外殻に 5 個の価電子を持つ 15 族の原子 (P, As, Sb など) をわずかに混ぜると, 不純物の原子 1 個につき共有結合に寄与しない電子が 1 個余る. この過剰な電子は, 電子を失い陽イオンとなった不純物の原子の近くにゆるやかに束縛されており, これは伝導帯 (自由電子) よりエネルギーの低い「不純物準位」を占める状態に対応する (図 58 参照).

一般に過剰な電子を供給する不純物をドナー, 過剰な電子が電流の担い手となる半導体を **n 型半導体** という. 今の例のように, ドナー原子 d が 1 個だけ電子を放出する場合を考える. このときドナー原子の個数を N_d とすると, 電子は全部で N_d 個余ることになる. ただし熱平衡状態において伝導帯に入る電子はその一部であり, 残りの電子 (n_d 個とする) は不純物準位 ε_d を占める. これは陽イオン d^+ と結合し, もとの中性ドナー d を作っていると見なされる (問題 VII.7). ここでの問題は, 不純物準位 ε_d を占める電子数 n_d の平衡分布を求めることである. ただし電子が異なるドナー原子の近くに束縛された状態は区別されるため, 不純物準位 ε_d はドナーと同じ数 N_d だけあることに注意する. また 1 つの不純物準位をスピン状態の異なる 2 個の電子が占めると, これらの電子は同じドナー原子の近くに局在することになるため, その間に大きな Coulomb 反発力が働く. そこで 1 つの不純物準位には, スピンが上向き・下向きの電子のいずれか一方のみだと考える.

以下ではミクロ・カノニカル集合を考え、エントロピーが最大となる分布を求める方法を採用。不純物準位の占有数 n_d だけに興味がある場合、伝導帯の電子は電子気体を作って、最初から平衡状態に落ち着いているものとし、度外視して良い。言い換えれば、伝導帯の準連続的な準位を $(N_d - n_d)$ 個の電子が占める状態数は、「電子気体に $(N_d - n_d)$ 個の電子を充てる」1通りと考え、系全体の場合の数に対する電子気体の乗法的な寄与を、したがって熱力学量に対する加法的な寄与を無視することにする。この下で N_d 個の電子を不純物準位の系と電子気体の系に配る場合の数は、 n_d 個の電子を N_d 個の不純物準位に割り振る方法の総数

$$W = \frac{N_d!}{n_d!(N_d - n_d)!} \cdot 2^{n_d}$$

で与えられる (2^{n_d} はスピンの自由度に対応)。ミクロ・カノニカル集合のエネルギーは $E = n_d \varepsilon_d$ であり、エントロピーは $S = k \ln W$ 、自由エネルギーは

$$\begin{aligned} F = E - TS &= n_d \varepsilon_d - kT \ln \left\{ \frac{N_d!}{n_d!(N_d - n_d)!} \cdot 2^{n_d} \right\} \\ &\simeq n_d \varepsilon_d - kT \left\{ n_d \ln 2 - n_d \ln \frac{n_d}{N_d} - (N_d - n_d) \ln \frac{(N_d - n_d)}{N_d} \right\} \end{aligned}$$

と表される。ここで予告通り電子気体の寄与は除き、また第3の等号における近似では Stirling の公式を用いた。平衡状態では、熱力学的関係式

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial n_d} = \varepsilon_d - kT \ln \left[\frac{2(N_d - n_d)}{n_d} \right] \quad (67)$$

が成り立つ。これは粒子数 n_d とエネルギー $E = n_d \varepsilon_d$ が一定の条件の下で、不純物準位の系のエントロピーの最大性を要求する未定乗数法の計算

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n_d} + \frac{\mu}{T} - \frac{\varepsilon_d}{T} \right) \delta n_d = 0$$

と同じである。そこで上式 (67) を n_d について解くと、熱平衡状態における電子数分布

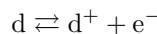
$$\frac{N_d - n_d}{n_d} = \frac{1}{2} e^{\beta(\varepsilon_d - \mu)}, \quad \therefore \frac{n_d}{N_d} = \frac{1}{1 + \frac{1}{2} e^{\beta(\varepsilon_d - \mu)}} \quad (68)$$

を得る ($\beta = 1/kT$)。上式 (68) の左辺 n_d/N_d は1つの不純物準位を占める平均粒子数である (同時に電子がいずれかの不純物準位を占める確率でもある)。右辺は F-D 分布の表式と比べて係数 $1/2$ だけ異なっている。この因子はドナーの縮退因子と呼ばれ、1つの不純物準位にスピンの異なる2個の電子を収容できないとしたことに起因している。なお p 型半導体における正孔の粒子数分布も式 (68) と同じ形で表されるものの、縮退因子 $1/2$ が 2 に置き換わる。

この結果を問題 VIII.7 で再考する。

VII.7 不純物半導体のドナーの“電離定数”

前問 VII.6 においてドナーが持つ N_d 個の電子の一部が伝導帯に移る過程を、電離反応



のように捉える。系の体積を V とすると、伝導電子の濃度 $[e^-]$ 、電離したドナーの濃度 $[d^+]$ 、中性のドナーの濃度 $[d]$ はそれぞれ

$$[e^-] = [d^+] = \frac{N_d - n_d}{V}, \quad [d] = \frac{n_d}{V}$$

と表される. すると “電離定数” $\frac{[e^-][d^+]}{[d]}$ において, 式 (68) より

$$\frac{[d^+]}{[d]} = \frac{N_d - n_d}{n_d} = \frac{1}{2} e^{\beta(\varepsilon_d - \mu)}$$

と表される. 次に $[e^-]$ を個別に求める. n 型半導体において特に興味を持たれるのは, 多くの電子が伝導帯に入って電流に寄与する高温の場合であり, このとき電子気体に対する F-D 分布は

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{1 + e^{\beta(\mu - \varepsilon)}} \simeq e^{\beta(\mu - \varepsilon)}$$

のように, M-B 分布に移行する. ここで伝導帯の最低準位 ε_c を基準として測ったエネルギー $\varepsilon' = \varepsilon - \varepsilon_c$ を導入すると (図 58 参照), 電子気体の粒子数分布は

$$f(\varepsilon) = e^{-\beta(\varepsilon_c - \mu)} e^{-\beta\varepsilon'} \equiv F(\varepsilon')$$

と書き換えられる. これとエネルギーに関する電子気体の状態数密度 $g(\varepsilon')$ を用いて, 伝導電子の濃度は

$$[e^-] = \frac{1}{V} \int_0^\infty F(\varepsilon') g(\varepsilon') d\varepsilon' = \frac{1}{V} e^{-\beta(\varepsilon_c - \mu)} \int_0^\infty e^{-\beta\varepsilon'} g(\varepsilon') d\varepsilon'$$

と表される. 最右辺の積分は 1 個の自由電子の分配関数に他ならないので, 式 (29) とスピンの自由度 2 を考慮すると,

$$\int_0^\infty e^{-\beta\varepsilon'} g(\varepsilon') d\varepsilon' = 2 \cdot V \left(\frac{2\pi m_e}{\beta h^2} \right)^{3/2} \equiv V n_0, \quad \therefore [e^-] = n_0 e^{-\beta(\varepsilon_c - \mu)}$$

を得る. 以上より “電離定数” は

$$\frac{[e^-][d^+]}{[d]} = [e^-] \frac{[d^+]}{[d]} = \frac{1}{2} n_0 e^{-\beta(\varepsilon_c - \varepsilon_d)}$$

と表される. 指数の因子 $(\varepsilon_c - \varepsilon_d)$ は, 電子がドナーの束縛を振り切って伝導帯に入るのに越えなければならないエネルギーギャップであり, この結果は Saha の式 (27.23) と完全に同じ形をしている.

第 VIII 章 カノニカル分布とグランド・カノニカル分布

エネルギー E が一定のミクロ・カノニカル集合 (孤立系に対応) について, その状態数を $W(E, V)$ とすると, エントロピーは

$$S = k \ln W.$$

↓

- 恒温槽に連絡した, T, N (および V) が一定の系 → カノニカル分布
- 恒温槽・粒子槽に連絡した, T (および μ, V) が一定の系 → グランド・カノニカル分布

§ 35. カノニカル分布

熱源 (熱浴, 環境, 恒温槽) に接した, 温度 T (および粒子数 N , 体積 V) が一定の系の統計分布を調べる.

簡単な考えかた

図 59 のように恒温槽を系の複製から成るものとする. 系と恒温槽を合わせた全体はエネルギーが一定の孤立系であるとする. 部分系の各々は見分けのつく '巨大な M-B 粒子' と見なせる (見分けがつくのは, 部分系が巨視的なものだから). それらの間の相互作用は十分弱いものと仮定すると (理想系), M-B 分布 (20.4) を適用することができるから, 系をエネルギー E_r の状態 r に見出す確率は

$$w_r = \frac{1}{Z} e^{-E_r/kT} \quad (35.4)$$

と書ける. これをカノニカル分布という. また出現確率 w_r を伴った系の微視的状态の集まりをカノニカル集合という. 規格化定数における $Z = \sum_r e^{-E_r/kT}$ は分配関数である. 系のエントロピーは M-B 粒子系に対する表式 (19.6) より

$$S = -k \sum_r w_r \ln w_r \quad (35.5)$$

と書ける [本稿次節で補足]. これは Gibbs のエントロピーと呼ばれる (後述).

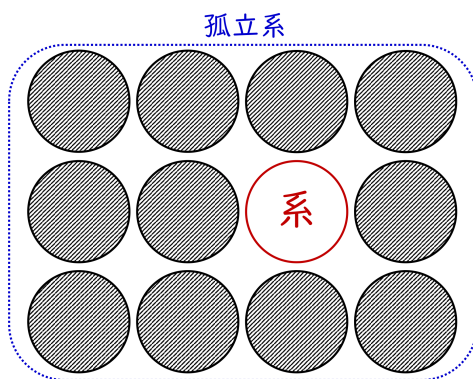


図 59 系の複製から成る恒温槽

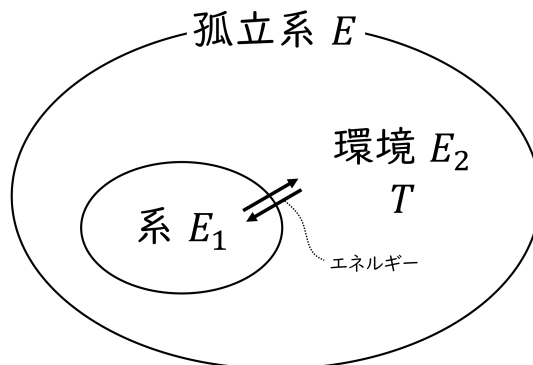


図 60 環境 (温度 T , エネルギー E_2) とエネルギーを交換する系 (エネルギー E_1)

一般的な考えかた

次に恒温槽の詳細に依らずに、カノニカル分布を導出しよう。

まずは導出の概要を述べる。環境と系を合わせた「全体系」を孤立系と仮定する。系のエネルギーを E_1 、環境のエネルギーを E_2 とすると、これらは変動し得るのに対し、全体のエネルギー $E = E_1 + E_2$ は仮定により一定である (図 60 参照)。さらに $E_2 \gg E_1$ を (したがって $E \gg E_1$ を) 仮定する。このとき環境のエネルギーが E_2 となる状態数を $W_2(E_2)$ とすると

$$\text{環境のエントロピー} \quad S_2(E_2) = k \ln W_2(E_2), \quad (69)$$

$$\text{熱力学的関係式} \quad \frac{\partial S_2(E_2)}{\partial E_2} = \frac{1}{T} \quad (T \text{ は環境の温度}) \quad (70)$$

が成り立つことから、系の状態 r (エネルギー E_r) の出現確率はカノニカル分布 (35.4):

$$w_r = \frac{1}{Z} e^{-E_r/kT}$$

になることが導かれる (導出は下記)。

導出では恒温槽が大きく、その温度 T が一定であることを仮定した。(恒温槽と接している系の温度も T と考えられる。) また系が大きさに制約はないから、カノニカル分布は 1 粒子系に対しても成立する。

状態和と熱力学的な量

カノニカル分布に基づき、巨視的な熱力学的変数を求める手続きについて、本稿では既に § 20 の箇所でもとめてある。ここでは真新しい内容に限って書いておく。

まず自由エネルギーの公式 (35.19): $F = -kT \ln Z$ の説明を載せる必要がある。教科書を多少アレンジしてまとめよう [14, p.513]。一般にエネルギー区間 dE のマイクロ・カノニカル集団に対して状態数を $\Omega(E)dE$ とすると、Boltzmann の関係式 $S = k \ln \Omega$ より熱力学的関係式 $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$ は

$$\beta = \frac{\partial}{\partial E} \ln \Omega$$

を意味する。これはマイクロ・カノニカル集団のエネルギーの温度依存性 $E(T)$ を決定する。他方、カノニカル集団に対して分配関数は

$$Z = \int_0^\infty dE e^{-\beta E} \Omega(E) \quad (71)$$

で定義される。我々の馴染みのある系では $\Omega(E) \sim E^\gamma$ なので被積分関数は最大値を持ち、積分はこの鞍点に支配される。そして鞍点の条件

$$0 = \frac{d}{dE}(e^{-\beta E}\Omega(E)) = \left(-\beta\Omega(E) + \frac{\partial\Omega}{\partial E}\right)e^{-\beta E}$$

は上式 $\beta = \frac{\partial}{\partial E} \ln \Omega$ を再現するので、カノニカル集団の平均エネルギー $\bar{E}(T)$ は近似的に $E(T)$ に等しくなる。そこで分配関数の積分をエネルギー $E = E(T)$ (対応する状態数 $W = \Omega(E(T))dE$) からの寄与 (ミクロ・カノニカル集団からの寄与)

$$Z = We^{-E/kT}$$

に置き換えて評価すると、

$$-kT \ln Z = E - kT \ln W = E - TS = F : (35.19).$$

参考 ところが弦理論では $\Omega(E) \sim \exp(\beta_H E)$ であり (β_H は温度に依らない定数)、分配関数における被積分関数は $\exp[(-\beta + \beta_H)E]$ に比例するので、エネルギーに関して臨界点を持たない関数になる。このため 2 種類の統計集団が同じ結果を与えるという保証がなくなる。

またエントロピーの公式も § 20 のノートに書いておいた。

$$S = k \ln Z + \frac{E}{T}.$$

他方、M-B 粒子系に対するミクロ・カノニカル集団の状態数の表式 (19.6) からは、エントロピーの表式 (35.5):

$$S = -k \sum_r w_r \ln w_r$$

が導かれた (Gibbs のエントロピー)。これは上式と等価であり、改めてカノニカル分布から導くことができる [導出は下記]。

カノニカル分布はミクロ・カノニカル集合に対する等重率の原理を含んでいる。よって状態 r を (エネルギー E) のミクロ・カノニカル集合に限定し^{*26}、その状態数を $W(E)$ と書くと、 $w_r = 1/W$ となる。Gibbs のエントロピーはミクロ・カノニカル集団に対する Boltzmann の関係式を再現する：

$$S = -k \sum_r \frac{1}{W} \ln \frac{1}{W} = k \ln W.$$

理想気体の状態和

N 個の M-B 粒子から成る理想気体の分配関数が、式 (35.24):

$$Z = z^N$$

で与えられることが説明されている (z は 1 粒子の分配関数)。これについて本稿では、既に § 20 の箇所の説明してあるけれど、教科書の導出を (補足しつつ) 改めて載せておく [下記]。

^{*26} これは分配関数 (71) の被積分関数のピークを与えるエネルギー E を持つ状態のみを考えることに対応する。

§ 35, 式の導出など

■カノニカル分布の一般的な導出 系が状態 r (エネルギー $E_1 = E_r$) をとるような全体系の状態数は, 環境のエネルギーが $E_2 = E - E_r$ となる場合の数 $W_2(E - E_r)$ に一致する (系の状態としては r の 1 通りしかないから). よって状態 r の出現確率は

$$w_r = \frac{W_2(E - E_r)}{\sum_{r'} W_2(E - E_{r'})} \quad (72)$$

と表される (ここで全体系が孤立系であることに注意して, ミクロ・カノニカル集団に対する等重率の原理を用いた). 次いで $E_r (\ll E)$ についての 1 次近似

$$\ln W_2(E - E_r) \simeq \ln W_2(E) - E_r \left. \frac{\partial}{\partial E_2} \ln W_2(E_2) \right|_{E_2=E}$$

を行うと, 式 (69), 式 (70) より右辺第 2 項において

$$\frac{\partial}{\partial E_2} \ln W_2(E_2) = \frac{1}{k} \frac{\partial S_2(E_2)}{\partial E_2} = \frac{1}{kT} \equiv \beta$$

なので,

$$\ln W_2(E - E_r) \simeq \ln W_2(E) - \beta E_r, \quad \therefore W_2(E - E_r) \simeq W_2(E) e^{-\beta E_r}$$

を得る. これを w_r の式 (72) に代入すると, カノニカル分布 (35.4):

$$w_r = \frac{e^{-\beta E_r}}{\sum_{r'} e^{-\beta E_{r'}}} = \frac{e^{-\beta E_r}}{Z}$$

が導かれる. 環境に関する因子 $W_2(E)$ は相殺されて, 結果に残らないことに注意されたい.

エネルギーが E となる確率 カノニカル分布 $w_r = e^{-\beta E_r}/Z$ はエネルギーの関数となっているので, $w(E_r)$ と書いても良い. ただし $w(E)$ を系のエネルギーが E となる確率 $p(E)$ と混同してはならない. 一般に系のエネルギーが E となる状態 r は複数ある. その数を $W(E)$ と書くと, 等重率の原理よりそれらは等確率で現れるから, エネルギーが E となる確率は

$$p(E) = \frac{W(E) e^{-\beta E}}{Z}$$

と表される.

教科書では先に上式の $p(E)$ を導いてから, [それを状態数 $W(E)$ で割って,] 個々の状態の出現確率が式 (35.4): $w = e^{-\beta E}/Z$ となることを説明している. すなわち系のエネルギーが E_1 となる状態の数を $W_1(E_1)$ と書くと, 全エネルギー E が一定となる条件の下で, 系のエネルギーが E_1 となる (したがって環境のエネルギーが $E_2 = E - E_1$ となる) 場合の数は

$$W_1(E_1) W_2(E - E_1)$$

で与えられる. よって系のエネルギーが E となる確率は

$$p(E) = \frac{W_1(E_1) W_2(E - E_1)}{\sum_{E'} W_1(E') W_2(E - E')}$$

と表される. ここに上式 $W_2(E - E_1) \simeq W_2(E) e^{-\beta E_1}$ を代入すると,

$$p(E) = \frac{W_1(E_1) e^{-\beta E_1}}{\sum_{E'} W_1(E') e^{-\beta E'}}$$

となる.

恒温槽を理想気体とした場合 理想気体のミクロ・カノニカル集合による取り扱い (§ 16) で導いた状態数の式 (16.11) により, 理想気体の恒温槽がエネルギー E_2 (適当な幅 δE_2 を想定) をとる状態数は

$$W_2(E_2) = CE_2^{3N_2/2}$$

と書ける. $E_2 = E - E_1$ を代入すると

$$W_2(E - E_1) = CE_2^{3N_2/2} \left(1 - \frac{E_1}{E}\right)^{3N_2/2}$$

が得られる. $E_1 \ll E$ を仮定しているので, 1 より小さい正の数 x と十分大きな自然数 n を用いて, 比を $E_1/E = x/n$ とおける. すると

$$\left(1 - \frac{E_1}{E}\right)^{3N_2/2} = \left(1 - \frac{x}{n}\right)^{3N_2/2} = \left\{\left(1 - \frac{x}{n}\right)^n\right\}^{3N_2/2n} \simeq (e^{-x})^{3N_2/2n} = e^{-3N_2E_1/2E}$$

となる. 最右辺は

$$E \simeq E_2 = \frac{3}{2}N_2kT : \text{理想気体の内部エネルギー}$$

とおくと, $e^{-E_1/kT}$ となる. そこで上式 (72) に $W_2(E - E_r) \sim e^{-E_r/kT}$ を代入すると, 再びカノニカル分布 (35.4) が導かれる.

■Gibbs のエントロピーの導出 (p.180) カノニカル分布 (35.4): $w_r = \frac{1}{Z}e^{-E_r/kT}$ と自由エネルギーの表式 (35.19): $F = -kT \ln Z$ より

$$\ln w_r = -\ln Z - \beta E_r = \beta(F - E_r)$$

であり, 両辺のカノニカル分布による平均をとると

$$\sum_r w_r \ln w_r = \beta \left(F \sum_r w_r - \sum_r E_r w_r \right) = \beta(F - E) = -\frac{S}{k}$$

となる (最後の等号では $F = E - TS$ を用いた). よって Gibbs のエントロピー

$$S = -k \sum_r w_r \ln w_r$$

を得る.

参考 あらかじめ Gibbs 型の表式 (分布の対数 $-k \ln w_r$ のアンサンブル平均)

$$S = \langle -k \ln w_r \rangle = -k \sum_r w_r \ln w_r$$

でエントロピーを定義した場合, 冒頭の式

$$w_r = \frac{e^{-\beta E_r}}{Z}, \quad \therefore \ln w_r = -\ln Z - \beta E_r$$

を両辺 ($-k$) 倍して平均すると

$$S = k \ln Z + \frac{E}{T}$$

となって, 逆にここから式 (35.19):

$$F = E - TS = -kT \ln Z$$

が得られる [18, § 31].

■ N 粒子から成る理想気体の分配関数式 (35.24) の導出 N 個の M-B 粒子を、エネルギー ε_s の (μ 空間の) 状態 s に n_s 個ずつ配る方法の数は

$$W \left(\sum_s n_s \varepsilon_s \right) = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots}$$

なので、 N 粒子系の分配関数は

$$Z = \sum_{\{n_s\}} \frac{N!}{n_1! n_2! \dots} \exp \left(- \frac{\sum_s n_s \varepsilon_s}{kT} \right) = (e^{-\varepsilon_1/kT} + e^{-\varepsilon_2/kT} + \dots)^N = z^N : (35.24),$$

$$z = e^{-\varepsilon_1/kT} + e^{-\varepsilon_2/kT} + \dots : 1 \text{ 粒子系の分配関数}$$

と計算される。

§ 35 について

■ エントロピー (35.5) について M-B 粒子系に対する状態数の表式 (19.6) は、セル i に含まれる G_i 個の量子状態の各々を r で表すと、

$$\begin{aligned} \ln W_D &= N \ln N - \sum_i G_i \frac{N_i}{G_i} \ln \frac{N_i}{G_i} \\ &\rightarrow N \ln N - \sum_r N_r \ln N_r \\ &= \sum_r N_r (\ln N - \ln N_r) \\ &= -N \sum_r \frac{N_r}{N} \ln \frac{N_r}{N} \end{aligned}$$

として得られる。

■ 式 (35.9) の上 5 行について 我々は環境の温度 T が一定であるとした。これは系のエネルギーを $E_1 \ll E$ と仮定しているため、系からエネルギーを奪われることに伴う環境の温度変化を無視し得ることに基づいている。

■ 等重率の原理 カノニカル分布の導出では、等重率の原理を仮定した。逆にその結果得られたカノニカル分布の式 $w_r = e^{-\beta E_r} / Z$ によれば、エネルギーの等しい状態の出現確率は等しく、等重率の原理が満たされていることが見て取れる。

■ 情報エントロピー Gibbs のエントロピー (35.5):

$$S = -k \sum_r w_r \ln w_r$$

は情報エントロピーとも呼ばれる。情報エントロピーは情報の不確かさを表す量であると言える。実際これは「ひとつの w_r が 1 で、それ以外の w_r がゼロのときに極小値ゼロをとり、それ以外では常に正になる」(p.180)。

情報エントロピーの振舞いを見るために、簡単な例として1枚のコインを投げる場合を考えよう。このとき状態 r はコインの表が出る状態と裏が出る状態の2つしかない。ここでそれぞれの出現確率を

$$w_r = \begin{cases} q & (\text{表に対して}) \\ 1-q & (\text{裏に対して}) \end{cases} \quad (0 \leq q \leq 1)$$

と設定しよう。素朴に考えれば $q = 1/2$ のときにコインの表が出るか裏が出るかを最も予測しづらく、この意味で情報が不確かである。このとき情報エントロピーは

$$I = -k\{q \ln q + (1-q) \ln(1-q)\}$$

と計算され、確かにこれは $q = 1/2$ で最大値をとる。

I が $q = 1/2$ で最大となることの確認 情報エントロピー $I(q)$ は置き換え $q \rightarrow 1-q$ に対して不変なので、 $q = 1/2$ に関して対称であることが分かる。改めて導関数を計算すると、

$$\frac{dI}{dq} = -k\{\ln q - \ln(1-q)\} = \ln \frac{1-q}{q} \geq 0 \quad \left(q \geq \frac{1}{2}\right)$$

なので、 $q = 1/2$ で I は最大となる。

■Gibbs のエントロピーがマイクロ・カノニカル集合に対して Boltzmann のエントロピーになること (35.20) について 一見すると Gibbs のエントロピー (35.5) はカノニカル集合に対して導かれているので、それをマイクロ・カノニカル集合に対して適用することの正当性には疑義が生じる。しかし Shannon(情報) エントロピー

$$\frac{S}{k} = -\sum_r w_r \ln w_r$$

は平衡・非平衡を問わず任意の系 (の確率分布 w_r) に対して定義される。そして式 (35.5) は、熱浴とエネルギーのみをやり取りする平衡系 (したがってカノニカル分布 $w_r = e^{-\beta E_r}/Z$) に対しては、これが平衡エントロピーになることを意味している。また孤立系 (したがって一様分布 $w_r = 1/W$) に対しては、式 (35.20) のように、Shannon エントロピーは Boltzmann のエントロピーになる [22, pp.17-19].

■カノニカル分布を原理にとった場合 § 35 でのカノニカル分布の導出について、「一般的な考えかた」(pp.177-179) はマイクロ・カノニカル集合に対する Boltzmann の関係式と等重率の原理に基づいている。「簡単な考えかた」(pp.175-177) で用いた理想系の M-B 分布にしても、エネルギーが一定のマイクロ・カノニカル集合に対する Boltzmann エントロピーの最大性から導かれている。

これに対し Feynman は、カノニカル分布の形を統計力学の原理であると述べている [1, p.200]. また Landau と Lifshitz による『統計物理学』の序文には次のようにある [18].

Gibbs は Clausius, Maxwell, Boltzmann の統計物理学を論理的で整然とした体系へとまとめた。Gibbs は原理的には統計物理学に関する全ての問題に適用可能な一般的手法を与えたが、残念ながらそれは十分に顧みられなかった。今ある多くの統計物理学の本の根本的な不十分さは要するに、著者が一般的手法を基礎に据えずに、ついでにしか述べていないことにある。

同著 [18, § 28] ではカノニカル分布を Gibbs 分布と呼んでおり、Gibbs の手法とはカノニカル分布による取り扱いを指すと推察される。そこでカノニカル分布から出発した場合に、統計力学はどのように再構成されるかについて簡単に言及しておく。

温度 T の熱浴とエネルギーのみをやり取りする系の状態 r (エネルギー E_r) の出現確率は、カノニカル分布

$$w_r = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_r}$$

で与えられる (Z は分配関数, $\beta = 1/kT$). このとき熱力学的な量は

$$\text{内部エネルギー } E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z,$$

$$\text{自由エネルギー } F = -kT \ln Z,$$

$$\text{圧力 } p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z,$$

$$\text{エントロピー } S = k \ln Z + \frac{E}{T} = -k \sum_r w_r \ln w_r : \text{Gibbs のエントロピー}$$

と表される (§ 20 と § 35 のノートを参照, カノニカル分布の知識だけで導出できる).

さて, 系の内部エネルギー E が一定である孤立系がとり得る状態の集合をマイクロ・カノニカル集団と呼ぶ. マイクロ・カノニカル集団の各々の状態は定義により同じエネルギーの値 E_r を持つので, カノニカル分布 $w_r = e^{-\beta E_r}/Z$ によりこれらは等確率で現れる (等重率の原理). またマイクロ・カノニカル集団 (その状態数 W) に対して, Gibbs のエントロピーは Boltzmann のエントロピー

$$S = k \ln W$$

になる (§ 35). 等重率の原理と Boltzmann の原理は, もはや原理ではなく法則である. (グランド・カノニカル分布との関係を含めた, § 36 のノートの図 62 も合わせて参照.)

カノニカル分布は 1 粒子系に対しても適用できるから, 相互作用の弱い理想的な M-B 粒子の μ 空間における分布が M-B 分布で与えられること (§ 19, § 20) は直ちに導かれる. これは Maxwell の速度分布 (7.17) や蒸発のモデルの式 (8.5) などを含んでいる. また M-B 分布は (粒子数と全エネルギーが一定の下で), エントロピーを最大にする分布であり, 詳細つり合いの原理を満たす (§ 19).

§ 36. グランド・カノニカル分布

温度 T , 化学ポテンシャル μ の環境 (恒温槽・粒子槽) と, エネルギーだけでなく粒子もやり取りする系の統計分布を調べる.

グランド・カノニカル分布と大きな状態和

孤立系のエネルギーと粒子数を E_1, N_1 , 環境のそれを E_2, N_2 とし, 全体のエネルギーと粒子数

$$E = E_1 + E_2, \quad N = N_1 + N_2$$

は一定と仮定する (図 61 参照). さらに環境は大きいものとして, $E_2 \gg E_1, N_2 \gg N_1$ を (したがって $E \gg E_1, N \gg N_1$) を仮定する. このとき環境の温度 T と化学ポテンシャル μ は一定と見なして良く, 環境のエネルギーと粒子数が E_2, N_2 となる状態数を $W_2(E_2, N_2)$ とすると

$$\text{環境のエントロピー} \quad S_2(E_2, N_2) = k \ln W_2(E_2, N_2), \quad (73)$$

$$\text{熱力学的関係式} \quad \frac{\partial S_2(E_2, N_2)}{\partial E_2} = \frac{1}{T}, \quad (74)$$

$$\frac{\partial S_2(E_2, N_2)}{\partial N_2} = -\frac{\mu}{T} \quad (75)$$

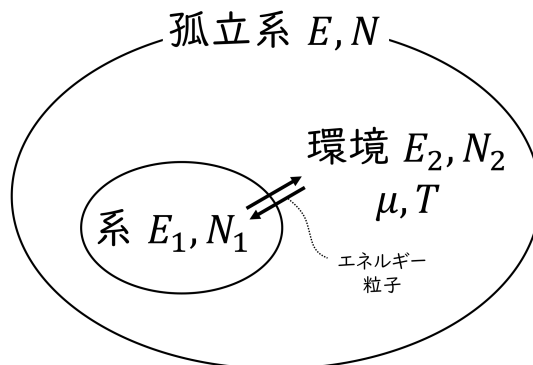


図 61 環境 (温度 T , 化学ポテンシャル μ) とエネルギー・粒子の交換をする系

が成り立つことから, 系の状態 r (エネルギー E_r , 粒子数 N_r) の出現確率はグランド・カノニカル分布

$$w_r = \frac{1}{\Xi} e^{(\mu N_r - E_r)/kT} \quad (36.6)$$

になることが導かれる (導出は下記). ここに

$$\Xi = \sum_r e^{(\mu N_r - E_r)/kT}$$

は大分配関数 (大きな状態和) であり, N 粒子系の分配関数 $Z_N = \sum e^{-E_r/kT}$ (和は粒子数 N の状態 r についてとる) を用いて

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\mu N/kT} Z_N \quad (36.7)$$

と表すこともできる.

なお, 系のエネルギーが E , 粒子数が N となる確率 $p(E, N)$ を得るには, そのような系の状態数 $W(E, N)$ [教科書の表記では $W_1(E, N)$] を掛けて

$$p(E, N) = \frac{W(E, N) e^{\beta(\mu N - E)}}{\Xi}$$

とすれば良い*27.

大きな状態和と熱力学的な量

系の粒子数 N の出現確率はグランド・カノニカル分布に従う. 今, 化学ポテンシャル μ の代わりに絶対活動度 [散逸能・フガシティ]

$$\lambda = e^{\mu/kT}$$

を導入すると, 平均の粒子数は

$$\langle N \rangle = \lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \ln \Xi \quad (36.10)$$

と表される (導出は下記).

*27 教科書では先の上式の $p(E, N)$ を導いてから, [それを状態数 $W_1(E, N)$ で割って,] 個々の状態の出現確率が式 (36.6): $w = e^{\beta(\mu N - E)}/\Xi$ となることを説明している.

前節の式 (35.19): $F = -kT \ln Z$ の導出の際に, 分配関数 (35.17): $Z = \sum_i W(E_i) e^{-E_i/kT}$ を, 和の中身のピークを与えるカノニカル集団 i に対する単一の項 $W(E_i) e^{-E_i/kT}$ に置き換えた. [本稿では積分 (71): $Z = \int_0^\infty dE e^{-\beta E} \Omega(E)$ で表記した ($\Omega(E) dE \rightarrow W(E_i)$).] 同様に大分配関数 (36.7): $\Xi = \sum_{N=0}^\infty e^{\mu N/kT} Z_N$ もまた, N に関する和の中身の最大項に置き換える ($\langle N \rangle$ が大きいとき有効 [ピークが鋭い (§ 18)]).

$$\Xi \simeq e^{\mu N/kT} Z_N, \quad \ln \Xi \simeq \frac{\mu N}{kT} + \ln Z_N. \quad (36.11)$$

ここで熱力学の結果 (25.13): $\mu N = G = F + pV$ と式 (35.19): $F = -kT \ln Z$ を代入すると, 上式は

$$pV = kT \ln \Xi \quad (36.13)$$

となる. これは式 (35.19): $F = -kT \ln Z$ と比較される結果であり, カノニカル分布における F と同じ役割をグランド・カノニカル分布において演じるのは pV である. [$\phi = -kT \ln \Xi (= pV)$ はグランド (カノニカル) ポテンシャルと呼ばれる [4, p.246]. 逆符号 $J = -pV (= +kT \ln \Xi)$ でグランド・ポテンシャルを定義する場合もある.]

なお, 上式 (36.11) が和 (36.7): $\Xi = \sum_{N=0}^\infty e^{\mu N/kT} Z_N$ の最大項である条件

$$\frac{\partial}{\partial N} \ln Z_N = -\frac{\mu}{kT}$$

は, 熱力学的関係式 $\mu = (\partial F / \partial N)_{T,V}$ を再現している.

Gibbs-Duhem の関係式

グランド・カノニカルにおいて, 専ら上式 (36.13): $pV = kT \ln \Xi$ に基づいて

$$p = \left(\frac{\partial [pV]}{\partial V} \right)_{T,\mu} \quad (36.14)$$

$$S = \left(\frac{\partial [pV]}{\partial T} \right)_{V,\mu} \quad (36.15)$$

$$N = \left(\frac{\partial [pV]}{\partial \mu} \right)_{T,V} \quad (36.16)$$

が導かれる (導出は下記, 第 1 式は自明). よって

$$d(pV) = p dV + S dT + N d\mu$$

であり, これを $d(pV) = p dV + V dp$ と等置すると **Gibbs-Duhem** の関係

$$S dT - V dp + N d\mu = 0 \quad (36.17)$$

が得られる. [この式の熱力学的な導出は問題 VIII.4 を見よ.]

§ 36, 式の導出など

教科書を多少, 補足・アレンジしつつ式の導出を行う.

■グランド・カノニカル分布 (36.6) の導出 系が状態 r (エネルギー $E_1 = E_r$, 粒子数 $N_1 = N_r$) をとるような全体系の状態数は, 環境のエネルギーと粒子数が $E_2 = E - E_r, N_2 = N - N_r$ となる場合の数 $W_2(E - E_r, N - N_r)$ に一致する (系の状態としては r の 1 通りしかないから). よって状態 r の出現確率は

$$w_r = \frac{W_2(E - E_r, N - N_r)}{\sum_{r'} W_2(E - E_{r'}, N - N_{r'})} \quad (76)$$

と表される (ここで全体系が孤立系であることに注意して, ミクロ・カノニカル集団に対する等重率の原理を用いた). 次いで $E_r (\ll E), N_r (\ll N)$ についての 1 次近似

$$\ln W_2(E - E_r, N - N_r) \simeq \ln W_2(E, N) - E_r \left. \frac{\partial}{\partial E_2} \ln W_2(E_2, N) \right|_{E_2=E} - N_r \left. \frac{\partial}{\partial N_2} \ln W_2(E, N_2) \right|_{N_2=N}$$

を行うと, 式 (73), 式 (74), 式 (75) より右辺第 2 項, 第 3 項において

$$\frac{\partial}{\partial E_2} \ln W_2(E_2, N) = \frac{1}{k} \frac{\partial S_2(E_2, N)}{\partial E_2} = \frac{1}{kT} = \beta, \quad \frac{\partial}{\partial N_2} \ln W_2(E, N_2) = \frac{1}{k} \frac{\partial S_2(E, N_2)}{\partial N_2} = -\frac{\mu}{kT} = -\mu\beta$$

なので,

$$\ln W_2(E - E_r, N - N_r) \simeq \ln W_2(E) + \beta(\mu N_r - E_r), \quad \therefore W_2(E - E_r, N - N_r) \simeq W_2(E, N) e^{\beta(\mu N_r - E_r)}$$

を得る. これを w_r の式 (76) に代入すると, グランド・カノニカル分布 (36.6):

$$w_r = \frac{e^{\beta(\mu N_r - E_r)}}{\sum_{r'} e^{\beta(\mu N_{r'} - E_{r'})}} = \frac{e^{\beta(\mu N_r - E_r)}}{\Xi}$$

が導かれる.

■平均粒子数 (36.10) の導出 粒子数 N の状態 r についての和を $\sum_{r'}$ で表すと, 系に N 個の粒子が含まれる確率は

$$\sum_r' \frac{1}{\Xi} e^{(\mu N_r - E_r)/kT} = \frac{e^{\mu N/kT}}{\Xi} \sum_r' e^{-E_r/kT} = \frac{\lambda^N Z_N}{\Xi}$$

で与えられる. ところが式 (36.10) の右辺は

$$\begin{aligned} \lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \ln \Xi &= \frac{\lambda}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \lambda} = \frac{\lambda}{\Xi} \frac{\partial}{\partial \lambda} \sum_N \lambda^N Z_N \quad (\because \text{式 (36.7)}) \\ &= \sum_N N \left(\frac{\lambda^N Z_N}{\Xi} \right) \end{aligned}$$

と書き換えられるので, これは粒子数の期待値 $\langle N \rangle$ になっている.

■式 (36.15): $S = \frac{\partial}{\partial T}(pV)$ の導出 本稿次節の式 (79) を示す際に,

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi = \mu \langle N \rangle - \langle E \rangle \quad (77)$$

の関係があることを見た. 右辺は $pV - TS$ と書き換えられる [本稿次節で補足]. 他方, 式 (36.13): $\ln \Xi = \beta pV$ より

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi = \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta pV) = pV + \beta \frac{\partial}{\partial \beta} (pV) = pV + \frac{1}{kT} \left(-kT^2 \frac{\partial}{\partial T} (pV) \right) = pV - T \frac{\partial}{\partial T} (pV)$$

であり, これらを等置して式 (36.15): $S = \frac{\partial}{\partial T}(pV)$ を得る.

注意 教科書では上式 (77) の代わりに, 和 $\Xi = \sum_N e^{\mu N/kT} Z_N$ を最大項で置き換えた式 $\ln \Xi = \beta \mu N + \ln Z_N$ を微分した

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi = \mu N - E$$

から出発している. 式 (77) における $\langle N \rangle, \langle E \rangle$ はグランド・カノニカル分布による平均であるのに対し, ここでは N は $e^{\mu N/kT} Z_N$ のピークを与える粒子数, $E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N$ はそのような粒子数のカノニカル集団に関する平均エネルギーであることに注意する.

■式 (36.16): $N = \frac{\partial}{\partial \mu} (pV)$ の導出 本稿次節の式 (78): $N = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi$ に式 (36.13): $\ln \Xi = \beta pV$ を代入すると, 式 (36.16): $N = \frac{\partial}{\partial \mu} (pV)$ が得られる.

注意 ここではグランド・カノニカル分布による平均粒子数 $\langle N \rangle$ を, (熱力学の立場で) 単に N と書いている. 教科書では式 (78) の代わりに, 等価な式 (36.16) を用いて

$$\langle N \rangle = \frac{\partial (\ln \Xi)}{\partial (\ln \lambda)} = \frac{\partial (pV/kT)}{\partial (\mu/kT)}$$

としている.

§ 36 について

■グランド・カノニカル分布 → カノニカル分布 平均粒子数 (36.10) の導出時に見出した系に N_r 個の粒子が含まれる確率

$$\frac{\lambda^{N_r} Z_{N_r}}{\Xi}$$

でグランド・カノニカル分布 (36.6):

$$w_r = \frac{1}{\Xi} e^{(\mu N_r - E_r)/kT} = \frac{\lambda^{N_r} e^{-E_r/kT}}{\Xi}$$

を割ると, 確かにカノニカル分布

$$\frac{e^{-E_r/kT}}{Z_{N_r}}$$

が得られる.

■平均粒子数の公式 (36.10): $\lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \ln \Xi$ について λ の代わりに μ を用いて,

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi \quad (78)$$

と書くこともできる. 実際,

$$\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi = \frac{1}{\beta \Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \mu} = \frac{1}{\beta \Xi} \frac{\partial}{\partial \mu} \sum_r e^{\beta(\mu N_r - E_r)} = \sum_r N_r \frac{e^{\beta(\mu N_r - E_r)}}{\Xi} = \langle N \rangle.$$

また

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi = \frac{1}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \beta} = \frac{1}{\Xi} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_r e^{\beta(\mu N_r - E_r)} = \sum_r (\mu N_r - E_r) \frac{e^{\beta(\mu N_r - E_r)}}{\Xi} = \mu \langle N \rangle - \langle E \rangle$$

なので, 平均エネルギーは

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi + \mu \langle N \rangle \quad (79)$$

で求まる. これはカノニカル分布での式 $\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$ と比較される.

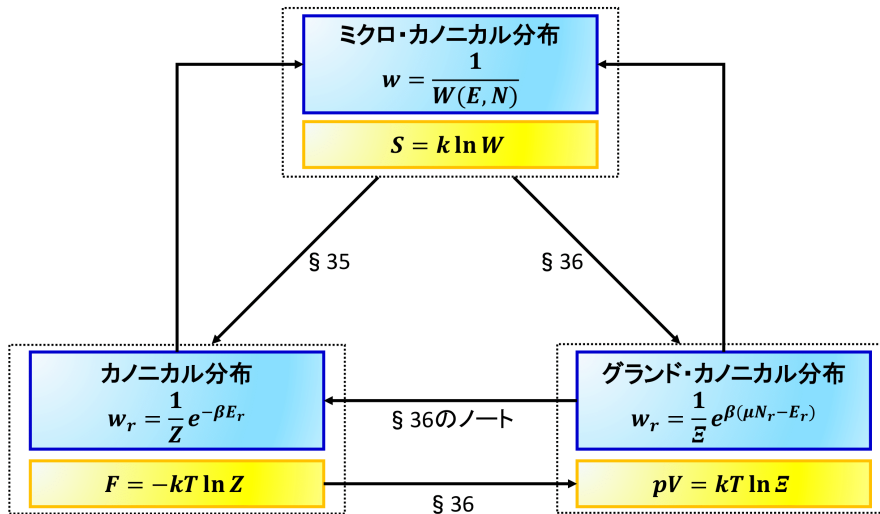


図 62 3つの分布の関係

■ 「これは $pV - TS$ とおなじである」 (p.185, l.1) について 熱力学の復習をしよう. 内部エネルギー E の全微分は式 (25.7):

$$dE = TdS - pdV + \mu dN \quad (80)$$

で与えられる. ここで内部エネルギー E の示量性

$$E(\alpha S, \alpha V, \alpha N) = \alpha E(S, V, N)$$

は, E が示量状態量 S, V, N の 1 次の同次関数であることを意味する. よって同次関数についての Euler の定理から

$$\begin{aligned} E &= S \frac{\partial E}{\partial S} + V \frac{\partial E}{\partial V} + N \frac{\partial E}{\partial N} \\ &= TS - pV + \mu N \end{aligned} \quad (81)$$

となる (Euler の方程式). 結果的に式 (80) は, 上式 (81) のように素直に積分されることになる. 式 (80) における係数 T, p, μ は S, V, N の関数だから, これは非自明な結果である [4, pp.59-60].

なお § 25 では, 示量性を S について

$$S(\alpha V, \alpha E, \alpha N) = \alpha S(V, E, N)$$

と表現して上式 (80) を導いた. そして式 (80) から式 (25.13):

$$G \equiv E - TS + pV = \mu N$$

を得た.

■ 3つの分布の関係 図 62 参照.

§ 37. 理想系の大きな状態和

理想気体

グランド・カノニカル分布から、理想気体の状態方程式

$$pV = \langle N \rangle kT$$

を導ける (導出は下記).

F-D 粒子系と B-E 粒子系

理想 F-D 粒子系, 理想 B-E 粒子系に対して, 大分配関数は

$$\Xi = \begin{cases} \prod_s (1 + y_s) & (\text{F-D 粒子系}) \\ \prod_s (1 - y_s)^{-1} & (\text{B-E 粒子系}) \end{cases}$$

と計算される (導出は下記). ここに ε_s をエネルギー準位として $y_s \equiv \lambda e^{-\varepsilon_s/kT}$ である. [本稿次節で「準位」と「状態」について考察.] これ以降, F-D 粒子に対して複号の上側を, B-E 粒子に対して複号の下側をとることにすれば, この結果は

$$\Xi = \prod_s (1 \pm y_s)^{\pm 1} \quad (37.11)$$

とまとめられる.

F-D 分布と B-E 分布

準位 ε_s を占める粒子数 n_s のグランド・カノニカル分布による平均

$$\langle n_s \rangle = \frac{1}{\Xi} \sum_N \lambda^N \sum_{\{n_{s'}\}} n_s \exp \left(-\frac{\sum_{s'} n_{s'} \varepsilon_{s'}}{kT} \right) \quad (82)$$

を, F-D 系と B-E 系に対して計算すると, F-D 分布と B-E 分布

$$\langle n_s \rangle = \frac{1}{e^{-(\mu - \varepsilon_s)/kT} \pm 1} \quad (37.15)$$

が導かれる (導出は下記).

§ 37, 式の導出など

■グランド・カノニカル分布による理想気体の状態方程式の導出 M-B 粒子から成る理想気体の分配関数 (35.24):

$$Z_N = z^N, \quad z = \sum_s e^{-\varepsilon_s/kT}$$

(ε_s は 1 粒子状態 s のエネルギー) は, 粒子の見分けがつかないとき

$$Z_N = \frac{1}{N!} z^N$$

と修正される．これを大分配関数の式 (36.7): $\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \lambda^N Z_N$ に代入して

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} (\lambda z)^N = e^{\lambda z} \quad (37.1)$$

を得る．これに対して

$$\text{式 (36.10)} : \langle N \rangle = \lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \ln \Xi \rightarrow \langle N \rangle = \lambda z, \quad (37.3)$$

$$\text{式 (36.13)} : pV = kT \ln \Xi \rightarrow pV = kT \lambda z$$

となるので，理想気体の状態方程式

$$pV = \langle N \rangle kT$$

を得る．

■大分配関数 (37.11) の導出 エネルギー準位 ε_s の占有数を n_s と書き，粒子数一定の条件 $\sum_s n_s = N$ を満たす占有数の組 $\{n_s\}$ に関する和を $\sum_{\{n_s\}}'$ で表す．F-D 粒子系に対して，可能な占有数は $n_s = 0, 1$ のみである．すると大分配関数は

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \lambda^N \sum_{\{n_s\}}' \exp\left(-\frac{\sum_s n_s \varepsilon_s}{kT}\right) \quad (37.4)$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n_s\}}' \lambda^{\sum_s n_s} \exp\left(-\frac{\sum_s n_s \varepsilon_s}{kT}\right)$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n_s\}}' \prod_s \left(\lambda e^{-\varepsilon_s/kT}\right)^{n_s}$$

$$= \sum_{\{n_s\}} \prod_s y_s^{n_s} \quad (y_s \equiv e^{-\varepsilon_s/kT}) \quad (37.5)$$

$$= \prod_s \left(\sum_{n_s} y_s^{n_s}\right)$$

$$= \begin{cases} \prod_s \left(\sum_{n_s=0,1} y_s^{n_s}\right) = \prod_s (1 + y_s) & \text{(F-D 粒子系)} \\ \prod_s \left(\sum_{n_s=0}^{\infty} y_s^{n_s}\right) = \prod_s (1 - y_s)^{-1} & \text{(B-E 粒子系)} \end{cases}$$

となる．

■グランド・カノニカル分布による F-D 分布と B-E 分布 (37.15) の導出 粒子数分布の式 (82) は

$$\langle n_s \rangle = y_s \frac{\partial}{\partial y_s} \ln \Xi_s, \quad \Xi_s \equiv (1 \pm y_s)^{\pm 1} \quad (37.12)$$

と同じである [本稿次節で確認]．よって

$$\langle n_s \rangle = \frac{y_s}{1 \pm y_s} = \left(\frac{1}{\lambda} e^{\varepsilon_s/kT} \pm 1\right)^{-1} = \frac{1}{e^{-(\mu - \varepsilon_s)/kT} \pm 1} : (37.15).$$

§ 37 について

■グランド・カノニカル分布による理想気体の取り扱い 内部エネルギーの計算を書き加えておく。理想気体の大分配関数 (37.1): $\Xi = e^{\lambda z}$ に対してエネルギーの公式 (79): $\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi + \mu \langle N \rangle$ を適用すると,

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta}(\lambda z) + \mu \langle N \rangle.$$

ここで

$$\frac{\partial \lambda}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial \beta} e^{\beta \mu} = \mu \lambda, \quad \frac{\partial z}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial \beta} \left[V \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} \right] = -\frac{3}{2\beta} z$$

および, 状態方程式の導出時に見出した関係 $\langle N \rangle = \lambda z$ より

$$\frac{\partial}{\partial \beta}(\lambda z) = \mu \lambda z - \frac{3\lambda z}{2\beta} = \mu \langle N \rangle - \frac{3\langle N \rangle}{2\beta}$$

となるので, 良く知られた関係

$$\langle E \rangle = \frac{3\langle N \rangle}{2\beta} = \frac{3}{2} \langle N \rangle kT$$

が得られる.

■「準位」と「状態」 縮退しているエネルギー準位を異なる準位と見なせば, 個々の粒子の微視的状态 s はエネルギー準位 ε_s と 1 対 1 に対応すると考えられる. 系全体の微視的状态は, エネルギー準位の占有数の組 $\{n_s\}$ によって指定される.

■平均粒子数の式 (教科書 p.187, 1.5) について 大分配関数 (37.11) の導出と同様にして,

$$\frac{1}{\Xi} \sum_{\{n_{s'}\}} n_s \prod_{s'} y_{s'}^{n_{s'}} = \frac{1}{\Xi} \sum_N \lambda^N \sum_{\{n_{s'}\}} n_s \exp\left(-\frac{\sum_{s'} n_{s'} \varepsilon_{s'}}{kT}\right) = \langle n_s \rangle : (82).$$

■式 (37.12) の確認

$$\begin{aligned} \langle n_s \rangle &= \frac{\sum_{\{n_{s'}\}} n_s y_1^{n_1} y_2^{n_2} \dots}{\sum_{\{n_{s'}\}} y_1^{n_1} y_2^{n_2} \dots} \\ &= \frac{(\sum_{n_s} n_s y_s^{n_s}) (\sum_{\{n_{s'}\}}'' y_1^{n_1} y_2^{n_2} \dots)}{(\sum_{n_s} y_s^{n_s}) (\sum_{\{n_{s'}\}}'' y_1^{n_1} y_2^{n_2} \dots)} \quad \left(\sum_{\{n_{s'}\}}'' \text{は } n_s \text{ を除く } \{n_{s'}\} \text{ についての和} \right) \\ &= y_s \frac{\partial}{\partial y_s} \ln \left(\sum_{n_s} y_s^{n_s} \right) \\ &= y_s \frac{\partial}{\partial y_s} \ln \{(1 \pm y_s)^{\pm 1}\} \quad (\because \text{大分配関数 (37.11) の導出過程}) \\ &= y_s \frac{\partial}{\partial y_s} \ln \Xi_s : (37.12). \end{aligned}$$

第 4 の等号において $y_s \equiv e^{(\mu - \varepsilon_s)/kT}$ を思い出すと, B-E 粒子に対しては無限級数和が収束する条件から, $\langle n_s \rangle$ の定義域が

$$\varepsilon_s > \mu$$

に限定されることになる.

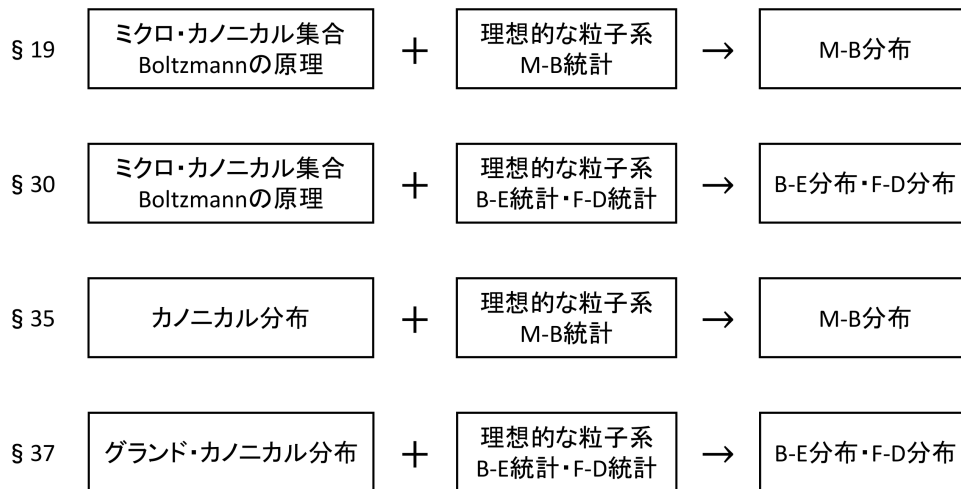


図 63 理想系の粒子数分布の導出 (まとめ)

■F-D 分布と B-E 分布の導出について § 30 のノートにも書いたが、改めてまとめると、§ 30 ではエネルギーと粒子数が一定の系 (ミクロ・カノニカル集合) のエントロピーが、Boltzmann の関係式で与えられることを考え、エントロピーが最大となる条件から B-E 分布と F-D 分布を導いた。ところで我々は、ミクロ・カノニカル集合に対する Boltzmann の原理 (と等重率の仮定) が、

- (T, V, N) が一定の系に対するカノニカル分布
- (T, V, μ) が一定の系に対するグランド・カノニカル分布

と等価であることを学んだ (§ 36 のノートの図 62 を参照)。そして § 37 ではグランド・カノニカル分布から改めて、自由粒子系に対する B-E 分布と F-D 分布を導いた (図 63 参照)。(なおカノニカル分布の代わりにグランド・カノニカル分布から出発することには、全粒子数 N が一定の拘束条件がないため (大) 分配関数の評価が可能になるという利点がある。)

問題

VIII.1 カノニカル集合におけるエネルギーの分散 $\langle(\Delta E)^2\rangle = kT^2 C_V$ の導出

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \sum_r E_r \frac{e^{-\beta E_r}}{Z} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta}, \\ \langle E^2 \rangle &= \sum_r E_r^2 \frac{e^{-\beta E_r}}{Z} = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2}, \\ \therefore C_V &= \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = -k\beta^2 \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = k\beta^2 \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) = k\beta^2 \left\{ -\frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 + \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \right\} = k\beta^2 (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2) \\ &= k\beta^2 \langle(\Delta E)^2\rangle. \end{aligned}$$

VIII.2 グランド・カノニカル集合における粒子数の分散 $\langle(\Delta N)^2\rangle = kT(\partial N/\partial\mu)_{T,V}$ の導出

$$\begin{aligned}\langle N \rangle &= \sum_r N_r \frac{e^{\beta(\mu N_r - E_r)}}{\Xi} = \frac{1}{\beta \Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \mu}, \\ \langle N^2 \rangle &= \sum_r N_r^2 \frac{e^{\beta(\mu N_r - E_r)}}{\Xi} = \frac{1}{\beta^2 \Xi} \frac{\partial^2 \Xi}{\partial \mu^2}, \\ \therefore kT \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right) &= \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial}{\partial \mu} \left(\frac{1}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \mu} \right) = \frac{1}{\beta^2} \left\{ -\frac{1}{\Xi^2} \left(\frac{\partial \Xi}{\partial \mu} \right)^2 + \frac{1}{\Xi} \frac{\partial^2 \Xi}{\partial \mu^2} \right\} = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 \\ &= \langle (\Delta N)^2 \rangle.\end{aligned}$$

VIII.4 Gibbs-Duhem の関係の熱力学による導出

(1) [4, p.60] ここでは多成分系を考える. Euler 方程式 (81): $E = TS - pV + \sum_i \mu_i N_i$ (教科書での導出は § 25) の全微分は

$$\begin{aligned}dE &= TdS - pdV + \sum_i \mu_i dN_i \\ &\quad + SdT - Vdp + \sum_i N_i d\mu_i\end{aligned}$$

となる. $dE = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dN_i$ とより, Gibbs-Duhem の関係 (36.17):

$$SdT - Vdp + \sum_i N_i d\mu_i = 0$$

を得る.

(Gibbs の) 相律 成分数を c とすると, Gibbs-Duhem の関係における変数は $T, p, \{\mu_i\}$ の $2 + c$ 個である. p 個の相がある場合 [圧力 p と相の数 p の混同に注意], Gibbs-Duhem の関係は各々の相ごとに成り立つので, 系の熱力学自由度は $c - p + 2$ となる (相律). すると例えば $c = 1$ 成分の系で固体・液体・気体の $p = 3$ 相が共存する自由度は 1 なので, 三重“点”となることが説明できる.

相律の別証 Gibbs-Duhem の関係式の代わりに, その基となる式 (25.12): $E = TS - pV + \sum_i \mu_i N_i$ (いずれも状態変数の示量性から導かれた) を用いて次のように相律を導出することもできる [23, pp.15–17].

式 (25.12) より

$$\begin{aligned}G \equiv E + pV - TS &= \sum_{\alpha} \mu_i N_i : (25.13) \\ \rightarrow \text{示量性 } G(T, p, \lambda N) &= \lambda G(T, p, N). \quad (N = \{N_i\})\end{aligned}$$

一方, 化学ポテンシャルは系全体を λ 倍しても変化しない. これは化学ポテンシャルが各成分の粒子数比にのみ依存することとして表される. すなわち平衡にある相 p に含まれる成分 i の化学ポテンシャルを $\mu_i^{(p)}$, 粒子数を $N_i^{(p)}$ とすると,

$$\mu_i^{(p)} = f \left(T, p, \frac{N_1^{(p)}}{N_c^{(p)}}, \dots, \frac{N_{c-1}^{(p)}}{N_c^{(p)}} \right)$$

となる.

- $\mu_i^{(p)}$ の独立変数は

$T, p \dots$ 各相に共通 \rightarrow 2 個

$$\frac{N_1^{(p)}}{N_c^{(p)}}, \dots, \frac{N_{c-1}^{(p)}}{N_c^{(p)}} \dots p \text{ 相ごとの, } (c-1) \text{ 個の個数比} \rightarrow p(c-1) \text{ 個}$$

の合計 $2 + p(c-1)$ 個

- 相平衡条件 (§ 25)

$$\text{ある成分 } i \text{ に対し } \mu_i^{(1)}, \dots, \mu_i^{(p-1)} = \mu_i^{(p)} \rightarrow (p-1) \text{ 個}$$

であり, これが全成分 $i = 1, \dots, c$ に対して成り立つので $c(p-1)$ 個

よって自由度, すなわち相平衡条件を満たしながら動かす熱力学変数の数は

$$f = \{2 + p(c-1)\} - c(p-1) = 2 + c - p \quad (c: \text{成分 } i \text{ の数, } p: \text{相の数})$$

となる.

(2) 等温, 定圧の下で Gibbs-Duhem の関係は

$$\sum_i N_i d\mu_i = 0$$

と簡略化される. 今 A, B の 2 成分系を考えると,

$$\begin{aligned} 0 &= N_A \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial N_B} \right)_{T,p} + N_B \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial N_B} \right)_{T,p} \\ &= (1-x) \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial x} \right)_{T,p} + x \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial x} \right)_{T,p} \end{aligned}$$

となる ($x = N_B/N$ は B の濃度). (これを Gibbs-Duhem の関係ということがある.)

VIII.7 不純物準位の電子数

本問では問題 VII.6 の結果を再考する [24, pp.42-43].

平衡系に対する平均の粒子数分布 (F-D 分布など) を適用するには, 系が次の条件を満たしている必要がある.

1. 大きな系であるか, または小さな系であっても熱浴に接していること.
 - 量子ドットは孤立した人工的な原子のように振舞うので, 統計分布関数を適用できない.
2. 粒子が互いに強い相互作用を持たないこと.
 - 電子は負の電荷を持ち互いに反発するので, この仮定が良い近似にならない場合もある.

半導体の不純物準位は, 統計分布の近似が成立しない代表的な例である. 1 つの不純物準位はスピンの上向きと下向きの 2 つの電子を捕獲できるので, 図 64 に示した 4 つの状態をとり得る. 状態 (iv) における余分のエネルギー U は電子間の Coulomb 反発に起因し, “Hubbard (ハバード) の U ” と呼ばれる. これにより第 2 の電子は, 第 1 の電子ほど強く束縛されない.

ここで 1 つの不純物準位を系と見て, この準位を n 個の電子が占め系のエネルギーが E となる確率に, グランド・カノニカル分布

$$p(n, E) = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta(E - n\mu)}$$

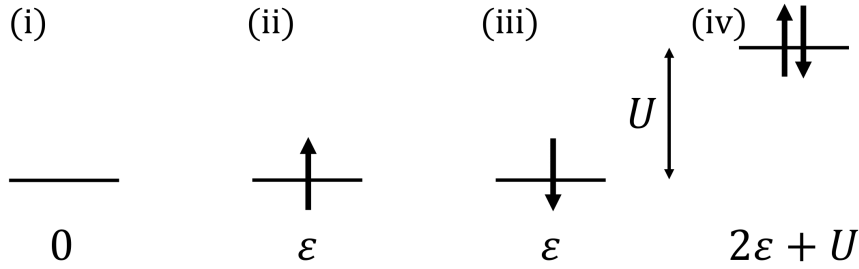


図 64 2 つまで電子を捕獲できる不純物準位における 4 つの可能な状態. 矢印は電子のスピンの向きを表す. 各状態のエネルギーを書き添えた.

を適用しよう ($\beta \equiv 1/kT$). このとき大分配関数は, 図 64 の可能な 4 状態 (i)-(iv) に関する和

$$\Xi = \sum e^{-\beta(E-n\mu)} = 1 + 2e^{-\beta(\varepsilon-\mu)} + e^{-\beta(2\varepsilon+U-2\mu)}$$

で与えられる. これを用いて, 平均の電子数は

$$\begin{aligned} \langle n \rangle &= 0 \cdot p(0,0) + 1 \cdot p(1,\varepsilon) + 1 \cdot p(1,\varepsilon) + 2 \cdot p(2,2\varepsilon+U) = \frac{2}{\Xi} \{e^{-\beta(\varepsilon-\mu)} + e^{-\beta(2\varepsilon+U-2\mu)}\} \\ &= \frac{e^{-\beta(\varepsilon-\mu)} + e^{-\beta(2\varepsilon+U-2\mu)}}{\frac{1}{2} + e^{-\beta(\varepsilon-\mu)} + \frac{1}{2}e^{-\beta(2\varepsilon+U-2\mu)}} = \frac{1 + e^{-\beta(\varepsilon+U-\mu)}}{1 + \frac{1}{2}e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + \frac{1}{2}e^{-\beta(\varepsilon+U-\mu)}} \end{aligned}$$

と計算される.

電子間の Coulomb 相互作用を無視して $U = 0$ と置くと,

$$\langle n \rangle = \frac{1 + e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}}{1 + \frac{1}{2}e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + \frac{1}{2}e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}} = \frac{e^{-\beta(\varepsilon-\mu)/2} (e^{\beta(\varepsilon-\mu)/2} + e^{-\beta(\varepsilon-\mu)/2})}{\frac{1}{2} (e^{\beta(\varepsilon-\mu)/2} + e^{-\beta(\varepsilon-\mu)/2})^2} = \frac{2}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} = 2f(\varepsilon, \mu, T)$$

となる. 最右辺において f は F-D 分布関数であり, 係数 2 はスピンの自由度と解釈できる. 逆に U が大きい極限では

$$\langle n \rangle = \frac{1}{1 + \frac{1}{2}e^{\beta(\varepsilon-\mu)}} = \frac{1}{1 + e^{\beta\{\varepsilon - (\mu + \beta^{-1} \ln 2)\}}}$$

となる. これは問題 VII.6 で得た結果に一致している. この極限では 2 つ目の電子が入れず, 不純物準位は電子を 1 個まで捕獲できることになるものの, 可能なスピンの値が 2 通りあるために, 占有数は Fermi 分布関数と異なっている.

第 IX 章 理想的でない気体

- 一般に物質系の相転移は原子間相互作用が本質的で、理想系として扱えない。
- 「これからの 2 つの章では、古典力学の範囲で議論できるような相互作用のある系の問題のうちで、簡単なもの 2,3 についてみてゆこう」 (p.139, 1.10-12).

§ 38. ビリアル展開

実在気体の理想気体からのずれを考える。体積 V の中の $N (\gg 1)$ 粒子系に対して、粒子 (原子) 間相互作用を考慮して、ハミルトニアンを

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i>j} \phi(r_{ij})$$

と書く (r_{ij} は原子 i, j 間の距離)。[質量 m は原子に共通で、ポテンシャルの関数形 $\phi(r)$ もすべての原子対に共通である.] 分配関数は

$$Z = \frac{1}{N!} \int e^{-H/kT} \frac{d^{3N}x d^{3N}p}{h^{3N}} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3N/2} \Omega(T, V), \quad (38.3)$$

$$\Omega(T, V) = \frac{1}{N!} \int \exp \left\{ -\frac{\sum_{i>j} \phi(r_{ij})}{kT} \right\} d^{3N}x : \text{配置分配関数 (配置状態和)} \quad (38.6)$$

である。配置分配関数を計算するにあたって、次の場合分けを行う。

1. 原子間の力が遠くまで及んでいる場合 (電離気体における Coulomb エネルギー ($\sim 1/r$)) [§ 41]
2. ポテンシャル・エネルギーが距離とともに急激に減少する場合 (中性の原子・分子間相互作用)

ここでは第 2 の場合を想定すると、

$$f_{ij}(r_{ij}) \equiv e^{-\phi(r_{ij})/kT} - 1$$

は小さな原子間距離でしか積分に効かない (図 65, 図 66 参照)。配置分配関数は f_{ij} による級数展開の形をとり、そこで f_{ij} の 1 次の寄与までを具体的に調べると、

$$\Omega = \frac{V^N}{N!} \left\{ 1 + \frac{N}{2} \frac{N}{V} \int_0^\infty f(r) 4\pi r^2 dr + \dots \right\} \quad (83)$$

と表される ($f(r) \equiv e^{-\phi(r)/kT} - 1$, 導出は下記)。ここから気体の自由エネルギーは

$$F = -kT \ln Z = F_0 + \frac{RT}{V} B(T) + \dots, \quad (84)$$

$$F_0 = -kT \ln \left\{ \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3N/2} \frac{V^N}{N!} \right\} : \text{理想気体の自由エネルギー,}$$

$$B(T) = -\frac{N}{2} \int_0^\infty f(r) 4\pi r^2 dr,$$

圧力は

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{RT}{V} \left(1 + \frac{B}{V} + \dots \right) \quad \left(\because -\frac{\partial F_0}{\partial V} = \frac{RT}{V} : \text{理想気体の圧力} \right) \quad (85)$$

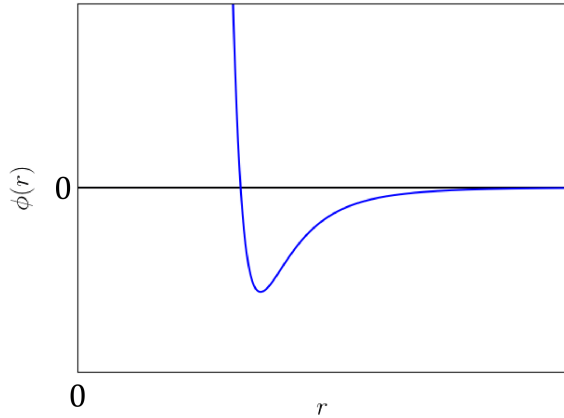


図 65 原子間の相互作用ポテンシャル $\phi(r)$ の典型的な概形

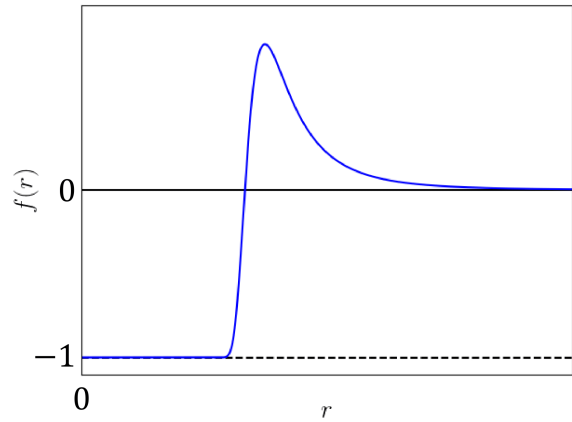


図 66 対応する $f(r) = e^{-\phi(r)/kT} - 1$ の概形

となる [上式 (84) の導出は本稿次節]. 実は式 (85) は圧力の $1/V$ によるベキ展開となっており, ビリアル展開と呼ばれる [これは低密度ほど理想気体近似が良くなることと整合している]. $B(T)$ を第 2 ビリアル係数と呼ぶ.

■ 配置分配関数の式 (83) の導出

$$\begin{aligned} \Omega &= \frac{1}{N!} \int \exp \left\{ -\frac{\sum_{i>j} \phi(r_{ij})}{kT} \right\} d^{3N}x \\ &= \frac{1}{N!} \int \prod_{i>j} (1 + f_{ij}) d^{3N}x \\ &\simeq \frac{1}{N!} \int \left(1 + \sum_{i>j} f_{ij} \right) d^{3N}x \end{aligned}$$

であり, 最右辺の被積分関数における第 1 項の寄与は $\int d^{3N}x = V^N$ となる. また第 2 項について,

$$\int \sum_{i>j} f_{ij} d^{3N}x = \sum_{i>j} \int f_{ij} d^3x_i d^3x_j d^{3(N-2)}x = V^{N-2} \sum_{i>j} \int f_{ij} d^3x_i d^3x_j$$

であり, 最右辺の各原子対ごとの積分は積分変数の名前が異なるだけで同じものだから,

$$\begin{aligned} V^{N-2} \sum_{i>j} \int f_{ij} d^3x_i d^3x_j &= V^{N-2} \binom{N}{2} \int f_{12} d^3x_1 d^3x_2 \\ &\simeq \frac{1}{2} V^N \left(\frac{N}{V} \right)^2 \int f_{12} d^3x_1 d^3x_2 \quad \left(\cdot \binom{N}{2} = \frac{N(N-1)}{2} \simeq \frac{N^2}{2} \right) \end{aligned}$$

と書ける. これを評価するために重心座標と相対座標

$$\mathbf{R} \equiv \frac{\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2}{2}, \quad \mathbf{r} \equiv \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$$

への変数変換を行い, $f_{12}(r_{12}) \rightarrow f(r)$ と改めると, $d^3x_1 d^3x_2 = d^3X d^3x$ より

$$\frac{1}{2} V^N \left(\frac{N}{V} \right)^2 \int f_{12}(r_{12}) d^3x_1 d^3x_2 = \frac{1}{2} V^N \left(\frac{N}{V} \right)^2 \int d^3X \int f(r) d^3x \simeq \frac{1}{2} V^N \left(\frac{N}{V} \right)^2 V \int f(r) 4\pi r^2 dr$$

となる ($r \rightarrow \infty$ で $f(r) \rightarrow 0$ となることを踏まえ、積分範囲を 0 から ∞ に拡張した)。以上を冒頭の式に戻して、配置分配関数の式 (83) を得る。

§ 38 について

■ハミルトニアン (38.1) における粒子対の和について 2 粒子 (分子) i, j の間の相互作用のポテンシャルを $\phi_{ij}(r_{ij})(= \phi_{ji}(r_{ji}))$ とすると ($r_{ij}(= r_{ji})$ は分子間距離), 分子間力の相互作用エネルギーは

$$\sum \phi_{ij}$$

と表される。ここで \sum は全ての分子対にわたる和を表しており、次のような表記法がある。

$$\sum_{\text{分子対}}, \quad \sum_{i>j}, \quad \sum_{i<j}, \quad \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}.$$

実際これが相互作用ポテンシャルになっていることは、

$$\begin{aligned} -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_k} \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \phi_{ij} &= -\frac{1}{2} \left(\sum_{i(\neq k)} \frac{\partial \phi_{ik}}{\partial \mathbf{r}_k} + \sum_{j(\neq k)} \frac{\partial \phi_{kj}}{\partial \mathbf{r}_k} \right) \\ &= -\sum_{i(\neq k)} \frac{\partial \phi_{ki}}{\partial \mathbf{r}_k} \\ &= -\sum_{i(\neq k)} \frac{\partial \phi_{ki}}{\partial r_{ki}} \hat{\mathbf{r}}_{ki} \quad \left(\frac{\partial r_{ki}}{\partial \mathbf{r}_k} = \frac{\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_i}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_i|} \equiv \hat{\mathbf{r}}_{ki} : \text{方向単位ベクトル} \right) \\ &= \sum_{i(\neq k)} \mathbf{f}_{ki} \quad \left(\mathbf{f}_{ki} = -\frac{\partial U_{ki}}{\partial r_{ki}} \hat{\mathbf{r}}_{ki} : \text{分子 } k \text{ が分子 } i(\neq k) \text{ から受ける中心力} \right) \end{aligned}$$

が分子 k に働く力を正しく与えていることから確かめられる。

また全相互作用ポテンシャルが粒子対の和で与えられることは、次のように考えれば明瞭に理解できる [5, p.189]. 求める対のエネルギーは、全分子が互いに無限に離れており力を及ぼしあっていない状態から、各分子間距離が $\{r_{ij}\}$ で与えられる配置まで全ての分子を運ぶ際にする仕事である。初めに分子 1 を無限遠から持ち運び、次に分子 2 を無限遠から持ち運び、……という具合に、この作業を段階的に行うことを考えると、

1. 分子 1 を運ぶときには他の分子は無限に離れていて力を及ぼさないから、仕事を必要としない。
2. 次に分子 2 を運ぶときには、
すでに配置されている分子 1 との相互作用に逆らって ϕ_{12} の仕事をしなければならない。
3. 続いて分子 3 を運ぶときには、同様に $\phi_{12} + \phi_{13}$ の仕事をしなければならない。

(ある分子を運んでいる間、他の分子を固定している力は仕事をしないことに注意する。) こうして全体の仕事は分子対にわたる和 $\sum_{j>i} \phi_{ij}$ となる (図 67 参照)。

■「古典近似での状態和は (20.12) によって」(p.190, l.2,3) について 式 (20.12) は 1 粒子系の分配関数 z である。ここでは原子間相互作用を考えているため、 N 原子系の分配関数を z^N として求めることはできず、式 (35.2) に基づき分配関数を $6N$ 次元の Γ 空間にわたる積分 (38.2) で表さなければならない。

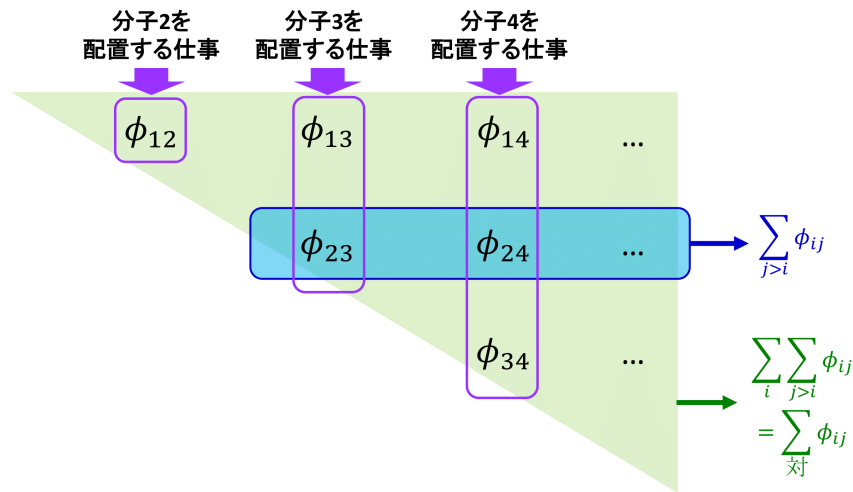


図 67 相互作用ポテンシャルの全分子対にわたる和

■Coulomb 相互作用が遠方まで及ぶこと (p.190) について 例えば希ガスの原子間力の良いモデルである Lennard-Jones ポテンシャルは, 原子間距離 $r \rightarrow \infty$ で $1/r^6$ に従ってゼロに近づく. これと比べると Coulomb 相互作用 ($\sim 1/r$) はゆっくりと減少している. 実際, Coulomb 相互作用による断面積は無限大となる. これは Coulomb 力の到達距離が長いから, 場の中心の無限遠方を通る粒子も力を感じて, 散乱されることを表していると解釈できる [25, p.145].

■式 (38.12): $dx_1 dx_2 = dx_0 dx$ について 重心座標 (x_0, x_1, x_2) と相対座標 (x, y, z) の式

$$\frac{1}{2}(x_1 + x_2) = x_0, \quad x_2 - x_1 = x, \quad \text{etc.} \quad (38.11)$$

より

$$\frac{\partial(x_0, x)}{\partial(x_1, x_2)} = \begin{vmatrix} 1/2 & 1/2 \\ -1 & 1 \end{vmatrix} = 1, \quad \therefore dx_1 dx_2 = dx_0 dx$$

である. 教科書ではこの関係を図形的に確かめていることが注目される.

■「重心座標に関する積分は体積 V を与える」(p.192 下 2 行) について 簡単のために一辺 L , 体積 $V = L^3$ の立方体領域 $0 \leq x, y, z \leq L$ を考えると, 変数 (x_1, x_2) の積分領域は図 68 の正方領域 $0 \leq x_1, x_2 \leq L$ となる. 上式 (38.11) により, 対応する重心座標 x_0 と相対座標 x の積分範囲は次のようになる.

- 先に x_0 の積分を実行する場合
 x を $-L \leq x \leq L$ の範囲で任意に固定し, x_0 について $\frac{|x|}{2} \leq x_0 \leq L - \frac{|x|}{2}$ の範囲で積分する.
 次いで x について $-L \leq x \leq L$ の範囲で積分する.
- 先に x の積分を実行する場合
 - $0 \leq x_0 \leq L/2$ のとき, x について $-2x_0 \leq x \leq 2x_0$ の範囲で積分し,
 次いで x_0 について $0 \leq x_0 \leq L/2$ の範囲で積分する.
 - $\frac{L}{2} \leq x_0 \leq L$ のとき, x について $-2(L - x_0) \leq x \leq 2(L - x_0)$ の範囲で積分し,
 次いで x_0 について $\frac{L}{2} \leq x_0 \leq L$ の範囲で積分する.

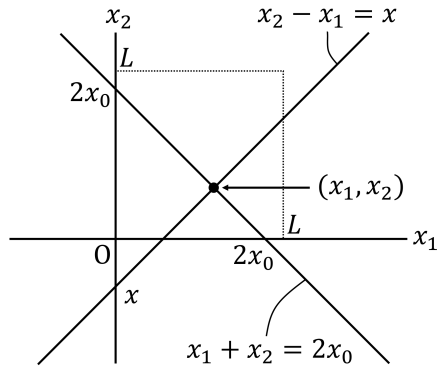


図 68 変数 (x_1, x_2) の積分領域

いずれも重心座標 x_0 の積分範囲は期待されるように、 $0 \leq x_0 \leq L$ の範囲に収まっていることに注意する。ここでは先に x の積分を実行する方が容易である。 x_0 に関する積分は x に関する積分から分離でき (x_0 の範囲に関わらず x に関する積分は $-\infty$ から ∞ に拡張される), $0 \leq x_0 \leq L$ の範囲の積分にまとめられる。よって「重心座標に関する積分は体積 V を与える」(p.192 下 2 行)。

■ 「 F_0 は理想気体の自由エネルギーに当る項」(式 (38.15) の下 2 行) について カノニカル分布による理想気体の取り扱いを示した § 21 のノートを参照。

■ 自由エネルギーの式 (84) 導出の補足

$$F = -kT \ln Z = -kT \ln \left\{ \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3N/2} \Omega \right\}$$

に配置分配関数 Ω の式 (83) を代入すると、

$$\begin{aligned} F &= -kT \ln \left\{ \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3N/2} \frac{V^N}{N!} \right\} - kT \ln \left\{ 1 + \frac{N}{2} \frac{N}{V} \int_0^\infty f(r) 4\pi r^2 dr + \dots \right\} \\ &= F_0 - kT \frac{N}{2} \frac{N}{V} \int_0^\infty f(r) 4\pi r^2 dr + \dots \quad (\because \ln(1+x) \simeq x, |x| \ll 1) \\ &= F_0 + \frac{RT}{V} B(T) \quad (\because kN = R) \end{aligned}$$

■ 「気体の状態方程式 (38.17) は圧力を $1/V$ のべき級数で展開している」(p.194, l.2,3) について 配置分配関数の f_{ij} による級数展開 (38.6) から現れる各項は、因子 f_{ij} に原子 i, j をつなぐ線を充てて得られる N 粒子グラフに対応付けて系統的に整理することができ、このときグラフのクラスターは分離できる積分に対応することになる。この下で

$$b_l \sim (\text{区別の付かない } l \text{ 粒子から成るクラスターの全「種類」の和})$$

とすると、(配置) 分配関数は b_l のべきに展開され、圧力と粒子数密度は問題 IX.3 の式

$$p = kT \sum_{l=1}^{\infty} b_l z^l : (110), \quad \frac{N}{V} = \sum_l l b_l z^l : (111)$$

のように与えられることが見出される (クラスター展開). 第 1 式における z は第 2 式により (N/V) のべきに展開できるから, 圧力もまた (N/V) のべきに展開されることになる (ビリアル展開) [4, pp.404–416].

もっとも続く 2 節で見るように, 最低次の補正でもある程度満足のいく結果を引き出すことができる.

■「ビリアル」について ビリアル展開, ビリアル定理の「ビリアル (virial)」はいずれも人名ではない (問題 III.3 も参照).

§ 39. 第 2 ビリアル係数と Van der Waals 方程式

第 2 ビリアル係数の温度変化

図 65 のポテンシャル $\phi(r)$ に対して, $r > r_0$ で [引力相互作用 $\phi(r) < 0$, したがって] $\phi(r) < 0$ となるような距離 r_0 を定義することができる. この r_0 に対して $\phi(r)$ を, [剛体球ポテンシャルと引力ポテンシャル]

$$\phi_{\text{approx}}(r) = \begin{cases} \infty & (r < r_0) \\ \phi(r) & (r > r_0) \end{cases}$$

で近似し, $r > r_0$ で $|\phi(r)| \ll kT$ を仮定すると, 前節の第 2 ビリアル係数は

$$B(T) \equiv \frac{N}{2} \int_0^\infty (1 - e^{-\phi(r)/kT}) 4\pi r^2 dr = b - \frac{a}{RT}, \quad (86)$$

$$b \equiv \frac{N}{2} \frac{4\pi}{3} r_0^3 (> 0),$$

$$a \equiv \frac{N^2}{2} \int_{r_0}^\infty (-\phi) 4\pi r^2 dr (> 0) \quad (87)$$

となる. (このとき $B(T)$ は温度 $T_B = a/Rb$ で符号が入れ替わる.)

気体の膨張係数と Joule-Thomson 効果

Joule-Thomson 過程ではエンタルピー H を一定にして気体の圧力 p を減少させる (§ 3). よって $(\partial T/\partial p)_H > 0$ ならば気体の温度は減少し, Joule-Thomson 過程を気体の液化に利用できる. ここで式 (5.23):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{VT}{C_p} \left(\alpha - \frac{1}{T}\right)$$

の符号を決める差 $\alpha - \frac{1}{T}$ は膨張係数 α の理想気体に対する値 $\frac{1}{T}$ からのずれである. これをビリアル展開において $B(T) = b - \frac{a}{RT}$: (86) として得られる状態方程式

$$p + \frac{a}{V^2} = \frac{RT}{V} \left(1 + \frac{b}{V}\right) \quad (88)$$

に基づいて計算すると,

$$\alpha - \frac{1}{T} = \frac{1}{VT} \left(\frac{2a}{RT} - b\right) \quad (89)$$

が得られる [導出を本稿次節で補足]. よって気体の温度が減少する条件 $\alpha - \frac{1}{T} > 0$ は

$$T < \frac{2a}{bR} : \text{反転温度}$$

であり, 水素など分子間引力の弱い気体に対して式 (87) の a は, したがって反転温度は低い.

Van der Waals 方程式

第2ビリアル係数(86): $B(T) = b - \frac{a}{RT}$ に対する状態方程式(88)は[今考えている $1/V$ までの近似の下で] $1 + \frac{b}{V} \rightarrow (1 - \frac{b}{V})^{-1}$ と置き換えられるので,

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (90)$$

となる. 理想気体の状態方程式と比べると,

- 気体の圧力 p は理想気体よりも a/V^2 だけ減少しており [a は引力相互作用に関係],
- 気体原子の運動領域は容積 V から b (~ 原子の排除する体積) を引いた $(V - b)$ に置き換わっている

と解釈できる.

また, このときエネルギーは

$$F = F_0 + \frac{RT}{V} B(T) = F_0 + \frac{b}{V} RT - \frac{a}{V}, \quad (91)$$

$$E = -T^2 \left(\frac{\partial(F/T)}{\partial T} \right)_V = E_0 - \frac{a}{V} \quad (92)$$

となる (E_0 は理想気体の内部エネルギー). a の式(87)より内部エネルギー E の付加的な項 $-a/V$ は N^2/V に比例する. これは1つの原子の作る引力作用域に含まれる粒子数が密度 N/V に比例するため, N 粒子全体での引力ポテンシャルが N^2/V に従うと期待されることと整合している.

自由エネルギー

[我々は自由エネルギー(91)をあらかじめ得ており, エネルギー(92)や圧力の式(状態方程式)はそこから導かれた. ここでは逆に] 状態方程式(Van der Waals 方程式)(90)と内部エネルギーの表式(92)から出発して自由エネルギーを計算すると,

$$F = F_0 - RT \ln \left(1 - \frac{b}{V} \right) - \frac{a}{V} \quad (93)$$

を得る(導出は下記). [これは我々の解析の前提である $1/V$ までの近似では, $\ln(1 - \frac{b}{V}) \simeq -\frac{b}{V}$ となって F の式(91)に一致する.]

■上式(93)の導出 はじめに Van der Waals 気体のエントロピー S を, § 5 の積分

$$S = \int^T \frac{C_V dT}{T} + \int^V \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV$$

によって求めよう. [エネルギーが温度だけで決まらない実在気体に対しては $dE \neq C_V dT$ なので, S の全微分として $C_V dT = TdS - pdV$ を利用することはできない.] それには状態方程式(90)だけでなく, もう1つの条件として例えばエネルギーの表式(92)が必要となる (§ 5). まずこれらを用いて, 比熱 C_V が理想気体と同じものであることを証明しよう. 問題 I.4 の熱力学的関係式 $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V$ は Van der Waals 気体に対して

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2}{\partial T^2} \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \right) \right)_V = 0$$

となるので、圧力は体積に依らない。ところが体積 $V \rightarrow \infty$ は理想気体に対応するから、 C_V は理想気体に等しい。また第2項の被積分関数は $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b}$ であり、理想気体での値 $\frac{R}{V}$ と比べて体積が $V \rightarrow V(1 - \frac{b}{V})$ と置き換わっているから、エントロピーは

$$S = S_0 + R \ln \left(1 - \frac{b}{V}\right),$$

$$S_0 = C_V \ln T + R \ln V + \text{const} : \text{理想気体のエントロピー} (\S 5)$$

となる。ここから自由エネルギー

$$F = E - TS = \left(E_0 - \frac{a}{V}\right) - T \left\{ S_0 + R \ln \left(1 - \frac{b}{V}\right) \right\}$$

$$= F_0 - RT \ln \left(1 - \frac{b}{V}\right) - \frac{a}{V} : (93)$$

が得られる。

参考 Van der Waals 気体に対して式 (5.17): $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$ の左辺は、エネルギーの式 (92) と $\left(\frac{\partial E_0}{\partial V}\right)_T$ により

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2}$$

となる。他方、状態方程式 (90) により右辺も確かに

$$T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = \frac{RT}{V-b} - p = \frac{a}{V^2}$$

と計算される。

§ 39 について

■ $\alpha - \frac{1}{T}$ の式 (89) の導出 状態方程式 (88) により、 $p = \text{const}$ のもとでの T, V の変化 dT, dV は

$$-\frac{2a}{V^3} dV = \frac{R}{V} \left(1 + \frac{b}{V}\right) dT + RT \left(-\frac{1}{V^2} - \frac{2b}{V^3}\right) dV$$

を満たす。膨張係数 $\alpha = \frac{(\partial V / \partial T)_p}{V}$ を作ると

$$-\frac{2a}{V^2} \alpha = \frac{R}{V} \left(1 + \frac{b}{V}\right) + RT \left(-\frac{1}{V^2} - \frac{2b}{V^3}\right) \alpha,$$

$$\therefore \left\{ RT \left(\frac{1}{V} + \frac{2b}{V^2}\right) - \frac{2a}{V^2} \right\} \alpha = \frac{R}{V} \left(1 + \frac{b}{V}\right)$$

となる。これを両辺 V/RT 倍して

$$\left(1 + 2\frac{b}{V} - 2\frac{a}{VRT}\right) \alpha = \frac{1}{T} \left(1 + \frac{b}{V}\right) \quad (39.5)$$

を得る。

ここから式 (89) を得るには、 $O(1/V^2)$ の項を捨てて

$$\alpha = \frac{1}{T} \left(1 + \frac{b}{V}\right) \left\{1 + 2\left(b - \frac{a}{RT}\right) \frac{1}{V}\right\}^{-1} \simeq \frac{1}{T} \left(1 + \frac{2a}{RT} - b\right)$$

としたと考えれば良い。

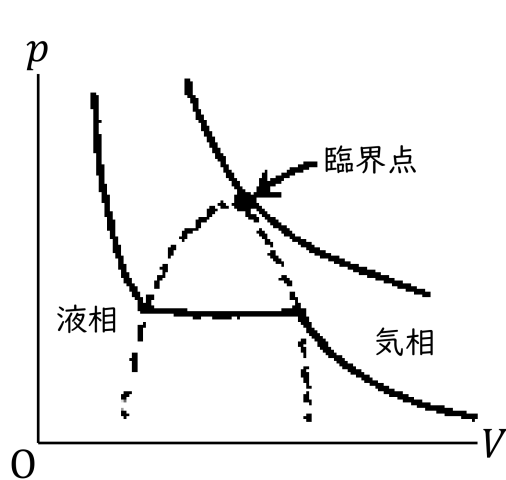


図 69 気体と液体の等温線

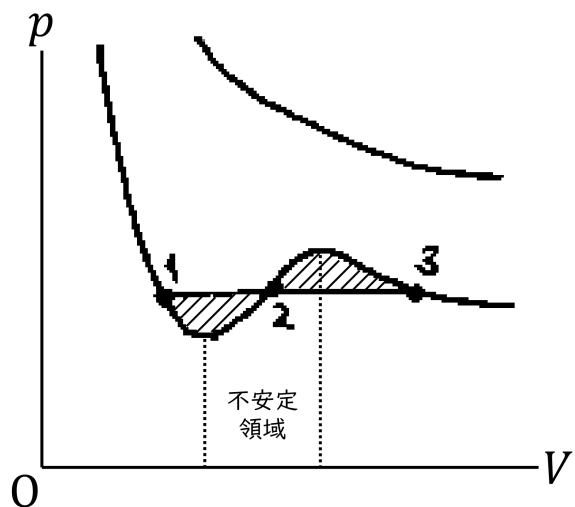


図 70 Van der Waals 等温線

■Joule-Thomson 過程において「 0°C 、圧力差が 1atm のもとで実測される温度変化は……水素では $+0.03^{\circ}\text{C}$ 」(p.196, 1.3-5) と上昇していることについて これは水素では $T = 0^{\circ}\text{C}$ が $T < T_c$ (反転温度) を満たしていないことを意味する。

■Van der Waals 方程式の圧力項について 「気体の圧力は理想気体のそれより a/V^2 だけ低くなる」(p.196 下から 5 行目) と解釈されている。実際、ビリアル展開 (38.17) に戻ると、圧力変化は

$$\frac{RT}{V^2}B(T) = -\frac{a}{V^2} + \frac{bRT}{V^2} \quad (< 0 \text{ if } T < T_B \equiv a/Rb)$$

であり、右辺第 2 項 bRT/V^2 は圧力への寄与ではなく実効的な体積の変化に含めて解釈される。

■Van der Waals 方程式の体積項について 全原子の排除体積にあたる量 b は $\frac{4}{3}\pi r_0^3$ の「 $N/2$ 倍」(p.197, 1.2) となっている。 r_0 はあくまで原子サイズの目安だから、正確に N 倍となることまでは期待できない。実際 $r > r_0$ で $\phi(r) = 0$ の剛体球ポテンシャルを考えたとしても、 r_0 は剛体球の半径ではなく直径を表すので*28, $\frac{4}{3}\pi r_0^3$ は原子 (剛体球)1 個の体積と厳密には一致しない。

原子間相互作用を考慮すると、同時に原子の排除体積を導入したことになることに注意する。

§ 40. 気体の凝縮

実際の気体の等温線は図 69 のようであり、水平線の部分では圧力を増すことなく気体を収縮させることができる。(「点線で囲まれた領域をよぎらない」状態変化では、「いつのまにか気体は液体になっているだろう」.)

*28 2 つの剛体球が接触するとき、中心間距離は直径に一致する。このとき一方の球の中心を原点とした他方の球の中心の“動径”座標 r_0 は“直径”となる。

Van der Waals 等温線

一方, Van der Waals 方程式 (90):

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

に基づく等温線は図 70 のようであり [本稿次節で補足], V の増大とともに p が増大する非現実的な領域 (不安定領域) が現れる (§ 46 を併せて参照). (このような領域は高い近似の理論でも現れる.) そこで等温線の一部を図 70 の水平線 13 に読み替えることを考える. [これは気液平衡における蒸気圧である [4, p.68]. § 26 では T - p 平面において蒸気圧曲線を考えた.] このとき水平線 13 を引く位置は, 状態 1,3 で $[T, p]$ が, したがって] Gibbs の自由エネルギー $G(T, p)$ が等しいこと

$$0 = G_3 - G_1 = \int_{p_1}^{p_3} \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp \quad (94)$$

から定まる. これは Maxwell の規則と呼ばれ, 水平線によって分けられる 2 つの射線部分の面積が等しくなる位置が, 水平線の正しい高さであることを意味している [本稿次節で補足].

臨界点

図 69 の臨界点は, Van der Waals 等温線では極大点と極焦点が一致するところにあたる. そこでは $\partial p / \partial V = 0$ が重根を持つので, $\partial^2 p / \partial V^2 = 0$ もゼロになる. これらの条件から臨界点での圧力, 体積, 温度は

$$p_c = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}, \quad V_c = 3b, \quad RT_c = \frac{8}{27} \frac{a}{b} \quad (95)$$

と定まる [導出を本稿次節で補足]. ここから [a, b を含まない予言として]

$$\frac{p_c V_c}{RT_c} = \frac{3}{8} = 0.375$$

が得られる (実際の値は He, H_2 に対して 0.30, N_2 , O_2 に対して 0.29).

§ 40 について

■ Van der Waals 等温線の概形 (図 70) について 図 71 参照.

■ Maxwell の規則について 上式 (94) 最右辺の積分は図 72 に示したように, 2 つの領域面積の差となっている.

■ 臨界点の条件 $\partial^2 p / \partial V^2 = 0$ について 温度上昇に伴って図 71 における $\partial p / \partial V$ のグラフの極大値が減少し, ちょうどゼロになったとき, 図 73 のようにこの点 $V = V_c$ は $\partial p / \partial V = 0$ の重根にあたり, $\partial^2 p / \partial V^2 = 0$ も満たす.

■ 臨界点での圧力, 体積, 温度 (95) について 臨界点の条件 (40.5):

$$0 = \frac{\partial p}{\partial V} = -\frac{RT}{(V-b)^2} + 2\frac{a}{V^3}, \quad 0 = \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} = 2\frac{RT}{(V-b)^3} - 6\frac{a}{V^4}$$

を Van der Waals 方程式 (90) と組合せると

$$RT_c = \left(p_c + \frac{a}{V_c^2} \right) (V_c - b) = 2a \frac{(V_c - b)^2}{V_c^3} = 3a \frac{(V_c - b)^3}{V_c^4}$$

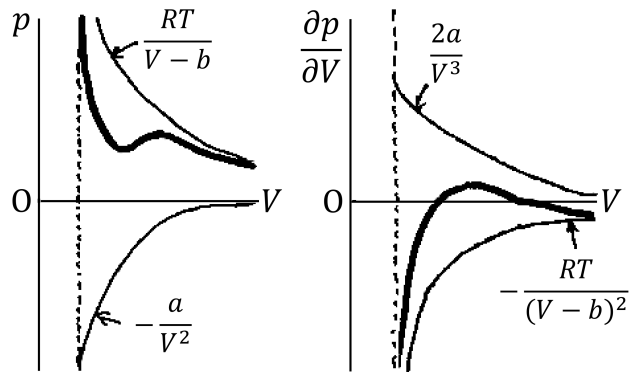


図 71 Van der Waals 方程式による p - V 図 (重ね合せ)

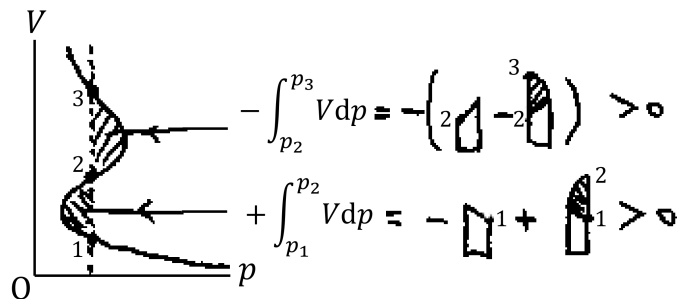


図 72 Van der Waals 等温線と Maxwell の規則

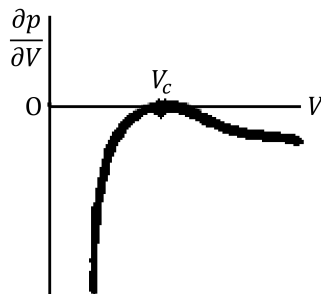


図 73 $T = T_c$ での $\frac{\partial p}{\partial V}$ のグラフ

となる. $2a \frac{(V_c - b)^2}{V_c^3} = 3a \frac{(V_c - b)^3}{V_c^4}$ の部分から V_c を求めると,

- $RT_c = 2a \frac{(V_c - b)^2}{V_c^3}$ から T_c が,
- $\left(p_c + \frac{a}{V_c^2}\right)(V_c - b) = 2a \frac{(V_c - b)^2}{V_c^3}$ から p_c が得られる.

§ 41. 電離気体

ビリアル展開を適用できない例として, 原子間力が遠くまで及んでいる電離気体を取り上げる [§ 38 参照]. 気体は完全に電離しているものとし, 正 [陽] イオンの電荷を $+qe$, 負 [陰] イオンの電荷を $-qe$ とする.

特定の正イオンが距離 r 隔たる位置に作る球対称な電位を $\phi(r)$ とすると、そこでの正・負イオンはそれぞれポテンシャル・エネルギー $\pm qe\phi$ を持ち、[数] 密度は M-B 分布

$$n_{\pm}(r) = n \frac{e^{\mp qe\phi/kT}}{e^{qe\phi/kT} + e^{-qe\phi/kT}} \quad (96)$$

で与えられる。ただし [右辺は、したがって左辺の密度 n_{\pm} は r だけの関数であり、] 気体の密度 $n_+ + n_-$ が一様で一定値 n となるように規格化している。[これは一見するとイオン密度 $n_{\pm}(r)$ が原点の正イオンだけに影響されるように見えるけれど、すぐ後で見ると $n_{\pm}(r)$ は $\phi(r)$ を通して周りの電荷密度 $\rho(r)$ に依存している。] さて、このとき電荷密度

$$\rho(r) = qe\{n_+(r) - n_-(r)\} \quad (97)$$

は電位 $\phi(r)$ で決まる。ところが電磁気学によれば電位 $\phi(r)$ は電荷密度 $\rho(r)$ で決まり、 $\rho(r)$ は中心の正電荷を含まないものとするれば

$$\begin{aligned} \phi &= \phi_1 + \phi_2, \\ \phi_1(r) &= \frac{qe}{r} + \frac{1}{r} \int_0^r \rho(r') 4\pi r'^2 dr', \\ \phi_2(r) &= \int_r^{\infty} \frac{1}{r'} \rho(r') 4\pi r'^2 dr' \end{aligned} \quad (98)$$

と書ける [本稿次節で補足]。上式 (97), (98) は $\rho(r)$ を介して $\phi(r)$ に関する閉じた式が得られることを意味している。

$$\rho(r) \rightleftharpoons \phi(r).$$

$qe\phi \ll kT$ を仮定して $qe\phi/kT$ の 1 次までを考慮するとき、その解として

$$\phi = B \frac{e^{-\kappa r}}{r}, \quad \kappa^2 = 4\pi n \frac{(qe)^2}{kT}, \quad B = qe \quad (99)$$

が得られる (証明は下記)。

- この結果は正イオンが引きつける負電荷の雲に覆われて遠くから見えなくなり、ポテンシャル qe/r が距離 $r \sim 1/\kappa$ 離れると消えてしまうと解釈できる。
- イオン間の相互作用の及ぶ距離 $1/\kappa$ は Debye-Hückel (デバイ-ヒュッケル) 長さと呼ばれ、中性原子の原子間力の作用域に比べて非常に長い。

この結果の適用条件 $qe\phi \ll kT$ が満たされるには、左辺の ϕ を Debye-Hückel 長さの位置で $\phi \sim qe\kappa$ と見積もり、 κ の具体的表式を代入すると、

$$kT \gg qe(qe\kappa) \sim \sqrt{\frac{n}{kT}} (qe)^3, \quad \therefore n \ll \left(\frac{kT}{q^2 e^2}\right)^3$$

の意味で気体が希薄であれば良いことが分かる。

- 電離気体 (体積 V , 粒子数 $N = nV$) 全体の Coulomb エネルギー

$$E_C = -\frac{N}{2} (qe)^3 \left(\frac{4\pi N}{kT V}\right)^{1/2}. \quad (100)$$

(説明は下記。)

- 自由エネルギー

$$F = F_0 - \frac{2}{3}N(qe)^3 \left(\frac{\pi}{kT}\right)^{1/2} \left(\frac{N}{V}\right)^{1/2}. \quad (101)$$

($\frac{E_C}{T} = -\frac{\partial(F_C/T)}{\partial T}$ を積分する.) [積分定数について本稿次節で補足する.]

- 圧力

$$p = \frac{NkT}{V} - \frac{1}{3}(qe)^3 \left(\frac{\pi}{kT}\right)^{1/2} \left(\frac{N}{V}\right)^{3/2}.$$

[$p = -(\partial F/\partial V)_T$ による.]

- 中性気体に対するビリアル展開 (85) と比べると, 電離気体では理想気体からのずれが密度 (N/V) の低いベキで始まっており, より低密度で理想気体からはずれる.

§ 41, 式の導出など

■ 電位 $\phi(r)$ の解 (99) の確認 [電荷密度 (97) はイオンの数密度 (96) を代入すると $\rho = -qen \tanh(qe/kT)$ となるので,] $qe\phi/kT$ の 1 次近似で

$$\rho(r) = -\frac{n(qe)^2}{kT}\phi(r)$$

となる. これを式 (98) に代入する. [すると ϕ に関する閉じた式

$$\phi(r) = \frac{qe}{r} - \frac{n(qe)^2}{kT}4\pi \left(\frac{1}{r} \int_0^r r'^2 \phi(r') dr' + \int_r^\infty r' \phi(r') dr' \right)$$

が得られる.] そして解を式 (99) の形 $\phi = Be^{-\kappa r}/r$ に仮定すると容易に積分を実行でき,

$$\frac{1}{r} \int_0^r r'^2 \phi(r') dr' = -B \left\{ \frac{1}{\kappa} e^{-\kappa r} - \frac{1}{\kappa^2 r} (e^{-\kappa r} - 1) \right\}, \quad (\Leftrightarrow \text{式 (41.11)})$$

$$\int_r^\infty r' \phi(r') dr' = B \frac{1}{\kappa} e^{-\kappa r}, \quad (\Leftrightarrow \text{式 (41.12)})$$

$$\therefore B \frac{e^{-\kappa r}}{r} = \frac{qe}{r} + 4\pi B \frac{n(qe)^2}{kT} \left(\frac{e^{-\kappa r}}{\kappa^2 r} - \frac{1}{\kappa^2 r} \right)$$

となる. これが任意の r で成り立つためには,

$$\kappa^2 = 4\pi n \frac{(qe)^2}{kT}, \quad B = qe$$

と定めれば良い.

■ Coulomb エネルギー (100) の説明 まず 1 つのイオンに着目して, 周りのイオンとの Coulomb 相互作用エネルギーを考える. 周りのイオンが中心の位置に作る電位は

$$\phi_2(r \rightarrow 0) = \int_0^\infty \frac{1}{r'} \rho(r') 4\pi r'^2 dr'$$

である. 式 (99) の導出過程で得た式 (41.12):

$$\phi_2(r) = -4\pi B \frac{n(qe)^2}{kT} \frac{e^{-\kappa r}}{\kappa}$$

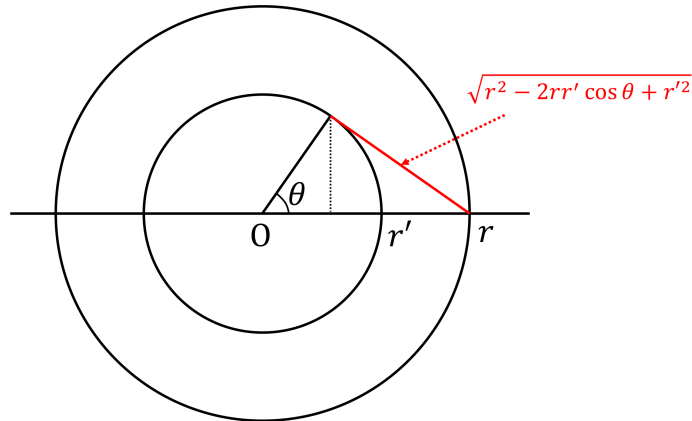


図 74 原点の正電荷が周りに作る球対称な電位

および κ と B の具体的表式 (99) を用いると $\phi_2(r \rightarrow 0) = -qe\kappa$ であり, Coulomb エネルギーは中心電荷 qe をかけて

$$-(qe)^2\kappa$$

となる. 全部で N 個のイオンがあり, 相互作用は 2 粒子間で行われるから, 全 Coulomb エネルギーは

$$E_C = \frac{N}{2} \{-(qe)^2\kappa\} = -\frac{N}{2}(qe)^3 \left(\frac{4\pi N}{kT V}\right)^{1/2} : (100)$$

で与えられる. [因子 $N/2$ について本稿次節で補足する.]

§ 41 について

■「さて静電気学の…… $\phi = \phi_1 + \phi_2$:(41.7)」(p.202 下から 9 行目~p.203, l.3) について 球対称な電荷分布の中心から距離 $r' \sim r' + dr'$ の球殻に含まれる電荷 $dQ(r')$ が, 中心から距離 r の位置に作るポテンシャル $d\phi(r)$ は

$$\begin{aligned} r' < r \text{ のとき } d\phi(r) &= \frac{dQ(r')}{r} && \left(\text{力は } -\frac{dQ(r')}{r^2} \right) \\ r < r' \text{ のとき } d\phi(r) &= \frac{dQ(r')}{r'} && (r \text{ に依らない}) \quad (\text{力はゼロ}) \end{aligned}$$

となる (Gauss 単位系を採用している). 証明は図 74 の記号を用いて,

$$\begin{aligned} d\phi(r) &= \int_0^\pi \frac{dQ(r') \times \frac{1}{2} \sin \theta d\theta}{\sqrt{r^2 - 2rr' \cos \theta + r'^2}} \\ &= \frac{dQ(r')}{4rr'} \int_{(r-r')^2}^{(r+r')^2} \frac{dX}{\sqrt{X}} && (X \equiv r^2 - 2rr' \cos \theta + r'^2) \\ &= \frac{dQ(r')}{2rr'} (r + r' - |r - r'|) \end{aligned}$$

とすれば良い.

■「この結果は (41.10) から中心の電荷による電位 qe/r を除いて r をゼロにもっていった結果と同じである」(p.204, l.13-15) について 周りのイオンによる電位は全イオンによる電位 $\phi(r)$ から中心の陽イオンによる電位 qe/r を除いて得られる.

■「もしこのエネルギーに……おこなわれているから」(p.204 下から 8~6 行目) について i 番目のイオンの j 番目のイオンとの相互作用エネルギーを E_{ij} とすると,

$$\begin{aligned} \sum_{j(\neq i)} E_{ij} &= \begin{cases} qe \times (-\kappa qe) & (\text{陽イオン } i \text{ に対して}) \\ (-qe) \times \kappa qe & (\text{陰イオン } i \text{ に対して}) \end{cases} \\ &= -\kappa(qe)^2 \end{aligned}$$

なので,

$$E_C = \sum_{i>j} E_{ij} = \frac{1}{2} \sum_i \left(\sum_{j(\neq i)} E_{ij} \right) = \frac{N}{2} \{-(qe)^2 \kappa\}.$$

■「積分定数は、それを高温の極限での F が理想気体の自由エネルギーになるように選ぶと、ゼロであることがわかる」(p.205, l.1-3) について $E_C = \alpha T^{-1/2}$ と書くと

$$F_C = T\alpha \left(-\frac{2}{3} T^{-3/2} + C \right) \rightarrow \alpha TC (\equiv 0). \quad (T \rightarrow \infty)$$

問題

IX.3 クラスタ展開 [4, pp.404-414]

N 原子から成る実在気体の配置分配関数 (38.6):

$$\Omega_N = \frac{1}{N!} \int d^{3N}x \prod_{i<k} (1 + f_{ik})$$

は、理想気体からのズレ $f_{ik} \equiv e^{-\beta\phi_{ik}} - 1$ による展開

$$\Omega_N = \frac{1}{N!} \int d^{3N}x \left(1 + \sum_{i>k} f_{ik} + \sum'_{i_1, i_2, k_1, k_2} f_{i_1 k_1} f_{i_2 k_2} + \cdots + \sum'_{i_1, \dots, i_p, k_1, \dots, k_p} f_{i_1 k_1} \cdots f_{i_p k_p} \right) \quad (102)$$

となっている.

上式 (102) の和 \sum' と p について $\prod_{i<k} (1 + f_{ik})$ を展開したときに現れる f_{ik} の 2 次の項として $f_{13}f_{23}$ を考慮したら,

$f_{23}f_{13}$ を和に含めてはならない. これらのことを表現するには、例えば $i < k$ を満たす $p \equiv \binom{N}{2}$ 個の $\{f_{ik}\}$ を

$$f_{12}, f_{13}, \dots, f_{1N}, \quad f_{23}, \dots, f_{2N}, \quad \dots, \quad f_{N-1, N}$$

の順に並べ、この順に従う積 $f_{i_1 k_1} f_{i_2 k_2} \cdots$ のみに関する和をとれば良い. 上式 (102) ではそのような和を \sum' で表している. 上式 (102) の (被積分関数における) 最後の項は実質、1 つの項

$$(f_{12} \cdot f_{13} \cdots f_{1N}) \times (f_{23} \cdots f_{2N}) \times \cdots \times f_{N-1, N}$$

である.

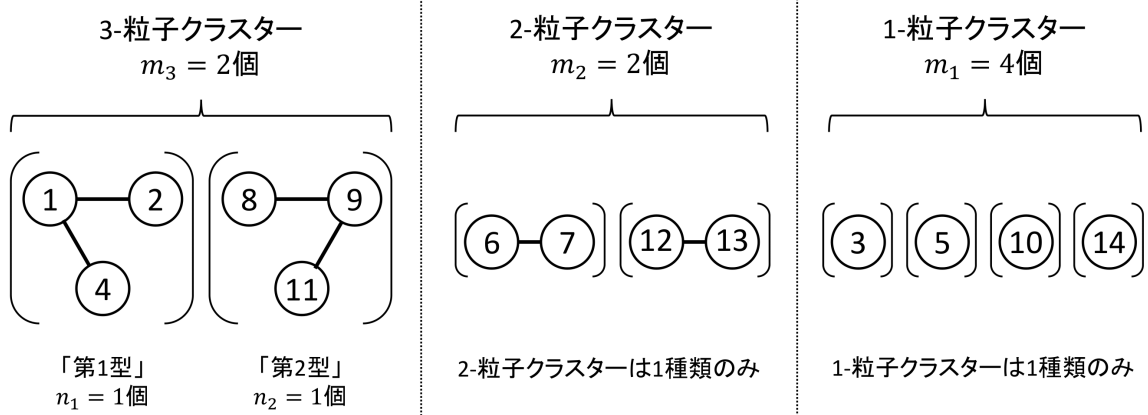


図 75 式 (103) に対応付けられるグラフ

例えば粒子数が $N = 14$ の場合を考えると、上式 (102) は次のような項を含む。

$$\begin{aligned}
 & \int d^3x_1 \cdots d^3x_{14} f_{12} f_{14} f_{67} f_{89} f_{9,11} f_{12,13} \\
 &= \left[\int d^3x_1 d^3x_2 d^3x_4 f_{12} f_{14} \right] \left[\int d^3x_8 d^3x_9 d^3x_{11} f_{89} f_{9,11} \right] \\
 & \times \left[\int d^3x_6 d^3x_7 f_{67} \right] \left[\int d^3x_{12} d^3x_{13} f_{12,13} \right] \\
 & \times \left[\int d^3x_3 \right] \left[\int d^3x_5 \right] \left[\int d^3x_{10} \right] \left[\int d^3x_{14} \right]. \tag{103}
 \end{aligned}$$

ここで

因子 f_{ik} → 粒子 i, k 間の線 (相互作用)

と対応させると、上式 (103) の積分は図 75 のようなグラフで表される*29。

一般に全粒子数が N のとき、 N -粒子グラフに含まれる l -粒子クラスターの個数を m_l とすると、

$$\sum_{l=1}^N m_l l = N \tag{104}$$

でなければならない、組 $\{m_l\} = \{m_1, \dots, m_N\}$ に属するすべての N -粒子グラフからの寄与の和を $S\{m_l\}$ とすると、配置分配関数は上式 (104) の条件下での和

$$\Omega_N(V, T) = \frac{1}{N!} \sum'_{\{m_l\}} S\{m_l\} \tag{105}$$

で表される*30。ここで

$$b_l(T) = \frac{1}{l!V} (l\text{-粒子クラスター全種類の和})$$

*29 このとき [...] で分離した積分はクラスターに対応することになる。

*30 Ω_N の展開 (102) の各項は因子 f_{ik} の含まれ方に応じて、個々の N -粒子グラフに対応し、可能なすべての N -粒子グラフを網羅すると思われる。他方、式 (105) も可能なすべての N -粒子グラフに関する和となっているから、これで良い。

を定義すると,

$$S\{m_l\} = N! \prod_{l=1}^N \frac{(Vb_l)^{m_l}}{m_l!} \quad (106)$$

となる。(クラスターの種類の説明を含め, 下記にて丁寧に導出する. b_l の定義式において l -粒子クラスターの重心座標に関する積分は体積 V を与え, これは係数の $1/V$ と相殺するから, b_l は体積 V に依らない.) これを式 (105) に代入すると, 配置分配関数は

$$\Omega_N = \sum'_{\{m_l\}} \prod_{l=1}^N \frac{(Vb_l)^{m_l}}{m_l!} \quad (107)$$

になる*31.

さて, N 粒子系の分配関数は式 (38.3): $Z_N = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3N/2} \Omega_N$ である. 我々は最終的に粒子数の期待値 $\langle N \rangle$ を求めることを念頭に, そして和 $\sum'_{\{m_l\}}$ における粒子数一定の目障りな拘束条件 (104) を取り除く意味でも, グランド・カノニカル集団を考える. 大分配関数は

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \lambda^N Z_N = \sum_{N=0}^{\infty} z^N \Omega_N, \quad z \equiv \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \lambda \quad (108)$$

であり, 式 (107) を用いると, これは

$$\Xi = \exp\left(V \sum_{l=1}^{\infty} b_l z^l\right) \quad (109)$$

と計算できる (導出は下記). 公式 (36.13): $pV = kT \ln \Xi$ より

$$p = kT \sum_{l=1}^{\infty} b_l z^l \quad (110)$$

であり, 公式 (36.10): $\langle N \rangle = \lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \ln \Xi = z \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi$ より

$$\frac{N}{V} = \sum_{l=1}^{\infty} l b_l z^l \quad (111)$$

となる ($\langle N \rangle \rightarrow N$ と改めた). 式 (110), 式 (111) を Mayer (メイヤー) のクラスター展開と呼ぶ (その名の通り, l -粒子クラスターによる展開と解釈できる). $b_1 = \frac{1}{V} \int d^3 = 1$ より, $l=1$ の項までの近似では

$$p = kTz, \quad \frac{N}{V} = z \quad \rightarrow \quad p = \frac{N}{V} kT : \text{理想気体の状態方程式.}$$

■ $S\{m_l\}$ の式 (106) の導出 式 (105) における $S\{m_l\}$ を求めたい.

まず l -粒子クラスターとして, 様々な種類のグラフが考えられる. 例えば図 76 に示した 2 つのグラフは, いずれも 3-粒子クラスターである. そこでグラフの種類を定義として, 線を連結したまま粒子を動かして移行できるグラフは同じグラフと見なす. そして,

粒子間の結合をそのままに粒子番号の (順番を守った) 付け替えによって互いに変換することができれば, それらは同じ種類のクラスターに属すると言う

*31 ここで Ω_N における同種粒子の補正の因子 $1/N!$ と, $S\{m_l\}$ における, 各クラスターに粒子を割り当てる方法の数に由来する $N!$ (式 (106) の導出過程を参照) が相殺している.

$$\left[\begin{array}{c} \textcircled{8} \text{---} \textcircled{9} \\ | \\ \textcircled{11} \end{array} \right] = \int d^3x_8 d^3x_9 d^3x_{10} f_{89} f_{9,11}$$

$$\left[\begin{array}{c} \textcircled{8} \text{---} \textcircled{9} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \textcircled{11} \end{array} \right] = \int d^3x_8 d^3x_9 d^3x_{10} f_{89} f_{9,11} f_{8,11}$$

図 76 3-粒子クラスターの例

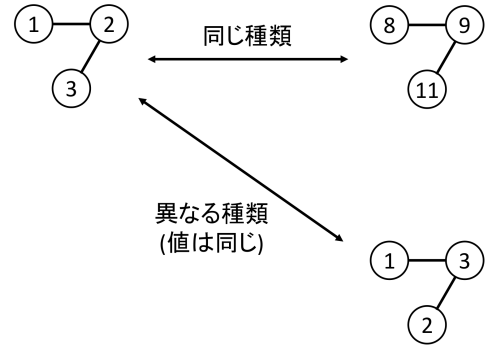


図 77 粒子番号の置換

ものと約束する (図 77 参照)^{*32}. このとき少なくとも同じ種類のクラスターは同じ値を持つ.

次に

$$\{m_1, m_2, m_3, m_4, \dots, m_{14}\} = \{4, 2, 2, 0, \dots, 0\}$$

に属する, 全粒子数が $N = 14$ のグラフを考える. 図 75 に示した 14-粒子グラフは, その 1 例となっている. このグラフは 2 種類の異なる 3-粒子グラフ (それぞれ「第 1 型」「第 2 型」と呼ぼう) を含んでいる. 第 i 型の (l -粒子) クラスターの個数を n_i と書くと, 一般に l -粒子クラスターの個数が与えられた総数 m_l となる条件は

$$\sum_{i=1}^{K_l} n_i = m_l \quad (112)$$

と表される (K_l は l -粒子グラフの全種類の数). 図 75 の例では

$$n_1 = 1, \quad n_2 = 1, \quad \text{その他の } n_i = 0$$

となっている. 今, 各クラスターに含まれる粒子を固定すると, 異なるグラフとしては例えば図 78 のようなものが可能である. このようなグラフは図 75 の 3-粒子クラスターと, 種数 $\{n_i\}$ のみが異なり得る (構成粒子は同じだから). よって 1 連の l -粒子クラスターからの寄与は, 上式 (112) の下での和

$$\sum'_{\{n_i\}} [\text{第 1 型}]^{n_1} \dots [\text{第 } K_l \text{ 型}]^{n_{K_l}} \quad (113)$$

で与えられる^{*33*34}. こうして与えられた $\{m_l\}$ に対し, 各クラスターに含まれる粒子番号を固定したとき, 可能なグラフからの $S\{m_l\}$ への寄与は

$$\prod_{l=1}^N \left(\sum'_{\{n_i\}} [\text{第 1 型}]^{n_1} \dots [\text{第 } K_l \text{ 型}]^{n_{K_l}} \right) \quad (114)$$

となる.

^{*32} このような定義は便宜的なものであり, クラスターの種類をどれだけ厳しく区別して定義しようとも, 最終的に式 (106) のように, $S\{m_l\}$ に対して l -粒子クラスター全種類の和 ($\sim b_l$) が寄与することには変わりないと考えられる (以下の導出過程を見よ).

^{*33} ここで少なくとも同じ種類のクラスターは同じ値を持つことを思い出す.

^{*34} 個々のグラフからの寄与は積 $[\text{第 1 型}]^{n_1} \dots [\text{第 } K_l \text{ 型}]^{n_{K_l}}$ の形をとる. 実際, 例えば図 75 における $m_3 = 2$ の 3-粒子クラスターの寄与は, 式 (103) に立ち戻ると, 積 $[\text{第 1 型}] \times [\text{第 2 型}]$ であることが分かる.

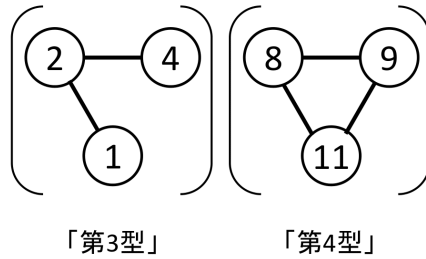


図 78 粒子 1,2,4 から成る 3-粒子クラスターと、粒子 8,9,11 から成る 3-粒子クラスターの例

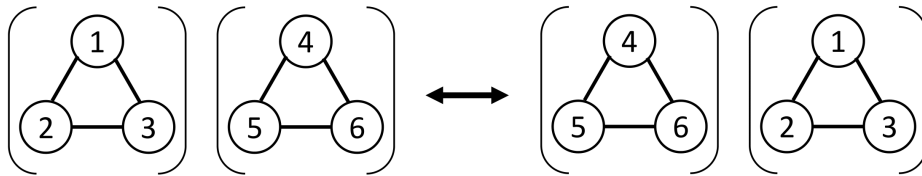


図 79 新しいグラフをもたらさないような、同じ種類のクラスターの入れ替え

ここまでで各クラスターの構成粒子を決めたときに得られるグラフの種類は全て出尽くしているので、与えられた $\{m_l\}$ の下で可能なグラフは、ここまで考慮したグラフで粒子番号を置き換えて得られるものが全てである。これは積分変数の置き換えに相当するから、 $S\{m_l\}$ を得るには上式 (114) に適当な因子を掛ければ良い。各クラスター内での粒子番号の付け替えは既に考慮したから、そのような因子として、各クラスターへ粒子を割り当てる方法の数

$$\frac{N!}{\prod_{l=1}^N (l!)^{m_l}} \quad (115)$$

が考えられる^{*35*36}。しかし、これでは図 79 のような、新しいグラフをもたらさない、単なる同じ種類のクラスターの入れ替えも含まれる。そこで同じ種類のクラスターを並べ替える方法の総数 $n_1!n_2!\cdots n_{K_l}!$ で割って

$$S\{m_l\} = N! \prod_{l=1}^N \frac{1}{(l!)^{m_l}} \left(\sum_{\{n_i\}} \frac{[\text{第 1 型}]^{n_1}}{n_1!} \cdots \frac{[\text{第 } K_l \text{ 型}]^{n_{K_l}}}{n_{K_l}!} \right)$$

としなければならない。

これは

$$S\{m_l\} = N! \prod_{l=1}^N \frac{1}{(l!)^{m_l}} \cdot \frac{1}{m_l!} ([\text{第 1 型}] + \cdots + [\text{第 } K_l \text{ 型}])^{m_l}$$

と書き換えられる。ここで $([\text{第 1 型}] + \cdots + [\text{第 } K_l \text{ 型}])$ はもともと式 (113) における、番号付けを固定した粒子を含む l -粒子クラスター全種類の和である。その $1/l!V$ 倍で

$$b_l(V, T) = \frac{1}{l!V} (l\text{-粒子クラスター全種類の和})$$

^{*35} 上の $\{m_1, m_2, m_3, m_4, \dots, m_{14}\} = \{4, 2, 2, 0, \dots, 0\}$ の例では、 $\frac{14!}{(3!)^2(2!)^2}$ 。

^{*36} 因子 (115) を掛ける措置では各クラスターに充てられる粒子の変更を行っており、あらかじめ別の種類のグラフとして区別したクラスター、例えば粒子 1,2,4 から成る図 75 の「第 1 型」クラスターと図 78 の「第 3 型」クラスターから、クラスター内での粒子の並び替えによって重複したグラフが得られる心配はない。

を定義すると、式 (106):

$$S\{m_l\} = N! \prod_{l=1}^N \frac{(Vb_l)^{m_l}}{m_l!}$$

が得られる.

■大分配関数 (109) の導出 大分配関数の式 (108) に配置分配関数 (107) を代入すると,

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} z^N \sum'_{\{m_l\}} \prod_{l=1}^N \frac{(Vb_l)^{m_l}}{m_l!}$$

となる ($N=0$ の項は 1 と約束する). 和 $\sum'_{\{m_l\}}$ では粒子数一定の拘束条件 (104): $\sum_{l=1}^N m_l l = N$ が課せられており, この下で

$$z^N = z^{\sum_l l m_l} = \prod_{l=1}^N (z^l)^{m_l}$$

なので,

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \sum'_{\{m_l\}} \prod_{l=1}^N \frac{(Vb_l z^l)^{m_l}}{m_l!}$$

と書き換えられる. また拘束条件 (104) の下での和 $\sum'_{\{m_l\}}$ は, N に関する和と合わせれば

$$\Xi = \prod_{l=1}^{\infty} \left[\sum_{m_l=0}^{\infty} \frac{(Vb_l z^l)^{m_l}}{m_l!} \right] = \prod_{l=1}^{\infty} \exp(Vb_l z^l) = \exp \left(V \sum_{l=1}^{\infty} b_l z^l \right) : (109)$$

とできる.

第 X 章 溶体

2つの成分からなる溶体の問題の例

- 水に砂糖を溶かす (お湯の方がよく溶ける)
- 液体に溶けている気体 (水に溶けた酸素を吸って川の魚は生きている)
- 冶金学 (やきんがく)
 - ハガネは炭素が鉄に溶け込んだもの
- 蒸留 (混合物の分離)

§ 42. 溶体のモデル

原子 A でできた結晶に原子 B が溶け込むとき

- 原子 B が原子 A に置き換わる → 「置換型」
 - 原子 B が原子 A のすき間に入り込む → 「格子型」
 - 例: ハガネ
- [格子型の溶体は章末問題で扱われている.]

ここでは置換型の溶体を考える. [したがって与えられた原子 A の結晶構造において, 各格子位置を原子 A または原子 B が占めることになる. そこで] 結晶中の N 個の席 (格子位置) を N_A 個の A 原子と N_B 個の B 原子が占める系に対して, 分配関数を書き下そう [$N = N_A + N_B$]. 最近接の原子間の相互作用のみを考え, その原子対の数と相互作用エネルギーをそれぞれ

$$\text{AA 原子対 } N_{AA}, -\chi_{AA}, \quad \text{BB 原子対 } N_{BB}, -\chi_{BB}, \quad \text{AB 原子対 } N_{AB}, -\chi_{AB}$$

とすると,

$$(\text{配置のエネルギー}) = -(N_{AA}\chi_{AA} + N_{BB}\chi_{BB} + N_{AB}\chi_{AB}) \quad (42.3)$$

である. ところが N_{AA}, N_{BB}, N_{AB} のうち独立なものは 1 つのみであり, それを N_{AB} にとると

$$\begin{aligned} (\text{配置のエネルギー}) &= -(N_A\chi_A + N_B\chi_B) - N_{AB}\chi \\ &\equiv E(N_{AB}) \end{aligned} \quad (42.5)$$

と表される (導出は下記). ここに z を 1 つの格子位置に最近接する格子位置の数として,

$$\chi_A \equiv -\frac{1}{2}z\chi_{AA}, \quad \chi_B \equiv -\frac{1}{2}z\chi_{BB}$$

はそれぞれ原子 A (または原子 B) だけから成る結晶の 1 原子あたりのエネルギーである. また

$$\chi \equiv \chi_{AB} - \frac{1}{2}(\chi_{AA} + \chi_{BB})$$

は 2 つの AB 対を AA 対と BB 対に組み替えるのに要するエネルギーの 1/2 倍である.

以上より $\omega = N!/N_A!N_B!$ 通りの微視状態 (原子配置) のうち, AB 対が N_{AB} 個となる配置の総数を $\omega(N_{AB})$ と表すと, 分配関数は

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\text{全配置}} e^{-E(N_{AB})/kT} \\ &= \sum_{N_{AB}} \omega(N_{AB}) e^{-E(N_{AB})/kT} \\ &= e^{(N_A\chi_A + N_B\chi_B)/kT} \sum_{N_{AB}} \omega(N_{AB}) e^{N_{AB}\chi/kT} \end{aligned} \quad (42.8)$$

と書ける.

参考 $\omega(N_{AB})$ の正確な式は 3 次元では見つかっていない.

ここまでは最近接相互作用のみを考慮してきた. 実際には原子 A,B は結晶の中で振動しており, 分配関数 (42.8) はより正確には

$$\begin{aligned} Z &= a_A^{N_A} a_B^{N_B} \sum_{N_{AB}} \omega(N_{AB}) e^{N_{AB}\chi/kT}, \quad (42.10) \\ a_A &\equiv \left(\frac{2\pi m_A kT}{h^2} \right)^{3/2} v_A e^{\chi_A/kT}, \quad a_B \equiv \left(\frac{2\pi m_B kT}{h^2} \right)^{3/2} v_B e^{\chi_B/kT} \end{aligned}$$

と修正される [本稿次節で考察]. ここに [m_A, m_B は原子 A,B の質量であり,] v_A, v_B は原子 A,B が各格子点の近くで運動する領域の有効体積 (「自由体積」と呼ぶ) である.

§ 42, 式の導出など

■配置のエネルギー (42.5) の導出 結晶の図 80 において

$$\begin{aligned} \text{原子 A の手の数} \quad 2N_{AA} + N_{AB} &= zN_A, \\ \text{原子 B の手の数} \quad N_{AB} + 2N_{BB} &= zN_B \end{aligned}$$

である. これを配置のエネルギーの式 (42.3) に代入して

$$\begin{aligned} (\text{配置のエネルギー}) &= -\frac{z}{2}(N_A\chi_{AA} + N_B\chi_{BB}) + \frac{1}{2}N_{AB}(\chi_{AA} + \chi_{BB} - 2\chi_{AB}) \\ &= -(N_A\chi_A + N_B\chi_B) - N_{AB}\chi : (42.5) \end{aligned}$$

を得る.

参考 上の 2 式を辺々足すと

$$N_{AA} + N_{BB} + N_{AB} = \frac{1}{2}zN$$

となる. これは各原子対が 2 つの原子の手から成るため, 手の総数 zN の半分が原子対の総数となることを表している.

§ 42 について

■「ひとつの…… z は体心立方では 8, 面心立方では 12 である」(p.210, l.13,14) について 図 81, 図 82 を参照.

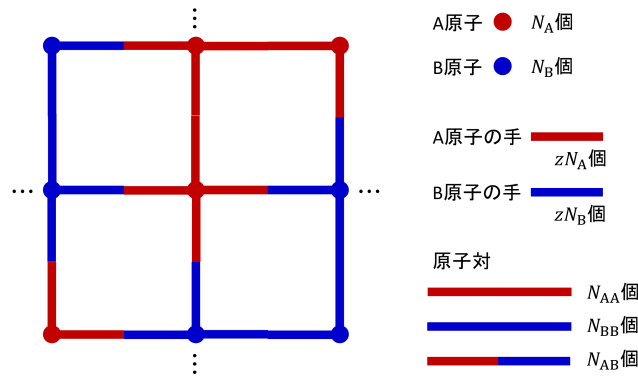


図 80 原子 A,B から成る溶体の最近接相互作用 (この図では $z = 4$)

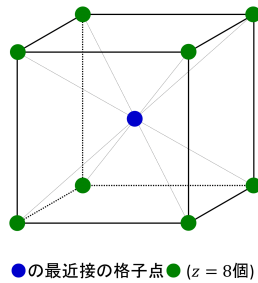


図 81 体心立方格子

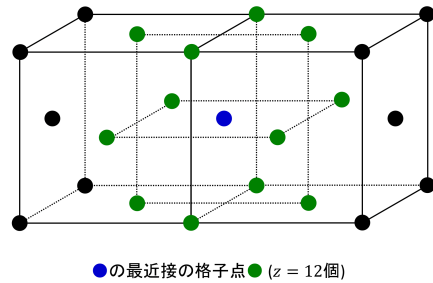


図 82 面心立方格子

■完全な分配関数 (42.10) について 式 (42.5) の配置のエネルギー $E(N_{AB})$ を全エネルギー

$$E = \sum \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + E(N_{AB})$$

に置き換えると, 配置の分配関数 (42.8)(それを $Z_{\text{配置}}$ と書こう) は完全な分配関数 (42.10):

$$Z = Z^* Z_{\text{配置}},$$

$$Z^* = \int \frac{d^{3N}x d^{3N}p}{h^{3N}} \exp\left(-\sum \frac{\mathbf{p}^2/2m}{kT}\right) = v_A^{N_A} \left(\frac{2\pi m_A kT}{h^2}\right)^{3N_A/2} v_B^{N_B} \left(\frac{2\pi m_B kT}{h^2}\right)^{3N_B/2}$$

に置き換わる. ここで Z^* における各原子についての空間積分の範囲は, 自由体積 v_A, v_B に限定されているものと見なす. 分配関数を Z^* と $Z_{\text{配置}}$ の積に分離する際, 原子を格子位置周りの体積 v_A, v_B に閉じ込めている力は暗に, 原子間相互作用 ($-\chi_{AA}$), etc. とは無関係の, 所与のものとして見なしていることになる.

§ 43. 溶体のあらい理論

本節では教科書を多少, 補足しつつ要約を行う.

モデル状態和の近似

前節 (§ 42) より, (置換型の) 溶体の分配関数は

$$Z = Z_0 \sum e^{N_{AB}\chi/kT}, \quad Z_0 \equiv \begin{cases} e^{(N_A\chi_A + N_B\chi_B)/kT} & \text{(式 (42.8) に対して)} \\ a_A^{N_A} a_B^{N_B} & \text{(式 (42.10) に対して)} \end{cases}$$

と表される (\sum は ω 通りの全配置に関する和). ここで Z_0 は (N_A, N_B 個の) 原子 A, B がそれぞれ単独で固体を作っているときの分配関数となっていることが見て取れる. その場合の自由エネルギーを $F_0 = -kT \ln Z_0$ と書こう.

今, 分配関数における指数 $e^{N_{AB}\chi/kT}$ を展開すると, 自由エネルギー $F = -kT \ln Z$ の χ/kT による展開

$$F = F_0 - kT \ln \omega - \chi \left\{ \langle N_{AB} \rangle + \frac{1}{2} (\langle N_{AB}^2 \rangle - \langle N_{AB} \rangle^2) \frac{\chi}{kT} + \dots \right\} \quad (43.4)$$

が得られる (導出は下記). ここに

$$\langle N_{AB} \rangle \equiv \frac{1}{\omega} \sum N_{AB}, \quad \langle N_{AB}^2 \rangle \equiv \frac{1}{\omega} \sum N_{AB}^2$$

は全配置についての平均値である. [上式 (43.4) の係数 ($\Delta N_{AB} \equiv \langle N_{AB}^2 \rangle - \langle N_{AB} \rangle^2$) は分散となっている.] この展開は高温 $\chi/kT \ll 1$ での近似式を与えるため, 高温展開と呼ばれる.

展開 (43.4) を最低次の項で打ち切って

$$F = F_0 - kT \ln \omega - \chi \langle N_{AB} \rangle \quad (116)$$

と近似しよう. χ は原子対 AB (1 つあたり) の解離エネルギーに当たることを思い出すと, 上式 (116) の右辺第 3 項 ($-\chi \langle N_{AB} \rangle$) は原子 A, B の混合による内部エネルギー変化 ΔE と解釈できる. ここで原子 B の濃度 $x = N_B/N$ を導入すると (したがって原子 A の濃度は $N_A/N = 1 - x$), 1 つの A 原子のまわりには平均して zx 個の B 原子があるので,

$$\langle N_{AB} \rangle = zx \times N_A = zNx(1 - x)$$

と表される. よって内部エネルギー変化は

$$\Delta E = -\chi \langle N_{AB} \rangle = -zN\chi x(1 - x)$$

と書ける. 式 (116) の右辺第 2 項 ($-kT \ln \omega$) (ただし $\omega = N!/N_A!N_B!$) は混合エントロピー

$$\Delta S = -Nk \{ x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x) \}$$

の ($-T$) 倍となっている [§ 22]. 以上より式 (116) の $F - F_0$ は混合による自由エネルギー変化 $\Delta E - T\Delta S$ と見ることができる.

溶けあう条件/2 相分離

自由エネルギーは濃度 x の関数として図 83, 図 84 のようなグラフで表される [本稿次節で補足].

原子対 AB の解離エネルギー $\chi > 0$ のとき '分子' AB は安定である. この場合は任意の濃度 x で $F \leq F_0$ であるので (図 83 参照), 結晶 A, B は溶けあう.

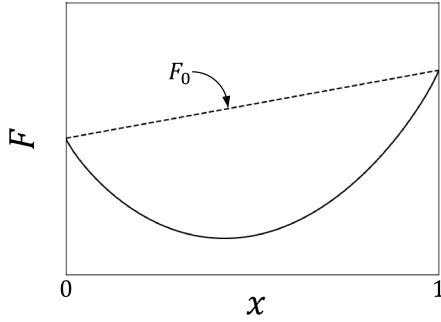


図 83 $\chi > 0$

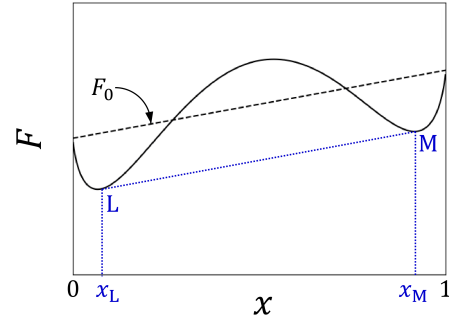


図 84 $\chi < 0$

次に $\chi < 0$ の場合を考える．図 84 のようにグラフの 2 つの谷に共通接線を引き，接点に対応する濃度を x_L, x_M とする．このとき濃度 x_L, x_M の溶体はつり合い，共存可能であることが示される（導出は下記）．そして濃度 $x < x_L, x_M < x$ では $[F \leq F_0$ より] 結晶 A,B は溶けあうのに対し， x_L と x_M の間の濃度 x では，溶体は濃度 x_L, x_M の 2 相に分離する [本稿次節で考察]．

$\Delta F = F - F_0$ のグラフは $x = 1/2$ に関して対称である．温度が高くなるとエントロピー項 $(-T\Delta S)$ の谷が深くなるため，($\chi < 0$ のときのグラフで) $x = 1/2$ における ΔF の山は，ある温度

$$T_c = \frac{z(-\chi)}{2k} \quad (43.10)$$

(導出は下記) を超えると消える．[以上，本稿次節における図 84 の描き方を参照．] T_c より高い温度では [任意の濃度 x で] A,B 原子は自由に溶けあう．

§ 43, 式の導出など

■自由エネルギーの (高温) 展開 (43.4) の導出 分配関数 $Z = Z_0 \sum e^{N_{AB}\chi/kT}$ において，

$$\begin{aligned} \sum e^{N_{AB}\chi/kT} &= \sum \left\{ 1 + \frac{N_{AB}\chi}{kT} + \frac{1}{2} \left(\frac{N_{AB}\chi}{kT} \right)^2 + \dots \right\} \\ &= \left(\sum 1 \right) + \left(\sum N_{AB} \right) \frac{\chi}{kT} + \frac{1}{2} \left(\sum N_{AB}^2 \right) \left(\frac{\chi}{kT} \right)^2 \\ &= \omega \left\{ 1 + \langle N_{AB} \rangle \frac{\chi}{kT} + \frac{1}{2} \langle N_{AB}^2 \rangle \left(\frac{\chi}{kT} \right)^2 + \dots \right\} \end{aligned}$$

と展開されるので，

$$\begin{aligned} F &= -kT \ln Z \\ &= -kT \left[\ln Z_0 + \ln \omega + \ln \left\{ 1 + \langle N_{AB} \rangle \frac{\chi}{kT} + \frac{1}{2} \langle N_{AB}^2 \rangle \left(\frac{\chi}{kT} \right)^2 + \dots \right\} \right] \\ &= F_0 - kT \ln \omega - \chi \left\{ \langle N_{AB} \rangle + \frac{1}{2} (\langle N_{AB}^2 \rangle - \langle N_{AB} \rangle^2) \frac{\chi}{kT} + \dots \right\} : (43.4) \\ &\quad \left(\because \ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + O(x^3), F_0 \equiv -kT \ln Z_0 \right) \end{aligned}$$

を得る．

■濃度 x_L, x_M の溶体がつり合うことの証明 「2 相分離」の項目全体 (pp.215–216) がその証明に当たる。

濃度 x_L, x_M の溶体がつり合っているならば、溶体 M から溶体 L へ A 原子を δN_A だけ移しても、自由エネルギー $F_L + F_M$ は変わらない [溶体 M, L の B 原子数は変更しない]。そのための条件を調べよう。ただし溶体 L, M はそれぞれ 1mol と仮定する。

濃度 x の溶体の自由エネルギー (116) は

$$F = (N_A + N_B) \times f(x)$$

という形をしている。 $x = N_B/(N_A + N_B)$ とより、A 原子数の変化に伴う変分は

$$\begin{aligned} \delta x &= -\frac{N_B \delta N_A}{(N_A + N_B)^2} = -\frac{x}{N_A + N_B} \delta N_A, \\ \therefore \delta F &= f(x) \delta N_A + (N_A + N_B) f'(x) \delta x \\ &= f(x) \delta N_A - f'(x) x \delta N_A \\ &= \frac{F}{N_A + N_B} \delta N_A - \frac{x}{N_A + N_B} \frac{\partial F}{\partial x} \delta N_A \\ &= \left(F - x \frac{\partial F}{\partial x} \right) \frac{\delta N_A}{N} \end{aligned}$$

と計算される。 [δF の式第 3 の等号では、 $\partial/\partial x$ が F において $f(x)$ に陽に含まれる x にのみ作用し、係数 $N = N_A + N_B$ における N_A には作用しないことを仮定した。自由エネルギーのグラフは係数 N を定数と見て描いたものだから、このとき $\partial F/\partial x$ はグラフの接線の傾きを表すことになる。]

したがって溶体 L, M の自由エネルギー変化はそれぞれ、

$$\delta F_L = \left\{ F_L - x_L \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_L \right\} \frac{(+\delta N_A)}{N_0}, \quad \delta F_M = \left\{ F_M - x_M \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_M \right\} \frac{(-\delta N_A)}{N_0}$$

と表される (N_0 は Avogadro 数)。つり合いの条件 $\delta(F_L + F_M) = 0$ は

$$F_L - x_L \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_L = F_M - x_M \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_M \quad (43.16)$$

を与える。

さらに [原子 A の個数をそのままに] 原子 B を δN_B 個だけ移した場合を考えると、つり合いの条件は [式 (43.16) で $x \rightarrow 1 - x$, $\therefore \frac{\partial F}{\partial x} \rightarrow -\frac{\partial F}{\partial x}$ と置き換えた式]

$$F_L + (1 - x_L) \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_L = F_M + (1 - x_M) \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_M \quad (117)$$

で与えられる。

つり合いの条件 (43.16), (117) から

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_L = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_M, \quad F_M - F_L = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_L (x_M - x_L)$$

が得られる。これは濃度 x_L, x_M が F - x グラフの共通接線の接点に対応することを意味する。

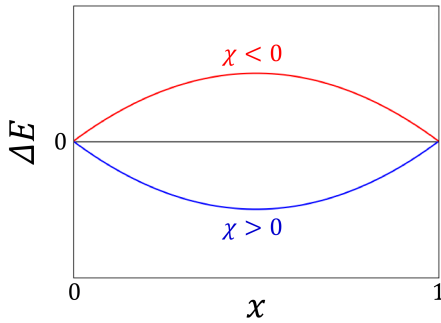


図 85 エネルギー項

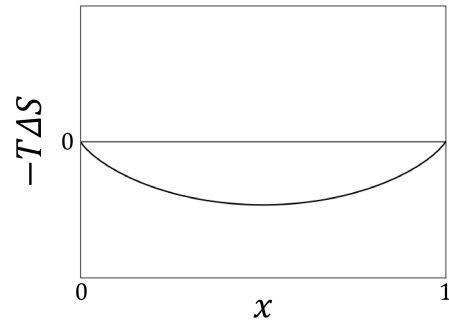


図 86 エントロピー項

■ T_c の式 (43.10) の導出 温度 T_c を境に $x = 1/2$ は ΔF の極大から極小に転じる. [つまり $x = 1/2$ における 2 階導関数 $d^2(\Delta F)/dx^2$ の符号が負から正に転じる.] そこで

$$\left. \frac{d^2(\Delta F)}{dx^2} \right|_{x=1/2} = 2zN\chi + NkT \left(\frac{1}{x} + \frac{1}{1-x} \right) \Big|_{x=1/2} = 2zN\chi + 4NkT$$

が $T = T_c$ でゼロになることを要求して, 式 (43.10) を得る.

§ 43 について

■自由エネルギーの図 83, 図 84 について 自由エネルギー (116):

$$F = F_0 + \Delta E - T\Delta S$$

の各項は濃度 x の関数として

$$\begin{aligned} \Delta E &= -zN\chi x(1-x), \\ -T\Delta S &= +NkT\{x \ln x + (1-x) \ln(1-x)\} \end{aligned}$$

と表される. また最近接の原子間相互作用のみを考慮した分配関数 (42.8) を採用した場合,

$$F_0 = -kT \ln Z_0 = -kT \left(N_A \frac{\chi_A}{kT} + N_B \frac{\chi_B}{kT} \right) = -N\{\chi_A(1-x) + \chi_B x\}$$

である. (完全な分配関数 (42.10) を用いた場合に現れる, F_0 に対する付加的な項 ($-kT \ln Z^*$) も x の 1 次式なので, いずれにせよ F_0 のグラフは直線となる.) 以上より項別のグラフは図 85, 図 fig:mixture-TdS のようであり, これらを重ね合せて自由エネルギーの図 83, 図 84 を得る. その際, 混合エントロピーの項は傾き

$$\frac{\partial}{\partial x}(-T\Delta S) = NkT\{\ln x - \ln(1-x)\}$$

が $x \rightarrow 0, 1$ で $\mp\infty$ となるため, ΔE の放物線との重ね合せは $x = 0, 1$ の近くで $\Delta E - T\Delta S \leq 0$ となることに注意する.

■2 相分離について $x_L < x < x_M$ では溶体は濃度 x_L, x_M の 2 相に分離した方が自由エネルギー F が低下するため, 実際に 2 相分離が起きる. 同じ論法は $x < x_L, x_M < x$ には適用されない. 例えば B 原子が少ない場合 $x < x_L$ では, 原子をどのように 2 つのグループに分けようとも, もとより高い濃度 $x_L, x_M > x$ を持つ 2 つの相を作ることはできない.

§ 44. 溶体の蒸気圧曲線

蒸気圧

原子 A,B から成る溶体とその蒸気のつり合いを考える。(気相と液相(固相)のそれぞれが A,B の 2 成分系である。) 温度と圧力が一定の下では, 溶体と蒸気がつりあっているとき, [§ 24 の平衡条件 $G = \text{Min}$ より] 溶体から原子 A または原子 B を 1 つ蒸気に移したときの Gibbs エネルギー

$$\delta G = \left(\frac{\partial G}{\partial N_A} \right)_g - \left(\frac{\partial G}{\partial N_A} \right)_l = (\mu_A)_g - (\mu_A)_l, \quad \delta G = \left(\frac{\partial G}{\partial N_B} \right)_g - \left(\frac{\partial G}{\partial N_B} \right)_l = (\mu_B)_g - (\mu_B)_l$$

がゼロとなる。[溶体(結晶)を液体と仮定し(最終段落で再論), 気相と液相に関する量をそれぞれ添字 g, l で表す。上式は化学ポテンシャルが 1 原子当たりの Gibbs エネルギーであること (§ 25) から直接理解することもできる。] よってつり合いの条件

$$(\mu_A)_g = (\mu_A)_l, \quad (\mu_B)_g = (\mu_B)_l \quad (118)$$

を得る。[これは平衡条件 (37): $\mu_1 = \mu_2$ の多成分系への自然な拡張となっている。]

- 左辺 μ_g は理想気体の化学ポテンシャル (25.17):

$$\begin{aligned} (\mu_A)_g &= kT \ln p_A + A(T), \\ (\mu_B)_g &= kT \ln p_B + B(T) \end{aligned} \quad (44.1)$$

によって評価できる。ここに p_A, p_B は気体 A,B の分圧であり, $A(T), B(T)$ は温度だけの関数である。

- 右辺 $\mu_l = (\partial G / \partial N)_l$ は, 固体・液体の体積を気体のそれと比べて無視して $G = pV \simeq F$ とすると, § 43 で求めた溶体の F を用いて

$$\begin{aligned} (\mu_A)_l &= (\mu_A^0)_l - z\chi x^2 + kT \ln(1-x), \\ (\mu_B)_l &= (\mu_B^0)_l - z\chi(1-x)^2 + kT \ln x \end{aligned} \quad (44.4)$$

と計算できる [導出は本稿次節]。

ここに $(\mu_A^0)_l, (\mu_B^0)_l$ は A 原子または B 原子のみから成る溶体の化学ポテンシャルである。

すると平衡条件 (118) より, 分圧は

$$p_A = (1-x)p_A^0 \exp \left\{ \frac{z(-\chi)x^2}{kT} \right\}, \quad p_B = xp_B^0 \exp \left\{ \frac{z(-\chi)(1-x)^2}{kT} \right\} \quad (44.7)$$

と定まる (導出は下記)。ここに p_A^0, p_B^0 は A 原子または B 原子のみの系について, 結晶とつり合う蒸気の圧力である。似かよった原子や分子から成る溶体では, 近似的に“解離エネルギー” χ はゼロなので, 分圧 (44.7) は単に

$$p_A = (1-x)p_A^0, \quad p_B = xp_B^0$$

となる (**Raoult**(ラウール)の法則) [成分比に比例]。この法則によく従う溶体を理想溶体と呼ぶ。

分圧 (44.7) は図 87 のように表される。ただし $\chi < 0$ に対して, 臨界温度 T_c より下の温度では溶体 L, M のつり合いが実現される [§ 43]。このとき溶体 L と M の間, 気体と溶体の間でつり合いがより式 (44.7) に濃度 x_L, x_M のいずれを代入しても同じ分圧が得られる。これが図 87(c) の中間の濃度域での水平線に対応する。

なお我々は置換型の結晶を溶体モデルに採用してきた。しかし溶体が液体であっても, 原子 A,B の混ざり合いであまり体積の変わらない溶液(正則溶液)であれば, モデルの結果を適用し得る。

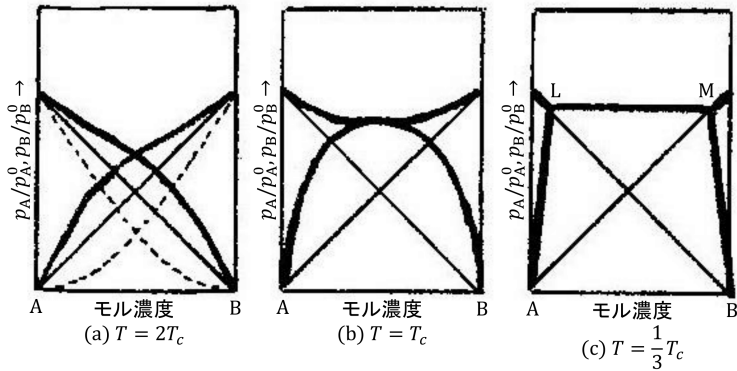


図 87 蒸気圧 (44.7). 破線は $\chi > 0$, 太い実線は $\chi < 0$, 細い実線は $\chi = 0$ (Raoult の法則) の場合を表す. 記した温度は実線に対するものである.

希薄溶液

A を溶媒, B を溶質とする希薄溶液 ($x \ll 1$) の蒸気圧曲線を調べよう.

はじめに純粋な溶媒を考え, その自由エネルギーを $G_l^0(T, p)$ とする. 蒸気圧曲線は [その上に任意にとった点を (T^0, p^0) として],

$$G_l^0(T^0, p^0) = G_g(T^0, p^0) \quad (44.12)$$

で与えられる. [ここでは暗に溶質の蒸気がない場合を仮定して, 純粋な気相の自由エネルギー G_g^0 を単に G_g と書いている [18, § 89]*37. § 26 では上式 (44.12) の全微分をとって, Clausius-Clapeyron の式を見出した.]

さて, 溶質 B が溶けたときの溶媒の化学ポテンシャル $(\mu_A)_l$ の変化量は, x の 1 次までの近似では式 (44.4) より, 混合エントロピーの項の寄与 $-kTx$ となる. (この結論を引き出す際に溶体の具体的なモデルを仮定したことになるが, それ以外は熱力学的な考察となる. [式 (43): $\mu_A = \mu_A(p, T) + kT \ln c_A = \mu_A(p, T) + kT \ln(1-x)$ に従う理想的な溶液 [4, pp.72-73] を仮定すれば, 化学ポテンシャル変化 $-kTx$ も熱力学のみで説明できる.]) よって希薄溶液の Gibbs エネルギーは純粋な溶媒のそれと

$$G_l(T, p) = G_l^0(T, p) - RTx$$

で関係付けられる [Gibbs エネルギーはいずれも 1mol の対象について定義している]. 希薄溶液の溶媒の蒸気圧曲線は $G_l(T, p) = G_g(T, p)$, あるいは

$$G_l^0(T, p) - RTx = G_g(T, p) \quad (44.10)$$

で与えられる. ところで希薄溶液の蒸気圧曲線は, 純粋な溶媒のそれとわずかにずれている. そこで [純粋な溶媒に対する蒸気圧曲線上の点 (T^0, p^0) の近くに, 希薄溶液の蒸気圧曲線上の点 (T, p) を任意にとり [18, § 89],] 差 $\Delta T = T - T_0$, $\Delta p = p - p_0$ を定義する. 式 (44.10), 式 (44.12) を辺々引いて一般公式 (26.2): $dG = -SdT + Vdp$ を用いると,

$$(S_g - S_l)\Delta T - (V_g - V_l)\Delta p = RTx \quad (44.13)$$

*37 例えば水に砂糖を溶かす場合を考えると, 砂糖の蒸気は問題にならない.

が得られる。[溶質 B の気体 (濃度 x_g) を考える場合は, 上式 (44.10) の右辺は $G_g^0(T, p) - RTx_g$ に修正され, 式 (44.13) の右辺は $RT(x - x_g)$ に置き換わる [18, § 89].]

- 特に $T = T_0$ の点 (T, p) を選ぶと, 式 (44.13) より蒸気圧の変化

$$\Delta p = -\frac{RT}{V_g} = -xp^0 \quad (\because V_g - V_l \simeq V_l)$$

が得られる。これは Raoult の法則を表している。

- 特に $p = p_0$ の点 (T, p) を選ぶと, 式 (44.13) より希薄溶液の沸点上昇

$$\Delta T = \frac{RT^2}{L}x \quad (\because L \equiv (S_g - S_l)T : \text{溶媒の蒸発熱})$$

が得られる。

§ 44, 式の導出など

■分圧 (44.7) の導出 原子 A, B の単体の結晶に関する化学ポテンシャルは

$$(\mu_A)_l = (\mu_A^0)_l, \quad (\mu_B)_l = (\mu_B^0)_l$$

である。[期待されるように, 式 (44.4) に $x = 0, 1$ を代入すると確かに上式が再現される。] よって原子 A だけの系, 原子 B だけの系について, 平衡条件 (118) は

$$(\mu_A^0)_l = kT \ln p_A^0 + A(T), \quad (\mu_B^0)_l = kT \ln p_B^0 + B(T)$$

を与える。式 (44.1) と辺々引くと

$$kT \ln \frac{p_A}{p_A^0} = (\mu_A)_l - (\mu_A^0)_l, \quad kT \ln \frac{p_B}{p_B^0} = (\mu_B)_l - (\mu_B^0)_l$$

であり, 右辺を式 (44.4) によって評価すると式 (44.7) が導かれる。

§ 44 について

■溶体の化学ポテンシャル (44.4) の導出

$$(\mu_B)_l = \left(\frac{\partial G}{\partial N_B} \right)_l \simeq \left(\frac{\partial F}{\partial N_B} \right)_l$$

を計算しよう。§ 43 では溶体の自由エネルギーが

$$\begin{aligned} F &= F_0 + \Delta E - T\Delta S \\ &= F_0 - zN\chi x(1-x) + NkT\{x \ln x + (1-x) \ln(1-x)\} \end{aligned}$$

と表されることを見出した (添字 l は省略)。しかし, これを $N_B = Nx$ で微分すれば良いと考えるのは安直である。と言うのも, ここでは溶体において原子 B の個数のみが増える場合を考えているので, A, B 原子の個数 $N_A = N(1-x)$, $N_B = Nx$ を独立に扱わなければならない。またこのとき N_B の変化に伴って, 全原子数 $N = N_A + N_B$ も変化することになる。これを踏まえ, 我々は自由エネルギーを

$$F = F_0 - z\chi \frac{N_A N_B}{N} + kT \left(N_B \ln \frac{N_B}{N} + N_A \ln \frac{N_A}{N} \right)$$

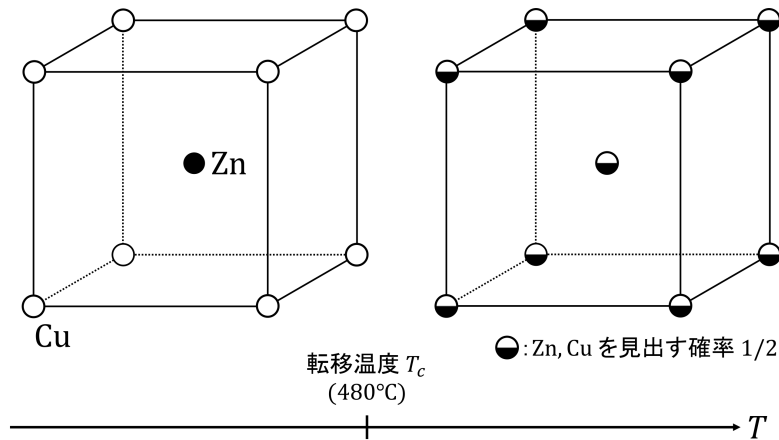


図 88 β シンチュウの秩序-無秩序転移

と書いて、微分 $\partial F/\partial N_B$ を計算すれば良い。

$$\frac{\partial}{\partial N_B} \frac{N_A}{N} = -\frac{N_A}{N^2}, \quad \frac{\partial}{\partial N_B} \frac{N_B}{N} = \frac{N - N_B}{N^2} = \frac{N_A}{N^2}$$

に注意すると、

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_0}{\partial N_B} &= \mu_B^0, \\ \frac{\partial}{\partial N_B} \left(-z\chi \frac{N_A N_B}{N} \right) &= -z\chi(1-x)^2, \\ \frac{\partial}{\partial N_B} \left\{ kT \left(N_B \ln \frac{N_B}{N} + N_A \ln \frac{N_A}{N} \right) \right\} &= kT \left(\ln \frac{N_B}{N} + N_B \cdot \frac{N}{N_B} \cdot \frac{\partial}{\partial N_B} \frac{N_B}{N} + N_A \cdot \frac{N}{N_A} \cdot \frac{\partial}{\partial N_B} \frac{N_A}{N} \right) \\ &= kT \ln x \end{aligned}$$

となるので、 $(\mu_B)_l$ の式 (44.4) を得る。 $x \rightarrow 1-x$ と置き換えると、 $(\mu_A)_l$ の表式が得られる。

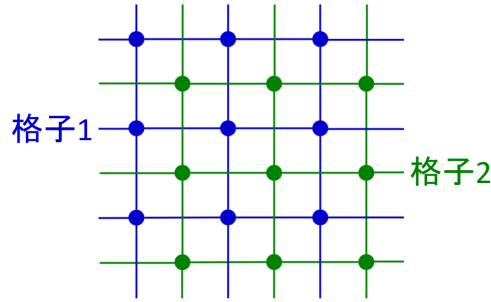
§ 45. 合金の秩序-無秩序転移

A,B 原子が対になるのを好む場合に、適当な濃度をもつ固溶体のなかで、A,B 原子は低い温度で格子位置に規則正しくならぶ。その有名な例に β シンチュウ (CuZn) の秩序-無秩序転移がある (図 88)。

秩序パラメーターによる配置状態和の束ねかえ

秩序-無秩序転移を調べるには、§ 43 のモデル分配関数の取り扱いが適当でない [本節と § 43 の違いを本稿次節で考察]。そこで A,B 原子 $N/2$ 個ずつから成る溶体の N 箇所の格子位置を、図 89 のように 2 つの部分格子 1,2 (それぞれ格子位置 $N/2$) に分ける。このとき部分格子 1,2 を占める A,B 原子数は秩序パラメーター s ($-1 \leq s \leq 1$) を用いて図 89 のようにおける。

- $s = +1$ → 部分格子 1 を A 原子だけが、部分格子 2 を B だけが占める (秩序),
- $s = 0$ → 部分格子 1,2 はいずれも同数の A,B 原子で占められる (無秩序),
- $s = -1$ → 部分格子 1 を B 原子だけが、部分格子 2 を A だけが占める (秩序).



	A原子数 (合計 $N/2$)	B原子数 (合計 $N/2$)
部分格子1 (格子位置 $N/2$)	$\frac{1}{4}(1+s)N$	$\frac{1}{4}(1-s)N$
部分格子2 (格子位置 $N/2$)	$\frac{1}{4}(1-s)N$	$\frac{1}{4}(1+s)N$

図 89 部分格子 1,2 (2 次元的な概念図) と秩序パラメーター s

分配関数

$$Z = Z_0 \sum e^{N_{AB}\chi/kT}, \quad Z_0 \equiv \begin{cases} e^{(N_A\chi_A + N_B\chi_B)/kT} & \text{(式 (42.8) に対して)} \\ a_A^{N_A} a_B^{N_B} & \text{(式 (42.10) に対して)} \end{cases}$$

において、全 A,B 原子数だけによる因子 Z_0 は重要ではないので省略する [自由エネルギー F において興味のない付加定数を落とす措置に対応]。またここでは秩序パラメーターの値が s であり AB 原子対の数が N_{AB} である配置の数を $\omega(N_{AB}, s)$ とし、全配置に関する和 \sum を

$$Z = \sum_s \sum_{N_{AB}} \omega(N_{AB}, s) e^{N_{AB}\chi/kT}$$

と細かく束ねかえる。和の中の因子は s について鋭いピークを持ち、そこで分配関数を s についての最大項で置き換えると、

$$Z = \sum_{N_{AB}} \omega(N_{AB}, s) e^{N_{AB}\chi/kT}, \quad (s \text{ について極大})$$

$$F(s) = -kT \ln Z. \quad (s \text{ について極小 i.e. } F'(s) = 0, F''(s) < 0) \quad (45.6)$$

Bragg-Williams 近似

秩序パラメーター s を持つ $\omega(s) = \sum_{N_{AB}} \omega(N_{AB}, s)$ 個の状態についての平均

$$e^{\langle N_{AB} \rangle \chi/kT} = \langle e^{N_{AB}\chi/kT} \rangle = \frac{1}{\omega(s)} \sum_{N_{AB}} N(N_{AB}, s) e^{N_{AB}\chi/kT}$$

を用いて、分配関数と自由エネルギーを

$$Z = \omega(s) e^{\langle N_{AB} \rangle \chi/kT}, \quad F(s) = -\langle N_{AB} \rangle \chi - kT \ln \omega(s) \quad (45.8)$$

と置き換える (Bragg-Williams 近似)。[この書き換え自体は平均値 $\langle N_{AB} \rangle$ の定義により厳密に成り立つが、この後で $\langle N_{AB} \rangle$ を期待値 (45.10) として評価するのは近似である (§ 43 も同様).]

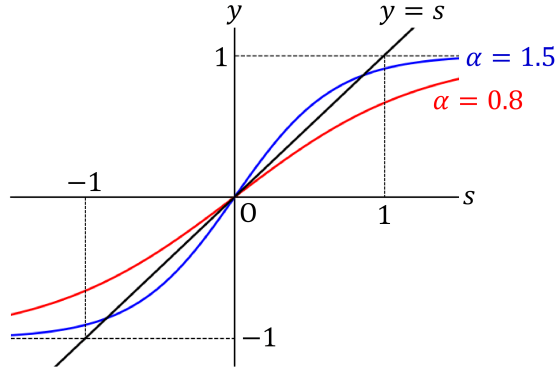


図90 $y = \tanh(\alpha s)$ と $y = s$ のグラフ

$F(s)$ における場合の数 $\omega(s)$ と平均値 $\langle N_{AB} \rangle$ は

$$\omega(s) = \left\{ \frac{(\frac{1}{2}N)!}{(\frac{1+s}{4}N)! (\frac{1-s}{4}N)!} \right\}^2, \quad (45.9)$$

$$\langle N_{AB} \rangle = \frac{1}{4} z N (1 + s^2) \quad (45.10)$$

と表される (理由は下記). ただし図 89 のように部分格子 1(または 2) の格子位置に最近接する z 個の格子位置は, すべて部分格子 2(または 1) に属する場合を仮定した. これらを自由エネルギー (45.8) に代入し, $N \gg 1$ を想定して Stirling の公式を適用すると,

$$F(s) = -\frac{1}{4} N z \chi (1 + s^2) + N k T \left(\frac{1+s}{2} \ln \frac{1+s}{2} + \frac{1-s}{2} \ln \frac{1-s}{2} \right) \quad (45.11)$$

を得る [本稿次節で補足].

s の平衡値は平衡条件 (45.6) の第 1 式 $F'(s) = 0$ を満たさねばならず, ここから必要条件

$$s = \tanh \alpha s \quad (45.14)$$

が導かれる ($\alpha \equiv z\chi/2kT$, 導出は下記). [$\chi > 0$ の仮定より $\alpha > 0$ であり,] 図 90 より

$$\alpha < 1 \Leftrightarrow T > \frac{z\chi}{2k} \equiv T_c \Rightarrow \text{解は } s = 0 \text{ のみ,}$$

$$\alpha > 1 \Leftrightarrow T < \frac{z\chi}{2k} \equiv T_c \Rightarrow \text{解 } s = 0, \text{ および同大逆符号の 2 解 } s(\neq 0) \text{ がある.}$$

これらが平衡値 s の候補である. さらに

$$T \geq T_c \Leftrightarrow \alpha \leq 1 \Leftrightarrow \left(\frac{\partial^2 F}{\partial s^2} \right)_{s=0} \geq 0 \quad (119)$$

なので (確認は下記), $s = 0$ が安定性の条件 $F''(s) < 0$ (式 (45.6) の第 2 式) を満たすのは $T > T_c$ のときのみである. $T < T_c$ では平衡値は $s(\neq 0)$ の 2 解に移り [安定性は本稿次節で確認, 2 解の存在は部分格子 1,2 の対称性 (あるいは A,B 原子の対称性から期待される)], 低温極限 $\alpha \rightarrow \infty$ でこれらは $s = \pm 1$ [秩序状態] に近づく.

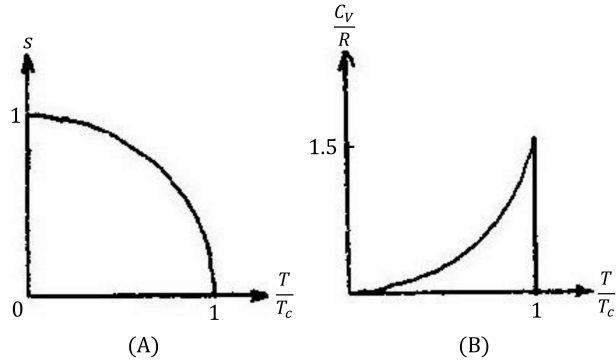


図 91 秩序パラメーター s の温度変化 (A) と秩序-無秩序転移による異常比熱の温度変化 (B). ともに Brag-Williams 近似による

秩序パラメーター s の温度変化は図 91(A) のようにまとめられる [ただし $s \geq 0$ の解のみを表示]. 温度を下げて、 $T = T_c$ で s は垂直に立ち上がる. 実際 [$T = T_c$ の近くでの $s > 0$ の] 解は $s \simeq 0$ なので, 式 (14.45) において $\tanh x = x - \frac{1}{3}x^3 + \dots$ [参考: 式 (35)] を用いると, 近似的に

$$s \simeq 3^{1/2} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1/2} \quad (45.17)$$

と求まる ($\alpha = T_c/T$ を考慮した) [確認は本稿次節, 有限の傾きを持つ B-E 凝縮での最低準位の粒子数 (34.10): $n_0 = N\{1 - (T/T_c)^{3/2}\}$ とは形が異なる].

最後に比熱を調べよう. 自由エネルギー (45.11) に内部エネルギーの公式 (5.8): $E = -T^2 \frac{\partial(F/T)}{\partial T}$ を適用すると

$$E = -\frac{1}{4}Nz\chi(1 + s^2) \quad (45.18)$$

を得る (導出は下記). よって

$$E = \begin{cases} -\frac{1}{4}Nz\chi \left(4 - 3\frac{T}{T_c}\right) & (T_c \text{ よりわずかに低い温度, } \therefore \text{ 式 (45.17)}) \\ -\frac{1}{4}Nz\chi & (T > T_c, \therefore s = 0) \end{cases}$$

$$\therefore C_V = \frac{dE}{dT} = \begin{cases} \frac{3}{2}Nk & (T_c \text{ よりわずかに低い温度}) \\ 0 & (T > T_c) \end{cases}$$

であり, 1mol の合金に対して比熱は図 91 のように, 転移温度を超えると $\frac{3}{2}R$ から急にゼロになる (比熱の異常).

- 1 次の相転移: 潜熱を伴う相転移
 - 気体の凝縮, 固体の融解など
- 2 次の相転移: 比熱の異常を伴う相転移
 - 本節で見た固溶体の秩序-無秩序転移など

§ 45, 式の導出など

■ $\omega(s)$ の式 (45.9) の導出 場合の数 $\omega(s)$ は

- $N/2$ 個の A 原子を $\frac{1}{4}(1 \pm s)N$ 個ずつ部分格子 1,2 に配る方法の総数に、原子 B の同様な数を掛けて得られる。
- [考察] 部分格子 1 の $N/2$ 個の積を $\frac{1}{4}(1 \pm s)N$ 個ずつ原子 A,B に配る方法の総数に、部分格子 2 の同様な数を掛けて得られる。

いずれにせよ、式 (45.9):

$$\omega(s) = \left\{ \frac{(\frac{1}{2}N)!}{(\frac{1+s}{4}N)! (\frac{1-s}{4}N)!} \right\}^2$$

を得る。

■ $\langle N_{AB} \rangle$ の式 (45.10) の導出

$$\langle N_{AB} \rangle = \underbrace{\frac{1}{4}(1+s)N}_{\text{格子 1 の A 原子数}} \times \underbrace{z \frac{\overbrace{(1+s)N/4}^{\text{格子 2 の B の濃度}}}{N/2}}_{\text{最近接の B 原子数}} + \underbrace{\frac{1}{4}(1-s)N}_{\text{格子 2 の A 原子数}} \times \underbrace{z \frac{\overbrace{(1-s)N/4}^{\text{格子 1 の B の濃度}}}{N/2}}_{\text{最近接の B 原子数}} = \frac{1}{4}zN(1+s^2) : (45.10).$$

■ 平衡値 s の満たす式 (45.14) の導出 多少、計算を詳しく書くと、

$$0 = \frac{\partial F}{\partial s} = -\frac{1}{2}Nz\chi s + NkT \left(\frac{1}{2} \ln \frac{1+s}{2} \cancel{\frac{1}{2}} - \frac{1}{2} \ln \frac{1-s}{2} \cancel{\frac{1}{2}} \right) \\ = \frac{1}{2}NkT \left(-2\alpha z + \ln \frac{1+s}{1-s} \right) \quad \left(\alpha \equiv \frac{z\chi}{2kT} \right) \quad (45.12)$$

より、

$$2\alpha s = \frac{1+s}{1-s} = -1 + \frac{2}{1-s}, \quad \therefore s = 1 - \frac{2}{e^{2\alpha s} + 1} = \frac{e^{2\alpha s} - 1}{e^{2\alpha s} + 1} = \frac{e^{\alpha s} - e^{-\alpha s}}{e^{\alpha s} + e^{-\alpha s}} = \tanh(\alpha s) : (45.14).$$

■ 式 (119) について 上式 (45.12):

$$\frac{\partial F}{\partial s} = \frac{1}{2}NkT \{ \ln(1+s) - \ln(1-s) - 2\alpha s \}$$

より

$$\frac{\partial^2 F}{\partial s^2} = \frac{1}{2}NkT \left(\frac{1}{1+s} + \frac{1}{1-s} - 2\alpha \right) = NkT \left(\frac{1}{1-s^2} - \alpha \right)$$

となることによる。

■ 内部エネルギー (45.18) の導出 自由エネルギーの式 (45.11) より、

$$E = -T^2 \frac{\partial(F/T)}{\partial T} \quad (\text{公式 (5.8)}) \\ = -T^2 \left[-\frac{1}{4}Nz\chi(1+s^2) \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{1}{T} \frac{ds}{dT} \frac{\partial F}{\partial s} \right].$$

ただし最右辺における微分 $\partial/\partial s$ は、自由エネルギー (45.11) の第 2 項に陽に含まれる T をすり抜けるものと約束しており、この意味での微分 $\partial F/\partial s$ は平衡条件 (45.6) によりゼロになるので、

$$E = \frac{1}{4}Nz\chi(1+s^2)T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{T} \right) = -\frac{1}{4}Nz\chi(1+s^2) : (45.18)$$

を得る。

§ 45 について

■§ 43 との違いについて § 43 と違って本節で秩序-無秩序転移が得られたのは、一見するとモデルが異なるからであると考えられそうである。しかし格子を部分格子に分けて秩序パラメーターを導入する措置は、あくまで同じモデル（従って分配関数）の捉え方の違いに還元される。このため§ 43 で秩序-無秩序転移が得られなかったのは、単にそのような転移を特徴付けるパラメーターが導入されていないからだと考えられる。本節で考えている $\chi > 0$ 、濃度 $x = 1/2$ の場合に A,B 原子が溶け合うという§ 43 の結果は、秩序状態と無秩序状態のいずれに対しても正しい。

■ $F(s)$ の式 (45.11) の導出 $\omega(s)$ の式 (45.9) に Stirling の公式を適用すると、

$$\begin{aligned} \ln \omega(s) &= 2 \ln \left\{ \frac{(\frac{1}{2}N)!}{(\frac{1+s}{4}N)! (\frac{1-s}{4}N)!} \right\} \\ &\simeq 2 \ln \left\{ \frac{(\frac{N}{2})^{\frac{N}{2}}}{(\frac{1+s}{4}N)^{\frac{1+s}{4}N} (\frac{1-s}{4}N)^{\frac{1-s}{4}N}} \right\} \\ &= 2 \left\{ \frac{N}{2} \ln \frac{N}{2} - \frac{1+s}{4} N \ln \left(\frac{1+s}{4} N \right) - \frac{1-s}{4} N \ln \left(\frac{1-s}{4} N \right) \right\} \\ &= N \left\{ \ln \frac{N}{2} - \frac{1+s}{2} \left(\ln \frac{1+s}{2} + \ln \frac{N}{2} \right) - \frac{1-s}{2} \left(\ln \frac{1-s}{2} + \ln \frac{N}{2} \right) \right\} \\ &= -N \left(\frac{1+s}{2} \ln \frac{1+s}{2} + \frac{1-s}{2} \ln \frac{1-s}{2} \right) \end{aligned}$$

となることによる。

■式 (45.14) の 2 解 $s(\neq 0)$ の安定性について 自由エネルギー (45.11) は§ 43 の自由エネルギー (116):

$$\begin{aligned} F &= F_0 + \Delta E - T \Delta S, \\ \Delta E &= -zN\chi x(1-x), \\ -T \Delta S &= +NkT \{x \ln x + (1-x) \ln(1-x)\} \end{aligned}$$

から Z_0 の寄与 F_0 を除いた項に、置き換え

$$\chi \rightarrow -\chi, \quad x \rightarrow \frac{s+1}{2} \quad (120)$$

を施して得られる。よって自由エネルギー (45.11) (ただし $\chi > 0$) の概形は、§ 43 の $\chi < 0$ に対する自由エネルギー (116) のそれ (図 84) と全く同じであり、図 92 のようである。 $s = 0$ の極大と極小が転じる温度は、§ 43 の転移温度 (43.10): $T_c = z(-\chi)/2k$ に上の置き換え (120) を施した値 $T_c = z\chi/2k$ で与えられる (これは本節で得た転移温度 (45.15) と確かに一致している)。転移温度より低温で現れる 2 解 $s(\neq 0)$ は図 92 より、極小条件 (45.6): $F'(s) = 0, F''(s) > 0$ を満たす安定な解となっていることが見て取れる。

■転移温度付近の解 s に対する近似式 (45.17) の確認

$$s = \tanh \alpha s \simeq \alpha s - \frac{1}{3}(\alpha s)^3$$

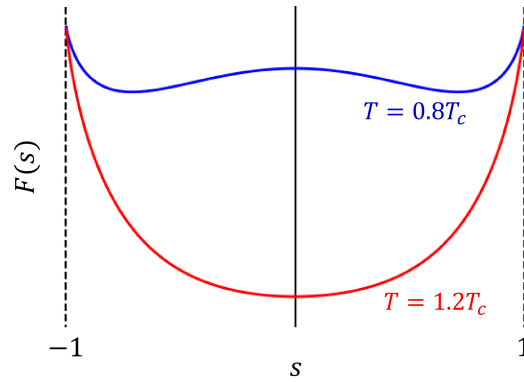


図 92 自由エネルギー (45.14) の概形

より, $s \neq 0$ の 2 解は近似的に

$$s = \pm \sqrt{\frac{3(\alpha - 1)}{\alpha^3}} = \frac{3^{1/2}}{\alpha} \left(1 - \frac{1}{\alpha}\right)^{1/2}$$

と表される. 最右辺において [転移温度付近 $\alpha = T_c/T \simeq 1$ を考えているので, 第 1 の α に 1 を代入し (これに伴う高次の誤差は無視), 第 2 の] α を T_c/T とおくと式 (45.17) を得る.

第 XI 章 ゆらぎと相関

力学系の自由度が小さいときには、力学量の観測値は熱力学から予想される値の周りに散らばる (ゆらぎ). ゆらぎは熱力学を超えた現象であり, 統計力学によって予言できる.

§ 46. ゆらぎの熱力学的なアプローチ

温度 T の環境におかれた力学系をエネルギー範囲 δE に見出す確率は, カノニカル分布より

$$w(E)\delta E = \frac{1}{Z}W(E)e^{-E/kT}$$

で与えられる. ここに $W(E)$ は幅 δE に含まれる微視状態数であり, これは δE に依らない値を持つ (§ 16). そこで Boltzmann の関係 $S = k \ln W$ において, W を状態数密度 $W/\delta E$ に置き換えて良いから [次元は異なる],

$$W(E) = e^{S/k} \delta E, \quad \therefore w(E)\delta E = \frac{1}{Z}e^{-(E-TS)/kT} \delta E. \quad (46.2)$$

$w(E)$ は指数の因子 $E - TS$ [自由エネルギー F (正確には平衡値 $E^* - TS(E^*)$ が熱力学の自由エネルギー F^*)] の最小条件

$$0 = \left(\frac{\partial F}{\partial E}\right)_{E^*} = 1 - T \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{E^*}, \quad \therefore \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{E^*} = \frac{1}{T} \quad (46.3)$$

を満たすエネルギー E^* に対して最大となる [上式 (46.3) は E^* を内部エネルギーと見れば, 熱力学的関係式を再現している]. [$w(E)$ がピークを持つ $E = E^*$ 付近が重要であり, そこで] $\Delta E = E - E^*$ について 2 次まで考慮すると, $w(E)$ において

$$\begin{aligned} [F =] E - TS &= E^* - TS(E^*) + \frac{1}{2}\gamma(\Delta E)^2, \\ \gamma \left[\equiv \left(\frac{\partial^2 F}{\partial E^2}\right)_{E^*} \right] &= -T \left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)_{E^*} \end{aligned} \quad (46.4)$$

であり, 「 γ は T を E^* の関数とみて (46.3) を E^* で微分することにより」 (p.231)

$$\gamma = \frac{1}{C_V T} (> 0) \quad (46.5)$$

となる [本稿次節で補足]. 式 (46.4) を式 (46.2) に代入すると

$$w(E)\delta E = \frac{1}{Z}e^{-(E-TS)/kT} \delta E = \frac{1}{A}e^{-\gamma(\Delta E)^2/2kT} \delta E \quad (46.7)$$

であり, 定数係数 A を確率の規格化条件から定めると

$$A = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\gamma(\Delta E)^2/2kT} dE = \left(\frac{2\pi kT}{\gamma}\right)^{1/2}$$

となる. ただし $\Delta E \rightarrow \pm\infty$ ですばやく $w \rightarrow 0$ となることに注意し, E の変域を $-\infty$ から $+\infty$ に広げた. ここからエネルギーのゆらぎ (分散) は

$$\begin{aligned} \langle(\Delta E)^2\rangle &= \frac{1}{A} \int_{-\infty}^{\infty} (\Delta E)^2 e^{-\gamma(\Delta E)^2/2kT} dE = -\frac{1}{A} \frac{\partial A}{\partial(\gamma/2kT)} = -\frac{\partial}{\partial(\gamma/2kT)} \ln A \\ &= \frac{kT}{\gamma} \end{aligned} \quad (46.10)$$

と計算される [最後の等号を本稿次節で確認]. これは問題 VIII.1 の結果 $\langle(\Delta E)^2\rangle = kT^2C_V$ と一致している [どちらもカノニカル分布による計算]. $[E, C_V \sim N$ より] ゆらぎの比率 [相対誤差] は

$$\frac{\sqrt{\langle(\Delta E)^2\rangle}}{E} \sim \frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}} \rightarrow 0. \quad (N \rightarrow \infty \text{ のとき})$$

温度のゆらぎと体積のゆらぎ

流体の小さな部分におけるゆらぎは, この部分と外部との間に熱を通し, また自由に動けるが, 粒子を通さない膜をはさんだときに予想されるものと変わらない. そこで変数を

- 「小さな部分」(膜の内部) に対して $E, V, S(E, V), p, T$
- 「大きな部分」(膜の外部) に対して $E_0, V_0, S_0(E_0, V_0), p_0, T_0$

と書く. 系全体を孤立系と見たときの平衡条件は, 変分 $\Delta E (= -\Delta E_0), \Delta V (= -\Delta V_0)$ に伴う 1 次のエントロピー変化が $\Delta(S + S_0) = 0$ となることであり, ここから条件

$$T = T_0, \quad p = p_0$$

が見出された (§ 17 [§ 25]). よって平衡からのゆらぎを考える際には, エントロピー変化を 2 次の項

$$\Delta(S + S_0) = \frac{1}{2} \left\{ \Delta \left(\frac{1}{T} \right) \Delta E + \Delta \left(\frac{p}{T} \right) \Delta V \right\} \quad (121)$$

$$= -\frac{1}{2T} (\Delta T \Delta S - \Delta p \Delta V) \quad (46.17)$$

(式 (121) の導出は下記) [式 (46.17) の導出は本稿次節] によって評価し, ゆらぎの出現確率を

$$\text{const} \times e^{\Delta(S+S_0)/k}$$

で与えれば良い.

[冒頭の問題設定を踏まえて] 変数を T と V に選ぶと, そのゆらぎ $\Delta T, \Delta V$ の分布 ($\sim e^{\Delta(S+S_0)/k}$) には

$$\Delta(S + S_0) = -\frac{1}{2T} \left\{ \frac{C_V}{T} (\Delta T)^2 - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T (\Delta V)^2 \right\} \quad (46.19)$$

を用いれば良い (導出は下記).

$$(\text{体積ゆらぎ } \Delta V \text{ の出現確率}) \sim \int_{-\infty}^{\infty} e^{\Delta(S+S_0)/k} d(\Delta T) \sim \exp \left\{ \frac{1}{2kT} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T (\Delta V)^2 \right\},$$

$$(\text{温度ゆらぎ } \Delta T \text{ の出現確率}) \sim \int_{-\infty}^{\infty} e^{\Delta(S+S_0)/k} d(\Delta V) \sim \exp \left\{ -\frac{1}{2kT} \frac{C_V}{T} (\Delta T)^2 \right\}$$

であり, これらとエネルギー分布 (46.7): $w(\Delta E) \sim e^{-\gamma(\Delta E)^2/2kT}$ の類似性により, 温度と体積の分散は式 (46.10): $\langle(\Delta E)^2\rangle = kT/\gamma$ において $\gamma \rightarrow -(\partial p/\partial V)_T, C_V/T$ と置き換えた式

$$\langle(\Delta V)^2\rangle = -kT \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T, \quad (46.20)$$

$$\langle(\Delta T)^2\rangle = \frac{kT^2}{C_V} \quad (46.21)$$

で与えられる。[式 (46.20) は等温圧縮率 $\kappa_T = -(\partial V/\partial p)_T/V$ を用いて $\langle(\Delta V)^2\rangle = kTV\kappa_T$ と書くこともできる (§ 47).] 上式 (46.21) は式 $\langle(\Delta E)^2\rangle = kT^2C_V$ で $\Delta E = C_V\Delta T$ とおいた結果に一致している。

最終段落 (p.235) を引用する：

この節の結果は小さな系と大きな系の相互作用のエネルギーが小さな系のそれより十分小さいならば正しい。たとえば結晶の余り小さすぎる一部を小さな系にとれば、この節の結果は働かない。(表面効果と体積効果の大小関係に注意されたい。)

§ 46, 式の導出など

■エントロピー変化 (121) の導出 「小さな部分」のエントロピー変化は、2次までの近似で

$$\begin{aligned} \Delta S = & \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V \Delta E + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E \Delta V \\ & + \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)_V (\Delta E)^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 S}{\partial E \partial V}\right) \Delta E \Delta V + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_E (\Delta V)^2 \right\} \end{aligned} \quad (46.12)$$

である。ここで $(\partial S/\partial E)_V = 1/T$, $(\partial S/\partial V)_E = p/T$ を用いると、

$$\Delta S = \frac{1}{T_0}(\Delta E + p_0\Delta V) + \frac{1}{2} \left\{ \Delta \left(\frac{1}{T}\right) \Delta E + \Delta \left(\frac{p}{T}\right) \Delta V \right\}$$

となる [2次の項は本稿次節で確認]. 「大きな部分」のエントロピー変化は、 $\Delta E \rightarrow -\Delta E, T \rightarrow T_0$, etc. の置き換えにより

$$\Delta S_0 = -\frac{1}{T_0}(\Delta E + p_0\Delta V) - \frac{1}{2} \left\{ \Delta \left(\frac{1}{T_0}\right) \Delta E + \Delta \left(\frac{p_0}{T_0}\right) \Delta V \right\}$$

と書き下せる。1次の項は ΔS のそれと相殺する。これは平衡条件 $p = p_0, T = T_0$ が1次の変化 $\Delta(S+S_0) = 0$ から導かれたことを思い出せば、当然である。また ΔS_0 の2次の項は「小さな部分の小さな変化 $\Delta E, \Delta V$ による大きな部分の温度と圧力の変化に関係しており、これを省略してもかまわない」(p.234, 1.6-8)。以上より全エントロピー変化は2次までの近似で、式 (121) で与えられる。

■ $\Delta T, \Delta V$ で表したエントロピー変化 (46.19) の導出 式 (46.17) に

$$\Delta S = \frac{C_V}{T} \Delta T + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Delta V, \quad \Delta p = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \Delta V$$

を代入すれば良い。

§ 46 について

■ γ の式 (46.5) の導出

$$\begin{aligned} \gamma = & -T \left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)_{E^*} \rightarrow -T \frac{d}{dE^*} \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{E^*} = -T \frac{d}{dE^*} \frac{1}{T} \quad (\because \text{式 (46.3)}) \\ = & \frac{dT/dE^*}{T} = \frac{1}{C_V T} (> 0). \end{aligned} \quad (46.5)$$

なお熱力学的な平衡値 E^* (単に E と書こう) に対して、

$$\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} = \frac{\partial}{\partial E} \frac{1}{T} = -\frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial E} = -\frac{1}{T^2 C_V} \quad (T, V \text{ 一定の下での微分})$$

は留保なく正しい。

■ $\langle(\Delta E)^2\rangle$ の式 (46.10), 最後の等号の確認 $\alpha = \gamma/2kT$ とおくと $A = \sqrt{\pi/\alpha}$ なので,

$$\langle(\Delta E)^2\rangle = -\frac{1}{A} \frac{dA}{d\alpha} = -\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \frac{d}{d\alpha} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = (-\sqrt{\alpha}) \left(-\frac{1}{2\alpha\sqrt{\alpha}}\right) = \frac{1}{2\alpha} = \frac{kT}{\gamma}.$$

これは公式 $\int(\Delta E)^2 e^{-\alpha(\Delta E)^2} dE = \frac{\sqrt{\pi}}{2\alpha\sqrt{\alpha}}$ の証明に当たる計算であり, 最初からこの公式を用いて

$$\langle(\Delta E)^2\rangle = \frac{1}{A} \int(\Delta E)^2 e^{-\alpha(\Delta E)^2} dE = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2\alpha\sqrt{\alpha}} = \frac{1}{2\alpha} = \frac{kT}{\gamma}$$

としても良い。

■前半「カノニカル分布とエネルギーのゆらぎ」(pp.230-232) について これはカノニカル分布の再論である。式 (46.2) の周辺と同様の計算を繰り返せば

$$Z = \sum_{\delta E} W(E) e^{-E/kT} = \sum_{\delta E} e^{-(E-TS)/kT}. \quad (s = k \ln W)$$

あるいは $W = \omega \delta E$ と書いて状態数密度 ω を導入すれば,

$$Z = \int dE \omega(E) e^{-E/kT} = \int dE e^{-(E-TS)/kT}. \quad (s = k \ln \omega)$$

§ 35 ではこれらを, 和の中のピークを与える E^* での値に置き換え,

$$Z = e^{-\{E^* - TS(E^*)\}/kT}, \quad \therefore F = E^* - TS(E^*) = -kT \ln Z$$

とした。

■ ΔS の 2 次の項 (46.15) の確認 式 (46.14):

$$\begin{aligned} \Delta\left(\frac{1}{T}\right) &= \left(\frac{\partial(1/T)}{\partial E}\right)_V \Delta E + \left(\frac{\partial(1/T)}{\partial V}\right)_E \Delta V, \\ \Delta\left(\frac{p}{T}\right) &= \left(\frac{\partial(p/T)}{\partial E}\right)_V \Delta E + \left(\frac{\partial(p/T)}{\partial V}\right)_E \Delta V \end{aligned}$$

を用いると, 式 (46.15)(本稿の式 (121) における 2 次の項) は

$$\begin{aligned} &\frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial(1/T)}{\partial E}\right)_V (\Delta E)^2 + \left\{ \left(\frac{\partial(1/T)}{\partial V}\right)_E + \left(\frac{\partial(p/T)}{\partial E}\right)_V \right\} (\Delta E)(\Delta V) + \left(\frac{\partial(p/T)}{\partial V}\right)_E (\Delta V)^2 \right] \\ &= \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)_V (\Delta E)^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 S}{\partial E \partial V}\right) \Delta E \Delta V + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_E (\Delta V)^2 \right\} \quad \left(\because \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V = \frac{1}{T}, \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E = \frac{p}{T} \right) \end{aligned}$$

となって, 式 (46.12) の 2 次の項 (2 行目) に戻る。

■エントロピー変化 (46.17) の導出 $\Delta E = T_0 \Delta - p_0 \Delta V$ を用いると

$$\begin{aligned} \Delta(S + S_0) &= \frac{1}{2} \left\{ \Delta\left(\frac{1}{T}\right) \Delta E + \Delta\left(\frac{p}{T}\right) \Delta V \right\} \\ &= \frac{1}{2} \left\{ \left(-\frac{\Delta T}{T_0^2}\right) (T_0 \Delta - p_0 \Delta V) + \frac{T_0 \Delta p - p_0 \Delta T}{T_0^2} \right\} = -\frac{1}{2T_0} (\Delta T \Delta S - \Delta p \Delta V) : (46.17) \end{aligned}$$

であり, 以降, 単に $T_0 \rightarrow T$ と改めてある。

■後半「温度のゆらぎと体積のゆらぎ」(pp.232-235)について § 46 のタイトルは「ゆらぎの熱力学的なアプローチ」であるが、(ゆらぎの出現確率) $\sim e^{\Delta(S+S_0)/kT}$ の箇所で Boltzmann の関係を用いており、やはり第 XI 章の序文にあるように「ゆらぎは熱力学を超えた現象である」。

§ 47. 密度のゆらぎ

一定の粒子数 N を含む領域の密度ゆらぎは、体積ゆらぎ (46.20): $\langle(\Delta V)^2\rangle = -kT(\partial V/\partial p)_T = kTV\kappa_T$ を用いて

$$\Delta \frac{N}{V} = \frac{N}{V + \Delta V} - \frac{N}{V} = -\frac{N}{V^2} \Delta V,$$

$$\therefore \left\langle \left(\Delta \frac{N}{V} \right)^2 \right\rangle = \left(\frac{N}{V^2} \right)^2 \left(-\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = N^2 \frac{kT}{V^3} \kappa_T$$

と表される。代わりに一定の体積 V における粒子数のゆらぎを考えて、問題 VIII.2 の結果 [グランド・カノニカル分布による計算結果] $\langle(\Delta N)^2\rangle = kT(\partial N/\partial \mu)_{T,V}$ を用いても、これと整合する結果

$$\langle(\Delta N)^2\rangle = N^2 \frac{kT}{V} \kappa_T \quad (47.1)$$

を得ることができる [導出は本稿次節]。

密度のゆらぎと光の散乱

密度のゆらぎの比率 [相対誤差] は式 (47.1) より

$$\frac{\sqrt{\langle(\Delta N)^2\rangle}}{N} = \sqrt{\frac{kT}{V} \kappa_T}$$

と表される。理想気体では $\kappa_T = 1/p$ なので、

$$\frac{\sqrt{\langle(\Delta N)^2\rangle}}{N} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}.$$

- 空気の密度ゆらぎによる光の散乱 (短波長でいちじるしい) → 空が青く見える
[輻射による Rayleigh 散乱の説明では、密度揺らぎをあからさまには考慮しない [1, pp.81-84].]
- 液体が臨界点 (§ 40) に近づくと $(\partial p/\partial V)_T [\sim 1/\kappa_T] \rightarrow 0$ より、大きな密度ゆらぎ、したがって大きな光の散乱が現れる (臨界散乱)。

Poisson 分布

これまでの取り扱いでは、熱力学的量がその平衡値からはずれた値で観測される確率は Gauss 分布をとるということであった。これは N がかなり大きければ正しいが、そうでなければ分布の形もかわってくる。この事情を理想気体の密度のゆらぎについてしらべる。(p.237)

N 個の粒子が体積 V の容器に封入されているとき、1つの粒子を体積 v の領域に見出す確率は

$$p = \frac{v}{V}$$

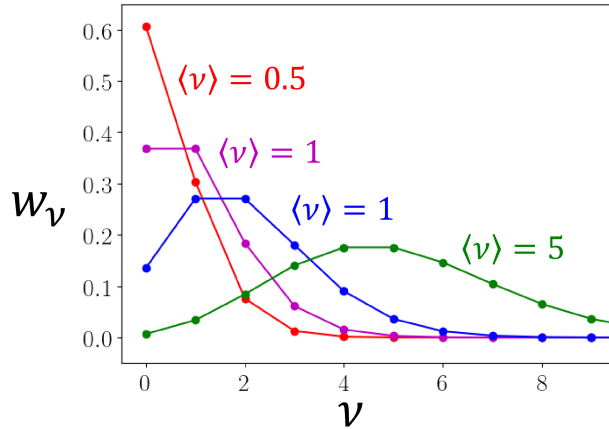


図 93 Poisson 分布 (47.6) の概形. [$\langle \nu \rangle$ の増大に伴い, 分布の極大が $\nu > 0$ の側に移動している.]

と表される [ここで理想気体の仮定を用いた]. よって体積 v の領域中に ν 個の粒子を見出す確率は, [2 項分布]

$$w_\nu = \binom{N}{\nu} p^\nu (1-p)^{N-\nu} \quad (47.3)$$

で与えられる. これは $N \gg \nu$ のとき, **Poisson** 分布

$$w_\nu = \frac{\langle \nu \rangle^\nu e^{-\langle \nu \rangle}}{\nu!} \quad (47.6)$$

に移行する (図 93 参照, 導出は下記). ここに

$$\langle \nu \rangle = Np \quad (47.4)$$

は平均の粒子数である [本稿次節で補足].

この結果は確かに, 理想気体のグランド・カノニカル分布に一致している. 実際グランド・カノニカル分布によれば, 理想気体に対して系が ν 個の粒子を含む確率は

$$w_\nu = \frac{\lambda^\nu Z_\nu}{\Xi} = \frac{(\lambda z)^\nu}{\nu! \Xi}$$

で与えられる (§ 47). これは式 (37.1): $\Xi = e^{\lambda z}$, 式 (37.3): $\langle \nu \rangle = \lambda z$ を代入すれば, 上式 (47.6) に等しいことが分かる.

最後に $\langle \nu \rangle \gg 1$ を仮定すると, Poisson 分布 (47.6) は Gauss 分布

$$w_\nu = (2\pi \langle \nu \rangle)^{-1/2} e^{-(\Delta\nu)^2/2\langle \nu \rangle} \quad (47.8)$$

に移行する (再び図 93 参照) [本稿次節で導出]. [まとめると式 (47.8) は, 注目している領域が全体に比べて非常に小さいものの, なおその中に膨大な粒子が含まれる場合 ($N \gg \langle \nu \rangle \gg 1$) に適用される.]

§ 47, 式の導出など

■Poisson 分布 (47.6) の導出 [導出にはやや技巧的な近似を要する.] $N \gg \langle \nu \rangle$ のとき, 確率 (47.3) は 2 項係数が

$$\frac{N!}{\nu!(N-\nu)!} = \frac{N(N-1)\cdots(N-\nu+1)}{\nu!} \simeq \frac{N^\nu}{\nu!}$$

となり，また後ろの因子は

$$(1-p)^{N-\nu} \simeq (1-p)^N = \left(1 - \frac{\langle \nu \rangle}{N}\right)^N \simeq e^{-\langle \nu \rangle} \quad (122)$$

とできるので [本稿次節で補足]，Poisson 分布 (47.6) によって近似される。

§ 47 について

■ $\langle (\Delta N)^2 \rangle = kT(\partial N/\partial \mu)_{T,V}$ から式 (47.1) の導出 教科書を補足しつつ導出を行う。問題 VIII.2 の結果 $\langle (\Delta N)^2 \rangle = kT(\partial N/\partial \mu)_{T,V}$ と式 (36.16):

$$N = \left(\frac{\partial [pV]}{\partial \mu}\right)_{T,V}, \quad \therefore \frac{N}{V} \left(\frac{\partial N}{\partial p}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial p}{\partial \mu}\right)_{T,V} \left(\frac{\partial N}{\partial p}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V}$$

を組合せると，

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = kT \frac{N}{V} \left(\frac{\partial N}{\partial p}\right)_{T,V}$$

となる。ところが数密度 $n = N/V$ を導入すると

$$\frac{1}{N} \left(\frac{\partial N}{\partial p}\right)_{T,V} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial n}{\partial p}\right)_{T,V} = -n \left(\frac{\partial 1}{\partial p n}\right)_{T,V} = -n \left(\frac{\partial 1}{\partial p n}\right)_{T,N} = -\frac{\mathcal{N}}{V} \left(\frac{\partial 1}{\partial p \mathcal{N}/V}\right)_{T,N} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N} = \kappa_T$$

なので，式 (47.1):

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = N^2 \frac{kT}{V} \kappa_T$$

を得る。

■ 平均粒子数 (47.4): $\langle \nu \rangle = Np$ について これは 2 項分布 (47.3) や Poisson 分布 (47.6) によって計算した，粒子数 ν の平均に一致する (問題 XI.4)。

まとめると

$$p = \begin{cases} \frac{v}{V} : \text{体積比} \\ \frac{\langle \nu \rangle}{N} : \text{粒子数比} \end{cases}$$

である。

■ 式 (122) 第 3 の等号について $N \rightarrow \infty$ のとき

$$\left(1 + \frac{X}{N}\right)^N = \sum_{n=0}^N \frac{X^n}{n!} \frac{N!}{(N-n)!N^n} \rightarrow \sum_{n=0}^{\infty} \frac{X^n}{n!} = e^X \quad \left(\because \frac{N!}{(N-n)!N^n} = \frac{N}{N} \cdot \frac{N-1}{N} \cdots \frac{N-n+1}{N} \rightarrow 1\right)$$

となる。(これは X が演算子の場合にも，指数関数 $\exp(X)$ を級数展開で定義すれば正しい。) $X = 1$ とすると，これは e の定義式になる。直観的には

$$e^X = \left(e^{\frac{X}{N}}\right)^N \simeq \left(1 + \frac{X}{N}\right)^N \quad (N \gg 1)$$

である。

■ Gauss 分布 (47.8) の導出 教科書の指示を参考に, Poisson 分布 (47.6) の対数に Stirling の公式 $\ln(\nu!) \simeq \nu \ln \nu - \nu$ を適用し, 次いで $\Delta\nu \equiv \nu - \langle \nu \rangle$ について 2 次までとると

$$\begin{aligned} \ln w_\nu &= \nu \ln \langle \nu \rangle - \langle \nu \rangle - \ln(\nu!) \\ &\simeq -\nu(\ln \nu - \ln \langle \nu \rangle) + (\nu - \langle \nu \rangle) \\ &= -(\langle \nu \rangle + \Delta\nu) \ln \left(1 + \frac{\Delta\nu}{\langle \nu \rangle} \right) + \Delta\nu \\ &\simeq -(\langle \nu \rangle + \Delta\nu) \left\{ \frac{\Delta\nu}{\langle \nu \rangle} - \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta\nu}{\langle \nu \rangle} \right)^2 \right\} + \Delta\nu \\ &\simeq -\frac{(\Delta\nu)^2}{2\langle \nu \rangle} \end{aligned}$$

となる. よって式 (47.8) の主要な因子 $e^{-(\Delta\nu)^2/2\langle \nu \rangle}$ が再現され, ここまでで w_ν が Gauss 分布に近づくことは十分説明できている.

係数 $(2\pi\langle \nu \rangle)^{-1/2}$ を得るには, より正確な Stirling の公式

$$\ln(\nu!) \simeq \nu \ln \nu - \nu + \ln \sqrt{2\pi\nu}$$

を用いて, $\ln w_\nu$ に対する付加的な項

$$-\ln \sqrt{2\pi\nu} \simeq -\ln \sqrt{2\pi\langle \nu \rangle}$$

(近似の精度は異なる) を考慮すれば良い.

なお 2 項分布の Gauss 分布への帰着は, 既に ($p = 1/2$ の場合に) § 18 で見た題材である.

■ 電磁場のコヒーレント状態と Poisson 分布 [17, pp.26–27] 波数 (運動量) \mathbf{k} と偏極状態 r で指定されるあるモード (\mathbf{k}, r) だけを, n 個の光子が占有している状態を $|n\rangle$ として, コヒーレント状態は

$$|c\rangle = e^{-|c|^2/2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{c^n}{n!} |n\rangle$$

で定義される ($c = |c|e^{i\delta}$ は任意の複素数). これは消滅演算子 $a_r(\mathbf{k})$ の固有値 c に属する固有状態であり, 規格化条件 $\langle c|c\rangle = 1$ を満たす (消滅演算子 a は非 Hermitic なので, 固有値 c は一般に複素数である). 固有値 n の出現確率は展開

$$|c\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} f(n) |n\rangle$$

における係数 $f(n)$ の絶対値の自乗で与えられ, それは Poisson 分布

$$|f(n)|^2 = e^{-|c|^2} \frac{|c|^{2n}}{n!}$$

となることが示される. これは § 47 で見た, 古典的な理想気体と同様の結果である (§ 48 も参照). コヒーレント状態において, 場を構成する光子数 N と電場 \mathbf{E} の相対的揺らぎは

$$\frac{\Delta N}{\bar{N}} = \bar{N}^{-1/2}, \quad \frac{\Delta E}{|\langle c|\mathbf{E}|c\rangle|} \sim \bar{N}^{-1/2}$$

であり, これらは $\bar{N} \rightarrow \infty$ とすると (つまり光子数が多く電場の強いときを想定すると) ゼロになる. なお, コヒーレント状態に関しては, 電場の期待値は古典場と同様に振動している. つまりコヒーレント状態は古典電磁場とよく似た性質を持つ量子力学的な状態となっている.

§ 48. 理想 F-D, B-E 粒子系におけるゆらぎ

量子状態を占める粒子数のゆらぎ

問題 VIII.2 の結果 $\langle(\Delta N)^2\rangle = kT(\partial N/\partial\mu)_{T,V}$ より, 理想系で 1 つの量子状態 s を占める粒子数 n_s のゆらぎは,

$$\langle(\Delta n_s)^2\rangle = \langle n_s \rangle (1 \mp \langle n_s \rangle) \quad (48.2)$$

と求まる [導出は本稿次節]. ただし複号は F-D 粒子系に対して上側を, B-E 粒子系に対して下側をとる.

- 気体が希薄な場合 ($\langle n_s \rangle \ll 1$) では $\langle(\Delta n_s)^2\rangle \simeq n_s$ となる. これは M-B 粒子系に対する結果を表す. [実際, 古典的な理想気体の粒子数に対する Poisson 分布 (§ 47) では, ゆらぎ (分散) は $\langle\nu\rangle$ である (問題 XI.4).]
- F-D 粒子系に対して, $\langle n_s \rangle = 0, 1$ となる準位 s ではゆらぎ (48.2) はゼロなので, ゆらぎが著しいのは Fermi 準位付近に限られる.
- B-E 粒子系に対して, 大きな粒子数 $\langle n_s \rangle (\gg 1)$ を含む準位 s では ゆらぎ (48.2) は $\langle n_s \rangle^2$ 程度なので, 大きな相対誤差 $\sqrt{\langle(\Delta n_s)^2\rangle}/\langle n_s \rangle \sim 1$ が現れる.

占有数 n_s のセル i における平均値を n_i と書くと, セル i に含まれる粒子数 $N_i = \sum_s n_s$ (和はセル i 中の G_i 個の量子状態 s についてとる) のゆらぎは, [単に式 (48.2) の n_s を平均値 n_i で置き換え, G_i 倍した]

$$\langle(\Delta N_i)^2\rangle = G_i n_i (1 \mp n_i) \quad (48.4)$$

で与えられる [導出は本稿次節].

電流のゆらぎ

金属中の電流を考える. セル i の状態における電子の [古典的な] 速度を \mathbf{v}_i とする. [また電子の質量を m , 素電荷を e とする.] セル i 中の電子の電流 [密度] への寄与は $(-e)N_i\mathbf{v}_i$ である [電流密度の表式 $\mathbf{J} = (-e)n\mathbf{v}$ を想起せよ ($n = N/V$ は電子数密度)]. 電場がなければ [エネルギー $\varepsilon_i = mv_i^2/2$ は, したがって] F-D 分布 $n_i (= N_i/G_i)$ は電子の速度 \mathbf{v}_i について等方的なので, 電流 [密度] の平均値はゼロである. ところがこの場合にも, ゆらぎとしての電流はゼロでない. 実際, 電流 [密度] の x 成分を J として, そのゆらぎは電子数 (F-D 系の粒子数) のゆらぎ (48.4) に基づき,

$$\langle J^2 \rangle = \left(\frac{N}{V} \cdot \frac{e^2}{m} \right) kT \quad (48.7)$$

と表される (導出は下記). これは熱雑音 (ノイズ) の源であり, 温度とともに増大する. 上式 (48.7) は M-B 統計を仮定した場合にも正しい [本稿次節で補足].

輻射場のゆらぎ

振動数の範囲 $\Delta\nu$ に含まれる光が担う, 空洞のなかの輻射エネルギー $E_{\Delta\nu} = E_\nu\Delta\nu$ のゆらぎは, 光子数 (B-E 系の粒子数) のゆらぎ (48.4) に基づき,

$$\langle(E_{\Delta\nu})^2\rangle = (h\nu)E_{\Delta\nu} + \frac{c^3(E_{\Delta\nu})^2}{8\pi V\nu^2\Delta\nu} \quad (48.8)$$

と表される [本稿次節で導出].

同様な式は低温でのフォノン気体についても書ける。また液体 He II には大きなゆらぎがあらわれる。このゆらぎはゼロ状態に落ちこんだ原子群による。(p.242)

§ 48, 式の導出など

■電流 [密度] のゆらぎ (48.7) の導出 セル i における電子の速度 \mathbf{v}_i の x 成分を ξ_i と書くと, 電流 [密度] のゆらぎは

$$\begin{aligned}\langle J^2 \rangle &= e^2 \sum_i G_i \xi_i^2 n_i (1 - n_i) \\ &= \frac{e^2}{3} \sum_i G_i v_i^2 n_i (1 - n_i)\end{aligned}\quad (48.5)$$

と表される。[第 1 の等号を本稿次節で補足。 μ 空間のセル i に関する和は, 実空間の単位体積, 運動量空間の全体にわたってとる (図 94 参照).]. ただし第 2 の等号では分布 n_i の等方性を踏まえ, $\xi_i^2 = v_i^2/3$ とおいた。ここで個々のセル i をエネルギー範囲 $d\varepsilon$ に選ぶと, そこに含まれる量子状態の数は, エネルギー状態密度 (33.2): $g(\varepsilon) \equiv A\varepsilon^{1/2}$ を用いて

$$G_i = \frac{1}{V} g(\varepsilon) d\varepsilon$$

と書ける [図 94 参照, 教科書の G_i を $1/V$ 倍した]. また式 (48.2) の導出過程 (123) と類似の関係

$$n_i(1 - n_i) = \frac{e^{(\varepsilon - \mu)/kT}}{(e^{(\varepsilon - \mu)/kT} + 1)^2} = -kT \frac{\partial f}{\partial \varepsilon}, \quad f \equiv \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/kT} + 1} : \text{F-D 因子}$$

が成り立つ。これらを上式 (48.5) に代入すると,

$$\begin{aligned}\langle J^2 \rangle &= \frac{2kTe^2}{3mV} \int_0^\infty d\varepsilon g(\varepsilon) \varepsilon \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) \quad [v_i^2 = 2\varepsilon/m] \\ &= \frac{2kTe^2}{3mV} \int_0^\infty d\varepsilon \left\{ \frac{\partial}{\partial \varepsilon} g(\varepsilon) \varepsilon \right\} f(\varepsilon) \quad (\text{部分積分した}) \\ &= \frac{kTe^2}{mV} \underbrace{\int_0^\infty d\varepsilon g(\varepsilon) f(\varepsilon)}_N \\ &= \frac{N}{V} \cdot \frac{e^2}{m} kT : (48.7)\end{aligned}\quad (48.6)$$

となる。[関数形 $g(\varepsilon) = A\varepsilon^{1/2}$ より第 2 の等号では部分積分から現れる境界項が消えることを, 第 3 の等号では $\left\{ \frac{\partial}{\partial \varepsilon} g(\varepsilon) \varepsilon \right\} = \frac{3}{2} A\varepsilon^{1/2} = \frac{3}{2} g(\varepsilon)$ とできることを考慮した.]

§ 48 について

■量子状態を占める粒子数のゆらぎ (48.2) の導出 「これは問題 VII.2 の結果からも見つかる」 (p.240, 1.3) とあるけれど, 正しくは問題 VIII.2 の結果 $\langle (\Delta N)^2 \rangle = kT(\partial N/\partial \mu)_{T,V}$ である。本稿ではこれを利用する導出方法を示そう。F-D 分布, B-E 分布をまとめて

$$\langle n_s \rangle = \frac{1}{e^{(\varepsilon_s - \mu)/kT} \pm 1}$$

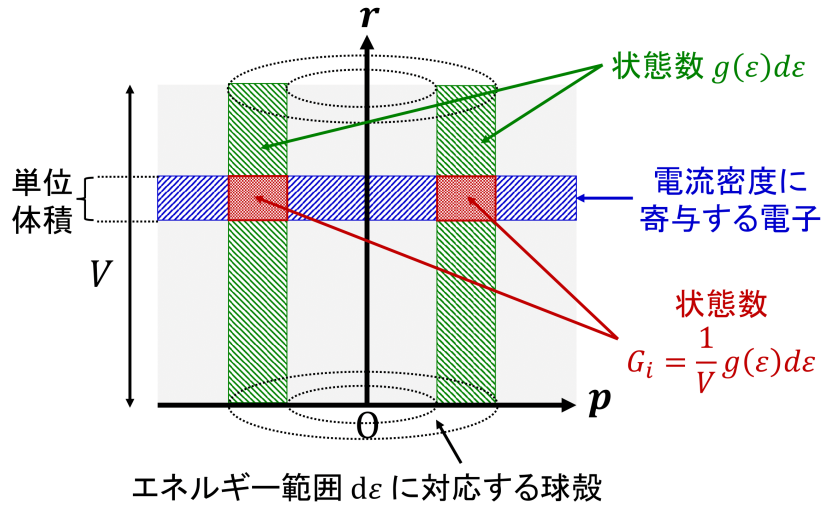


図 94 電流密度に寄与する μ 空間の電子 (概念図)

と書くと,

$$\begin{aligned} \langle (\Delta n_s)^2 \rangle &= kT \frac{\partial \langle n_s \rangle}{\partial \mu} = \frac{e^{(\varepsilon_s - \mu)/kT}}{(e^{(\varepsilon_s - \mu)/kT} \pm 1)^2} = \frac{1}{e^{(\varepsilon_s - \mu)/kT} \pm 1} \left(1 \mp \frac{1}{e^{(\varepsilon_s - \mu)/kT} \pm 1} \right) \\ &= \langle n_s \rangle (1 \mp \langle n_s \rangle) : (48.2). \end{aligned} \quad (123)$$

■セル i における粒子数のゆらぎ (48.4) の導出 教科書の説明を補足しつつ導出を行う。求める粒子数 N_i の分散は

$$\begin{aligned} \langle (\Delta N_i)^2 \rangle &= \langle (N_i - \langle N_i \rangle)^2 \rangle = \left\langle \left(\sum_s n_s - \left\langle \sum_s n_s \right\rangle \right)^2 \right\rangle \\ &= \left\langle \sum_{s,s'} n_s n_{s'} - 2 \sum_{s,s'} n_s \langle n_{s'} \rangle + \sum_{s,s'} \langle n_s \rangle \langle n_{s'} \rangle \right\rangle \\ &= \sum_{s,s'} (\langle n_s n_{s'} \rangle - \langle n_s \rangle \langle n_{s'} \rangle) \end{aligned}$$

と表される。ここで異なる量子状態 $s, s' (\neq s)$ に対しては、粒子数の統計的な独立性

$$\langle n_s n_{s'} \rangle = \langle n_s \rangle \langle n_{s'} \rangle$$

が成り立つので、最右辺では $s = s'$ の項のみが生き残る：

$$\langle (\Delta N_i)^2 \rangle = \sum_s (\langle n_s^2 \rangle - \langle n_s \rangle^2) = \sum_s \langle (\Delta n_s)^2 \rangle.$$

ここに式 (48.2): $\langle (\Delta n_s)^2 \rangle = \langle n_s \rangle (1 \mp \langle n_s \rangle)$ を代入すると,

$$\langle (\Delta N_i)^2 \rangle = \sum_s \{ \langle n_s \rangle \mp \langle n_s \rangle^2 \} = G_i (n_i - n_i^2) : (48.4)$$

が得られる。

■ $\langle J^2 \rangle$ の式 (48.5) 第 1 の等号について 電流密度の表式 $\mathbf{J} = (-e)n\mathbf{v}$ (ただし $n = N/V$ は電子数密度) を踏まえると, セル i 中の電子の

- 電流 [密度] 成分 J への寄与は $(-e)N_i\xi_i$
- したがってゆらぎ $\langle J^2 \rangle$ への寄与は $e^2\xi_i^2 \langle (\Delta N_i)^2 \rangle$

であり,

$$J = \sum_i (-e)N_i\xi_i, \quad \langle J^2 \rangle = \sum_i e^2\xi_i^2 \langle (\Delta N_i)^2 \rangle$$

と立式できる. ただし μ 空間のセル i に関する和は, 実空間の単位体積, 運動量空間の全体にわたってとる (図 94 参照). 第 1 式を $J = (-e)n\xi$ と等置した関係

$$\xi = \frac{1}{n} \sum N_i\xi_i$$

は平均速度 ξ の定義式に当たる. なお教科書の言う単位体積当たりの電流 J が電流密度のことであるのは, § 53 に「電流密度 J をうるには単位体積に含まれる電子について $(-e)p_x/m$ の [全運動量にわたる] 総和をつくれればよく」(p.271, 下から 3,2 行) とあることから裏付けられる.

■輻射場のゆらぎ (48.8) の導出 教科書の説明を補足しつつ導出を行う. 振動数の範囲 $\Delta\nu$ に含まれる光が担う輻射場のエネルギー

$$E_{\Delta\nu} = E_\nu \Delta\nu, \quad E_\nu = \frac{8\pi V}{c^3} \frac{h\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1} : (31.6) \quad (\text{Planck の輻射公式})$$

は, 幅 $\Delta\nu$ に対応するセル i に対する値

$$G_i = \frac{8\pi V}{c^3} \nu^2 \Delta\nu : (31.4), \quad n_i = \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} : (31.5)$$

を用いて

$$E_{\Delta\nu} = h\nu n_i G_i = h\nu N_i$$

として得られた (§ 31). よってそのゆらぎは, 決まった幅 $\Delta\nu$ に含まれる光子数 N_i のゆらぎ (48.4):

$$\langle (\Delta N_i)^2 \rangle = G_i n_i (1 + n_i)$$

によってもたらされ,

$$\begin{aligned} \langle (E_{\Delta\nu})^2 \rangle &= (h\nu)^2 \langle (\Delta N_i)^2 \rangle = (h\nu)^2 G_i n_i (1 + n_i) \\ &= (h\nu)^2 G_i n_i + (h\nu)^2 G_i n_i^2 \end{aligned}$$

と表される. 最右辺において

$$\begin{aligned} (\text{第 1 項}) &= h\nu \times (h\nu n_i G_i) = h\nu E_{\Delta\nu}, \\ (\text{第 2 項}) &= \frac{1}{G_i} (h\nu n_i G_i)^2 = \frac{c^3 (E_{\Delta\nu})^2}{8\pi V \nu^2 \Delta\nu} \end{aligned}$$

と書き換えると, 式 (48.8) が得られる.

■式 (48.7) が M-B 統計に対しても正しいことについて 教科書 p.242, 1.1-3 を補足しつつ, その理由を述べる. 電流密度のゆらぎは, 式 (48.5) の導出過程より

$$\langle J^2 \rangle = e^2 \sum_i \xi_i^2 \langle (\Delta N_i)^2 \rangle = \frac{e^2}{3} \sum_i v_i^2 \langle (\Delta N_i)^2 \rangle$$

と表される. 繰り返しになるが, μ 空間のセル i に関する和は, 実空間の単位体積, 運動量空間の全体にわたってとる (図 94 参照). ここで [希薄な荷電粒子系を想定して] M-B 統計を仮定すると, 粒子数のゆらぎは Poisson 分布に従い (§ 47), その値は $\langle (\Delta N_i)^2 \rangle = \langle N_i \rangle$ となる (問題 XI.4). すると

$$\begin{aligned} \sum_i v_i^2 \langle N_i \rangle &= \frac{N}{V} \langle v^2 \rangle && (\langle v^2 \rangle \text{ の定義}) \\ &= \frac{3NkT}{mV} && (\text{等分配則 } \langle v^2 \rangle = 3kT/m) \end{aligned}$$

とできるので, 再び式 (48.7) を得る.

§ 49. 密度の相関

粒子 (原子) の系の粒子数密度は, i 番目の粒子の位置を $\mathbf{r}_i(t)$ とすると, Dirac のデルタ関数を用いて

$$n(\mathbf{r}, t) = \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)) \quad (49.4)$$

と表される. 実際これは粒子の位置でのみゼロでない値を持ち, 体積積分 $\int_V n dV$ は領域 V 内部の粒子数を与える.

これ以降, V を系の中の小さな領域 (体積 V) とする. 領域 V における平均粒子数は

$$\langle N \rangle = \int_V \langle n(\mathbf{r}) \rangle dV$$

である [以降, 時刻 t 依存性は省略]. 一様な系を仮定すると $\langle n \rangle$ は空間的に一定であり, このとき上式よりその値は [もちろん] 巨視的な密度 $\langle N \rangle / V$ に一致する.

もし 2 つの異なる位置 \mathbf{r}, \mathbf{r}' での密度に相関がなければ, それらの積の平均値は平均値の積に分解される:

$$\langle n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}') \rangle = \langle n(\mathbf{r}) \rangle \langle n(\mathbf{r}') \rangle.$$

このことは

$$\langle n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}') \rangle - \langle n(\mathbf{r}) \rangle \langle n(\mathbf{r}') \rangle \quad (49.7)$$

で定義される密度の相関関数がゼロになることを意味している.

ここで 2 体密度

$$\left\langle \sum_{i,j(\neq i)} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) \right\rangle = \langle n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}') \rangle - \left\langle \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_i) \right\rangle$$

を定義する. これは基本的には右辺第 1 項 $\langle n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}') \rangle$ と似た意味を持ち, 右辺第 2 項において同じ時刻に異なる位置 \mathbf{r}, \mathbf{r}' を同一の粒子が占めるような不都合の起こる可能性を除いてある. 2 体密度は (容器の壁の

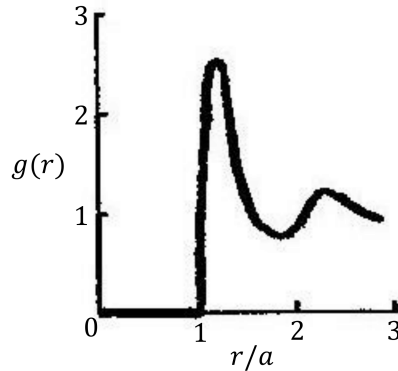


図 95 液体アルゴンの原子対の分布関数 $g(r)$. 横軸は原子直径 a で無次元化してある.

近くを別にすれば) 2 点間の距離 $s \equiv |\mathbf{r}' - \mathbf{r}|$ で決まり, 大きな s では 2 点の密度が独立な値をとるため, $(\langle N \rangle / V)^2$ となると考えられる [本稿次節で補足]. そこで 2 体密度を

$$\left\langle \sum_{i,j(\neq i)} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) \right\rangle = \left(\frac{\langle N \rangle}{V} \right)^2 g(s) \quad (49.9)$$

と書いて [動径] 分布関数 $g(s)$ を定義すると, 大きな s で $g(s) \rightarrow 1$ となる. X 線を用いて得られた液体アルゴンの原子対の分布関数 $g(r)$ は図 95 のようである.

$s \rightarrow r$ と表記を改める. $g(r)$ を用いて, 領域 V における粒子数のゆらぎ (分散) は

$$\begin{aligned} \langle (\Delta N)^2 \rangle &= \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 \\ &= \langle N \rangle + \frac{\langle N \rangle^2}{V} \int_0^\infty \{g(r) - 1\} 4\pi r^2 dr \end{aligned} \quad (49.12)$$

と表される (導出は下記). これを式 (47.1): $\langle (\Delta N)^2 \rangle = N^2 \frac{kT}{V} \kappa_T$ と等置すると

$$1 + \frac{N}{V} \int_0^\infty \{g(r) - 1\} 4\pi r^2 dr = kT \frac{N}{V} \kappa_T \quad (49.13)$$

が見出される [$\langle N \rangle \rightarrow N$ と改めた]. 臨界温度付近では上式右辺 [における κ_T] が非常に大きくなるため (§ 47), [左辺において $g(r)$ は $r \rightarrow \infty$ でゆっくりゼロにならねばならず] 原子対の相関は非常に速くまで及んでいることになる.

§ 49, 式の導出など

■ 粒子数のゆらぎ (49.12) の導出 分散 $\langle (\Delta N)^2 \rangle = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2$ における $\langle N^2 \rangle$ を計算する.

$$\begin{aligned} \langle N^2 \rangle &= \left\langle \left(\int_V n(\mathbf{r}) dV \right)^2 \right\rangle = \iint_V \langle n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}') \rangle dV dV' \\ &= \iint_V \left\langle \sum_{i,j} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) \right\rangle dV dV' \\ &= \iint_V \left\{ \left\langle \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_i) \right\rangle + \left\langle \sum_{i,j(\neq i)} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) \right\rangle \right\} dV dV'. \end{aligned} \quad (124)$$

上式 (124) の最右辺において,

$$\begin{aligned}
 (\text{第 1 項}) &= \iint_V \left\langle \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \right\rangle dV dV' \\
 &= \int_V \left\langle \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right\rangle dV \int_V \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) dV' \\
 &= \int_V \langle n(\mathbf{r}) \rangle dV \times 1 \\
 &= \langle N \rangle
 \end{aligned}$$

である。ただし第 1 の等号において置き換え $\mathbf{r}_i \rightarrow \mathbf{r}$ を施しても,

- $\mathbf{r} = \mathbf{r}_i$ に対して被積分関数は明らかに変化せず,
- $\mathbf{r} \neq \mathbf{r}_i$ に対しても前のデルタ関数 $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ がゼロになるため, やはり被積分関数は変わらない

ことを考慮した。また [動径] 分布関数 $g(s)$ の定義式 (49.9) を用いると, 式 (124) の最右辺の第 2 項は

$$\begin{aligned}
 &\left(\frac{\langle N \rangle}{V}\right)^2 \iint_V \{g(s) - 1\} dV dV' + \left(\frac{\langle N \rangle}{V}\right)^2 \iint_V dV dV' \\
 &= \frac{\langle N \rangle^2}{V} \int_0^\infty \{g(s) - 1\} 4\pi s^2 ds + \langle N \rangle^2
 \end{aligned}$$

となる。ただし第 1 項では積分変数を重心座標と相対座標 s に変換したとき,

- 重心座標に関する積分は体積 V になり,
- 相対座標 s に関する積分では, $g(s) - 1 \rightarrow 0$ となる距離 s に比べて領域 V が十分大きいと仮定し, 積分の上限を ∞ に拡張されることを考慮した。

以上をまとめると式 (124) は

$$\langle N^2 \rangle = \langle N \rangle + \frac{\langle N \rangle^2}{V} \int_0^\infty \{g(s) - 1\} 4\pi s^2 ds + \langle N \rangle^2$$

となるので, 分散 $\langle (\Delta N)^2 \rangle$ の式 (49.12) を得る。

§ 49 について

■ 粒子数密度 (49.6) の引数 (t, \mathbf{r}) 依存性について 位置 \mathbf{r} は場の値を評価する観測点の位置であるのに対し, $\mathbf{r}_i(t)$ は粒子の位置であり, その引数 t が場 $n(\mathbf{r}, t)$ の時間依存性となっている。これは粒子の運動が密度分布の時間変化を引き起こすという, 当然の事実を表している。

■ 密度の相関関数 (49.7) について 揺動場を密度の平均値からのズレ $\Delta n(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}) - \langle n(\mathbf{r}) \rangle$ として導入すると, 密度の相関関数は

$$\begin{aligned}
 \langle n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}') \rangle - \langle n(\mathbf{r}) \rangle \langle n(\mathbf{r}') \rangle &= \langle (n(\mathbf{r}) - \langle n(\mathbf{r}) \rangle) (n(\mathbf{r}') - \langle n(\mathbf{r}') \rangle) \rangle \\
 &= \langle \Delta n(\mathbf{r}) \Delta n(\mathbf{r}') \rangle
 \end{aligned}$$

と書き換えられる。これは (密度の) 共分散とも言われる。相関関数の定義として, 最左辺を密度 n の相関関数と定義する代わりに, 最右辺を揺動場 Δn の相関関数と定義することもある。

共分散 一般に確率変数 X, Y の共分散は

$$\langle \Delta X \Delta Y \rangle = \langle (X - \langle X \rangle)(Y - \langle Y \rangle) \rangle = \langle XY \rangle - \langle X \rangle \langle Y \rangle$$

で定義される。これは $X = Y$ として得られる通常の分散の定義式の一般化になっている。

■大きな s での 2 体密度の値 ($\langle N \rangle / V$)² (p.245, l.12) について 大きな s では 2 点の密度が独立な値をとるため、

$$(2 \text{ 体密度}) \sim \langle n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}') \rangle = \langle n(\mathbf{r}) \rangle \langle n(\mathbf{r}') \rangle.$$

ところが系の一様性 $\langle n(\mathbf{r}) \rangle = \langle n(\mathbf{r}') \rangle = \langle N \rangle / V$ を仮定しているの、最右辺は ($\langle N \rangle / V$)² となる。

■動径分布関数の別定義 式 (49.9) の代わりに、ある粒子を中心とする球殻体積 $4\pi r^2 dr$ 中の粒子数を

$$\frac{N}{V} g(r) 4\pi r^2 dr$$

と書いて動径分布関数 $g(r)$ を定義することもできる。このとき

- 粒子の近く $r \rightarrow 0$ では斥力が強くなるので、他の粒子が存在できず $g(r) \rightarrow 0$ となり、
- 遠方 $r \rightarrow \infty$ では相互作用が及ばず、球殻には体積に比例する粒子数

$$\frac{N}{V} 4\pi r^2 dr$$

が含まれるので、 $g(r) \rightarrow 1$ となる

ことが期待される [26, pp.240–241]. 実際、図 95 の液体アルゴンの動径分布関数はこれらの特徴を満たしている。特に原子を直径 a の剛体球のように見なした場合、2 つの球は中心間距離が a に一致するまで互いに接近できるので、1 つの球の中心を原点とする“動径”座標 r が“直径” a 以下 (半径ではない) のところで $g(r) = 0$ となっている。

圧力の力学的な求め方 粒子系の圧力は理想気体の値と、粒子間力 \mathbf{F}_{ij} の寄与を表す付加的な項の和

$$p = \frac{N}{V} kT + \frac{1}{3V} \sum_{i < j} \overline{(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \cdot \mathbf{F}_{ij}}$$

で与えられる (バーは時間平均) [26, pp.235]. この関係は § 6 のノートで紹介したビリアル定理に他ならない [6, p.32]. ここでの動径関数の定義を用いると、粒子間相互作用のポテンシャルを $u(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$ として、これは

$$\frac{pV}{NkT} = 1 - \frac{N/V}{6kT} \int g(r) r \frac{du(r)}{dr} \cdot 4\pi r^2 dr$$

と書き換えられる [26, pp.241].

§ 50. 磁化率と磁化のゆらぎ

磁場がないとき、磁化 M の関数としての自由エネルギーは磁化の向きには依らないから、

$$F(M) = F_0 + \frac{M^2}{2\chi} + \dots \quad (50.3)$$

と展開される。ここで M^2 の係数は、磁場 \mathcal{H} がかったときの自由エネルギーの極小条件

$$F(M) - M\mathcal{H} = \text{Min}$$

(ただし磁化は磁場と平行だと仮定した) が、 \mathcal{H} と M の比例関係

$$\mathcal{H} = \frac{\partial F}{\partial M} = \frac{1}{\chi}, \quad (50.2)$$

$$\therefore M = \chi\mathcal{H} \quad (50.4)$$

[§ 23 と問題 V.5 のノート参照] を再現するように、磁化率 χ を用いて表してある。

磁化のゆらぎ

磁場がないとき、磁化 M の値を幅 dM の中に見出す確率は、式 (46.2) より

$$w(M)dM = \frac{1}{A} e^{-\beta F(M)} dM \quad (50.5)$$

と表される。ここから磁化のゆらぎは

$$\begin{aligned} \langle (\Delta M)^2 \rangle &= \langle M^2 \rangle \quad (\because \langle M \rangle = 0) \\ &= \int M^2 w(M) dM = \chi kT, \\ \therefore \chi &= \frac{\langle (\Delta M)^2 \rangle}{kT} \end{aligned} \quad (50.7)$$

と計算される [本稿次節で確認].

原子的な磁気モーメントの間の相関

特にスピン 1/2 の磁性原子の系では、原子 i のある方向の磁気モーメント成分は $\mu_B \sigma_i$ と書ける ($\sigma_i = \pm 1$) [問題 V.5 のノート参照]. すると磁化 $M = \mu_B \sum_i \sigma_i$ のゆらぎ

$$\langle (\Delta M)^2 \rangle = \mu_B^2 \left\langle \left(\sum_i \sigma_i \right)^2 \right\rangle = \mu_B^2 \sum_{i,j} \langle \sigma_i \sigma_j \rangle \quad (50.10)$$

は、スピンの対相関 $\langle \sigma_i \sigma_j \rangle$ に関係付けられる。ここで異なる向きのスピンの独立性

$$\langle \sigma_i \sigma_j \rangle = \langle \sigma_i \rangle \langle \sigma_j \rangle = 0, \quad i \neq j \quad (50.11)$$

を仮定すると

$$\langle (\Delta M)^2 \rangle = \mu_B^2 \sum_i \langle \sigma_i^2 \rangle = N \mu_B^2 \quad (\because \langle \sigma_i^2 \rangle = 1)$$

となり、これを式 (50.7) に代入すると、磁化率は

$$\chi = \frac{C}{T} : \text{Curie の法則}, \quad C = \frac{N \mu_B^2}{k} : \text{Curie 定数} \quad (50.13)$$

と表される。これは高温では正しい。[上式は問題 V.5 の高温での結果と完全に一致している。低温ではスピンの向きがバラバラであるという仮定 (50.11) が成り立たなくなると考えられる.]

強磁性体の磁化率

低温ではスピンの向きがそろった傾向を示す。スピンの相互作用エネルギーを

$$U = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j - \mu_B \mathcal{H} \sum_i \sigma_i \quad (50.14)$$

の形に仮定して、このことを説明しよう (**Ising モデル**)。第1項は原子対 $\langle i, j \rangle$ に関する和であり、隣接スピンの向きがそろったのを好む場合を想定して $J > 0$ とおく [モデルの含意を本稿次節で補足]。

各スピン i に最近接するスピンの個数を z とする。今、どのスピンも同じ平均値 $\zeta = \langle \sigma \rangle$ を持つと考えると、相互作用は

$$U = - \sum_i \sigma_i (zJ\zeta + \mu_B \mathcal{H}) \quad (125)$$

となる [本稿次節で補足]。これは **Weiss 近似** と呼ばれ、合金の Bragg-Williams 近似に当たる [§ 45 (この後の解析の類似性にも注目)]。上式 (125) は有効磁場

$$\mathcal{H}_e = A\zeta + \mathcal{H}, \quad A \equiv \frac{zJ}{\mu_B}$$

との相互作用の形 $U = -\mu_B \mathcal{H}_e \sum_i \sigma_i$ をしている。ところが磁場 \mathcal{H}_e の下での σ_i の平均値 ζ は $\tanh(\mu_B \mathcal{H}_e / kT)$ で与えられるので (問題 V.5 [M の式で $M = \mu_B \sum_i \sigma_i \rightarrow \mu_B N \zeta$ とおく]), ζ は

$$\zeta = \tanh \left\{ \frac{\mu_B (A\zeta + \mathcal{H})}{kT} \right\} \quad (50.16)$$

を満たさなければならない。

- 磁場 $\mathcal{H} = 0$ のとき

上式 (50.16):

$$\zeta = \tanh(\alpha\zeta), \quad \alpha \equiv \frac{\mu_B A}{kT} = \frac{zJ}{kT} \quad (50.17)$$

の式 (45.14) との類似性より、 $\alpha = 1$ となる温度

$$T_c = \frac{\mu_B A}{k} = \frac{zJ}{k} \quad (\text{Curie 温度})$$

に対して、

$$\begin{aligned} \alpha < 1 &\Leftrightarrow T > T_c \\ &\Rightarrow \text{解は } \zeta = 0 \text{ のみ} \quad \Leftrightarrow \text{常磁性状態} [\mathcal{H} = 0 \text{ で } M = 0] \\ \alpha > 1 &\Leftrightarrow T < T_c \\ &\Rightarrow \begin{cases} \text{解 } \zeta = 0 : \text{不安定} \\ \text{同大逆符号の 2 解 } \zeta (\neq 0) : \text{安定} \end{cases} \quad \Leftrightarrow \text{強磁性状態} [\mathcal{H} = 0 \text{ で } M \neq 0] \end{aligned}$$

[同じ物質でも温度に応じて常磁性・強磁性のいずれの状態もととり得る。常温では鉄やニッケルは強磁性状態にある.]

- $T > T_c, \mathcal{H} \neq 0$ のとき [常磁性体に磁場をかけたとき]

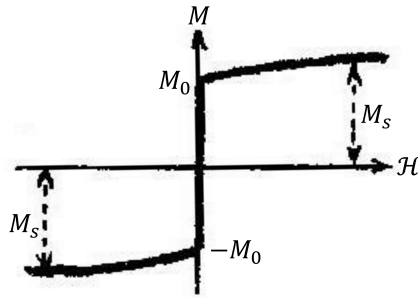


図 96 強磁性体の磁化曲線 ($T \ll T_c$). $M_s = N\mu_B$ は飽和磁化.

式 (50.16) 右辺において $\tanh\left\{\frac{\mu_B(A\zeta + \mathcal{H})}{kT}\right\} \simeq \frac{\mu_B(A\zeta + \mathcal{H})}{kT}$ とすると

$$\zeta = \frac{\mu_B \mathcal{H}}{k(T - T_c)}, \quad (50.19)$$

$$\therefore \chi = \frac{M}{\mathcal{H}} = \frac{N\mu_B \zeta}{\mathcal{H}} = \frac{C}{T - T_c} \quad (\text{Curie-Weiss の法則}) \quad (50.20)$$

となる [ここでも $C = N\mu_B^2/k$: (50.13), 上式 (50.19) の導出を本稿次節で補足].

- $T < T_c$ のとき [つまり強磁性体に対して]

[強磁性体に対しても] 磁化 $M = N\mu_B \zeta$ の, 磁場がないときの値 $M_0 = N\mu_B \zeta_0$ (自発磁化) との差を

$$\Delta M \equiv M - M_0 = \chi \mathcal{H}$$

と書いて係数 χ を定義する (磁場 \mathcal{H} が弱いとき). これは図 96 の磁化曲線の $\mathcal{H} = 0$ におけるスロープであり,

$$\chi \simeq \frac{1}{2} \frac{C}{T_c - T} \quad (50.22)$$

と計算される [ここでも $C = N\mu_B^2/k$: (50.13), 導出は本稿次節].

強磁性体の磁化のゆらぎ

強磁性体では自由エネルギーの展開 (50.3) は適当でない [展開 (50.3) から導かれる関係 (50.4): $M = \chi \mathcal{H}$ は磁場 $\mathcal{H} = 0$ での自発磁化 $M_0 (\neq 0)$ に反するから]. そこでこれを $\Delta M = M - M_0$ に関する展開

$$F(M) = F(M_0) + \frac{1}{2\chi} (\Delta M)^2 + \dots \quad (50.23)$$

に改めて χ を定義すると, 式 (50.2) は

$$\mathcal{H} = \frac{\partial F}{\partial M} = \frac{\Delta M}{\chi}$$

となるので, 式 (50.4) は

$$\chi = \left(\frac{\partial M}{\partial \mathcal{H}} \right)_T : \text{微分磁化率}$$

に置き換わる.

強磁性体においてもゆらぎと磁化率の関係 (50.7): $\chi = \langle (\Delta M)^2 \rangle / kT$ は正しい. ところが強磁性体の微分磁化率 χ は式 (50.22) に従い, $T \rightarrow T_c$ で発散する. これは磁化のゆらぎもまた $T = T_c$ で発散することを意味する.

媒質の密度のゆらぎによる光の散乱 \rightarrow 臨界点での大きな散乱
 (光の臨界散乱 (§ 47)),
 強磁性体の磁化のゆらぎによる中性子の散乱 \rightarrow Curie 温度での大きな散乱
 (中性子の臨界磁気散乱).

ここで式 (50.10) より

$$\langle (\Delta M)^2 \rangle = \mu_B^2 \left\{ \sum_i \langle \sigma_i^2 \rangle + \sum_{j, i \neq j} \langle \sigma_i \sigma_j \rangle \right\} = N \mu_B^2 \left(1 + \sum_{i \neq 0} \langle \sigma_i \sigma_0 \rangle \right)$$

となるので [ここでは式 (50.11) を仮定していないので, 上式は強磁性体に対しても正しい], ゆらぎ $\langle (\Delta M)^2 \rangle$ の発散は T_c において, 相関関数 $\langle \sigma_i \sigma_0 \rangle$ が消えるまでの距離 (相関の長さ) が非常に大きくなることを意味している.

§ 50 について

■式 (50.1): $F(M) - M\mathcal{H} = \text{Min}$, 式 (50.2): $\partial F(M) / \partial M = \mathcal{H}$ について 式 (50.1) 左辺の自由エネルギー $F(M) - M\mathcal{H}$ については, 問題 I.5 の略解

$$dE = TdS + \mathcal{H}dM, \quad \therefore dF = d(E - TS - \mathcal{H}M) = -SdT - Md\mathcal{H}$$

を参照. ここから

$$\frac{\partial F}{\partial \mathcal{H}} = -M$$

となる (関連: 問題 V.5(2)). これと式 (50.2): $\partial F(M) / \partial M = \mathcal{H}$ の混同に注意する.

■磁化のゆらぎ (50.7) の確認 磁化 M の出現確率 (50.5) における規格化因子 A は

$$\begin{aligned} 1 &= \int \frac{1}{A} e^{-\beta F(M)} dM = \frac{e^{-\beta F_0}}{A} \int e^{-\alpha M^2} dM \quad \left(\alpha \equiv \frac{\beta}{2\chi} \right) \\ &= \frac{e^{-\beta F_0}}{A} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}, \quad \therefore A = e^{-\beta F_0} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \end{aligned}$$

と定まる. 磁化のゆらぎは

$$\begin{aligned} \langle (\Delta M)^2 \rangle &= \int M^2 \frac{1}{A} e^{-\beta F(M)} dM = \frac{e^{-\beta F_0}}{A} \int M^2 e^{-\alpha M^2} dM \\ &= \frac{e^{-\beta F_0}}{A} \frac{\sqrt{\pi}}{2\alpha^{3/2}} = \frac{1}{2\alpha} = \frac{\chi}{\beta} : (50.7) \end{aligned}$$

と計算される.

■式 (50.7): $\chi = \langle (\Delta M)^2 \rangle / kT$ の別証 この式はまた、弱い磁場 \mathcal{H} がかった場合を想定しても導くことができる。教科書を補足しつつまとめよう。 \mathcal{H} の 1 次までの近似では、式 (50.5) の確率分布 $w(M)$ は

$$\begin{aligned} w_{\mathcal{H}}(M) &= \frac{1}{A_{\mathcal{H}}} e^{-(F(M)-M\mathcal{H})/kT} \simeq \frac{1}{A_{\mathcal{H}}} e^{-F(M)/kT} \left(1 + \frac{M\mathcal{H}}{kT} \right), \\ \therefore A_{\mathcal{H}} &= \int e^{-F(M)/kT} \left(1 + \frac{M\mathcal{H}}{kT} \right) dM \\ &= \int e^{-F(M)/kT} dM = A, \quad (\because F(M) \text{ は } M \text{ の偶関数}) \\ \therefore w_{\mathcal{H}}(M) &= \frac{1}{A} e^{-F(M)/kT} \left(1 + \frac{M\mathcal{H}}{kT} \right) = w(M) \left(1 + \frac{M\mathcal{H}}{kT} \right) \end{aligned}$$

となる。すると磁場の存在下での磁化の平均値は

$$\langle M \rangle_{\mathcal{H}} = \int M w_{\mathcal{H}}(M) dM = \int w(M) M \left(1 + \frac{M\mathcal{H}}{kT} \right) dM = \langle M \rangle_{\mathcal{H}=0} + \frac{\mathcal{H}}{kT} \langle M^2 \rangle_{\mathcal{H}=0} = \frac{\mathcal{H}}{kT} \langle (\Delta M)^2 \rangle_{\mathcal{H}=0}$$

と求まる。ここから再び

$$\chi = \frac{\langle M \rangle_{\mathcal{H}}}{kT} = \frac{\langle (\Delta M)^2 \rangle_{\mathcal{H}=0}}{kT} : (50.7)$$

が得られる。[この導出は分布 (46.1) に基づいており、カノニカル分布 $e^{-(E_0-M\mathcal{H})/kT}/Z$ による計算と等価である (§ 46).]

■ゆらぎと感受率 これまでに本章で見出された関係

$$\begin{aligned} \langle (\Delta E)^2 \rangle &= kT^2 C_V : (46.10), & \langle (\Delta V)^2 \rangle &= kTV \kappa_T : (46.20), \\ \langle (\Delta N)^2 \rangle &= N^2 \frac{kT}{V} \kappa_T : (47.1), & \langle (\Delta M)^2 \rangle &= kT \chi : (50.7) \end{aligned}$$

はいずれもゆらぎ (分散) をある種の感受率に結びつけるものであり、定性的には系のゆらぎが大きいほど、外部からの作用に対する応答の度合いも大きくなることを意味している。§ 53 では別の例として、電流密度 J と電気伝導率 σ の関係 (53.26): $\sigma = \frac{T}{kT} \langle J^2 \rangle$ を導く。

■Ising モデルの相互作用 (50.14) の含意について まず式 (50.14) の第 1 項において、スピン i, j の寄与 $-J\sigma_i\sigma_j$ は、スピンが

- 同じ向き (σ_i, σ_j が同符号) のとき $-J$
- 逆向き (σ_i, σ_j が異符号) のとき $+J$

となるため、隣り合うスピンは向きがそろった方が、系のエネルギーは下がることになる。

第 2 項は磁場との相互作用 $-M\mathcal{H}$ となっており、スピンは磁場と

- 同じ向きを向いた方が ($\sigma_i = +1$),
- 逆向きを向いたとき ($\sigma_i = -1$) よりも

系のエネルギーは下がる。

■Weiss 近似の式 (125) について スピン i に隣接する z 個のスピンを n.n. i で表すと、式 (50.14) は

$$U = - \sum_i \sigma_i \left(\frac{J}{2} \sum_{j:\text{n.n.}i} \sigma_j + \mu_B \mathcal{H} \right)$$

と書き換えられる。しかしここから第 1 項を $-\frac{zJ\zeta}{2} \sum_i \sigma_i$ で置き換えるのは誤りである。

この近似を正確に理解するために、スピンの変数 σ_i を平均値 ζ とそこからのズレ ($\sigma_i - \zeta$) に分けて書き、ズレについて 2 次の微小量を捨てよう。すると相互作用 (50.14) の第 1 項において

$$\begin{aligned} \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j &= \sum_{\langle i,j \rangle} \{\zeta + (\sigma_i - \zeta)\} \{\zeta + (\sigma_j - \zeta)\} \\ &\simeq \sum_{\langle i,j \rangle} \{\zeta^2 + \zeta(\sigma_i - \zeta) + \zeta(\sigma_j - \zeta)\} \\ &= \sum_{\langle i,j \rangle} \{\zeta(\sigma_i + \sigma_j) - \zeta^2\} \end{aligned}$$

となる。ここで

$$\sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i = \frac{1}{2} \sum_i \sigma_i \sum_{j:\text{n.n.}i} 1 = \frac{z}{2} \sum_i \sigma_i, \quad \sum_{\langle i,j \rangle} 1 = \frac{Nz}{2}$$

なので、

$$\sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j \simeq z\zeta \sum_i \sigma_i - \frac{Nz}{2} \zeta^2$$

と書き換えられる。右辺第 2 項は単なる定数なので落としてしまい、全体を $(-J)$ 倍すれば式 (125) の第 1 項が得られる。なおここで示した手法 (Weiss 近似) は隣接するスピン間の相互作用を、各スピンと隣接したスピンの平均配向による平均場との相互作用として扱う措置であるため、平均場近似とも呼ばれる [4, p.444]。

■式 (50.19) について 置き換え

$$\tanh \left\{ \frac{\mu_B(A\zeta + \mathcal{H})}{kT} \right\} \simeq \frac{\mu_B(A\zeta + \mathcal{H})}{kT} = \frac{T_c}{T} \zeta + \frac{\mu_B \mathcal{H}}{kT}$$

は、弱い磁場 \mathcal{H} 、したがって小さな ζ に関する 1 次近似として理解できる。 $T_c/T < 1$ であることも、この近似にとって好都合である。上式を ζ と等置し、 ζ について解くと式 (50.19) が得られる。

■強磁性体に対する χ の式 (50.22) の導出 教科書の説明を補足しつつ導出を行う。式 (50.16) と ζ_0 の満たす式 (50.17) を辺々引き、 $\Delta\zeta = \zeta - \zeta_0$ と \mathcal{H} について 1 次までとると、

$$\begin{aligned} \Delta\zeta &= \tanh(\phi_0 + \Delta\phi) - \tanh \phi_0 \quad \left(\phi_0 \equiv \frac{\mu_B A \zeta_0}{kT}, \Delta\phi \equiv \frac{\mu_B (A \Delta\zeta + \mathcal{H})}{kT} \right) \\ &= \frac{\Delta\phi}{\cosh^2 \phi_0} \\ &= (1 - \tanh^2 \phi_0) \Delta\phi \end{aligned}$$

となる。最右辺において再び式 (50.17): $\zeta_0 = \tanh \phi_0$ を考慮すると

$$\Delta\zeta = (1 - \zeta_0^2) \left(\frac{T_c}{T} \Delta\zeta + \frac{\mu_B \mathcal{H}}{kT} \right)$$

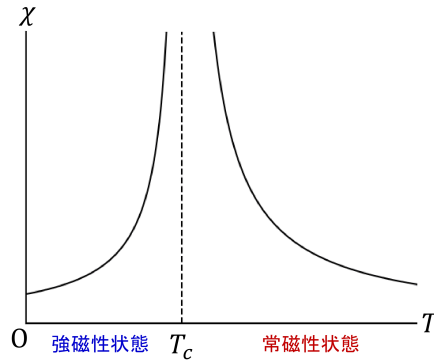


図 97 磁化率 χ と温度 T の関係

であり, これを $\Delta\zeta$ について解くと

$$\Delta\zeta = \frac{(1 - \zeta_0^2)\mu_B \mathcal{H}}{k\{T - T_c(1 - \zeta_0^2)\}} \quad (50.12)$$

を得る. § 45 の合金モデルの解析との類似性より, 式 (45.17) は今の場合 $\zeta_0 = 3^{1/2} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1/2}$ を意味するので,

$$1 - \zeta_0^2 = 3\frac{T}{T_c} - 2$$

となる. 上式 (50.12) の分母の $\{\dots\}$ 内は, これを代入すると $2(T_c - T)$ となる. 他方, 式 (50.12) の分子ではこれを $1 - \zeta_0^2 = 1$ とおいてしまえば,

$$\Delta\zeta = \frac{\mu_B \mathcal{H}}{2k(T_c - T)}, \quad \therefore \chi \equiv \frac{M - M_0}{\mathcal{H}} = \frac{N\mu_B \Delta\zeta}{\mathcal{H}} = \frac{1}{2} \frac{C}{T_c - T} : (50.22)$$

が得られる.

■磁化率と温度の関係 磁化率の温度依存性 (50.20), (50.22) は図 97 のようにまとめられる. ここで $T > T_c$ の磁化率と $T < T_c$ での微分磁化率は, 同じ定義式 $\chi = \partial M / \partial \mathcal{H}$ にまとめられる. 磁化率 χ は Curie 温度 T_c で発散する.

■Ginzburg-Landau の自由エネルギー 磁場との相互作用項も含めた磁性体の自由エネルギー

$$F = F(M) - \mathcal{H}M$$

は, $F(M)$ の高次の項を考慮すると

$$F = F_0 - \mathcal{H}M + \frac{a}{2}M^2 + \frac{b}{4}M^4, \quad a = \frac{1}{\chi} = \frac{T - T_c}{C}$$

となる. $T \geq T_c$ に応じて係数 a の符号の変化するため, 磁場 $\mathcal{H} = 0$ に対して F - M グラフの概形は図 98 のようになる ($F_0 = 0$ とした). 自由エネルギーの極小を与える平衡状態の磁化の値は, $T > T_c$ では $M = 0$ であり, $T < T_c$ では $M \neq 0$ に移ることが見て取れる ($b > 0$ の下で) [23, pp.133-134] [29, pp.199-201]*38.

*38 ここでは $T < T_c$ においても, ΔM による展開 (50.23) に置き換えなくて良い. 実際ここでは M の高次の項 (係数 b の項) を含めたため, 平衡条件

$$0 = \frac{\partial F}{\partial M} = -\mathcal{H} + aM + bM^3$$

は $\mathcal{H} = 0$ のとき $M \neq 0$ であることに矛盾しない (たった今見たように).

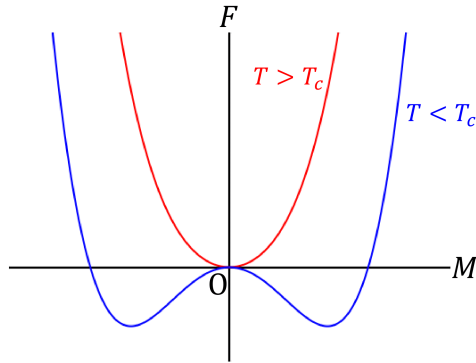


図 98 磁性体の自由エネルギー

空間的に非一様な系に対しては、秩序パラメーター m を導入して自由エネルギーを

$$F = \int dV \left[f(m) + \frac{K}{2} (\nabla m)^2 \right], \quad f(m) = am^2 + \frac{b}{4} m^4 - hm$$

と書く (ここでは外場 h は \mathcal{H} そのもの). m は単位体積当たりの磁化に, $f(m)$ はエネルギー密度に当たる. また m の空間勾配があると自由エネルギーが増大することを表す簡単なモデルとして, $(\nabla m)^2$ に比例する項を導入してある ($K > 0$). 上式を Ginzburg-Landau の自由エネルギーと呼ぶ (問題 XI.6 と同じ形) [29, pp.202-203].

問題

XI.4 2 項分布, Poisson 分布の平均と分散

計算にはテクニックを要する. ここでは § 47 の表記を $\nu \rightarrow n$ と改める.

まず 2 項分布 (47.3):

$$w_n = \binom{N}{n} p^n (1-p)^{N-n}$$

について,

$$x = p, \quad y = (1-p) \tag{126}$$

とおいて

$$\sum_{n=0}^N w_n = (x+y)^N \equiv \phi(x, y)$$

を導入する. すると

$$x \frac{\partial \phi}{\partial x} \Big|_{\text{式 (126)}} = x \frac{\partial}{\partial x} \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} x^n y^{N-n} \Big|_{\text{式 (126)}} = n \binom{N}{n} x^n y^{N-n} \Big|_{\text{式 (126)}} = \sum_{n=0}^N n w_n$$

なので, n の平均は

$$\langle n \rangle \equiv \sum_{n=0}^N n w_n = x \frac{\partial \phi}{\partial x} \Big|_{\text{式 (126)}} = x \frac{\partial}{\partial x} (x+y)^N \Big|_{\text{式 (126)}} = N x (x+y)^{N-1} \Big|_{\text{式 (126)}} = N p$$

と計算される。最右辺は n の平均として理に適っており、ここから式 (47.4): $\langle \nu \rangle = Np$ が正当化される。同様に

$$\langle n^2 \rangle = x \frac{\partial}{\partial x} \left(x \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \Big|_{\text{式 (126)}} = N \{ x(x+y)^{N-1} + (N-1)x^2(x+y)^{N-2} \} \Big|_{\text{式 (126)}} = Np + N(N-1)p^2$$

なので、分散

$$\langle (\Delta n)^2 \rangle = \langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2 = Np(1-p)$$

を得る。

次に Poisson 分布 (47.6):

$$w_n = \frac{\langle n \rangle^n e^{-\langle n \rangle}}{n!}$$

を考える。ここでは $N \gg 1$ が想定されており、 $n \rightarrow \infty$ で $w_n \rightarrow 0$ となるので、 n の上限を ∞ に拡げて良い。すると

$$(n \text{ の平均}) = \sum_{n=0}^{\infty} n w_n = \langle n \rangle e^{-\langle n \rangle} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\langle n \rangle^{n-1}}{(n-1)!} = \langle n \rangle$$

となるので、式 (47.4) の $\langle n \rangle$ は確かに Poisson 分布による n の平均に一致している。このように n の平均は 2 項分布と Poisson 分布とで変わらない。また

$$\begin{aligned} \langle n^2 \rangle &= \sum_{n=0}^{\infty} n^2 w_n = \sum_{n=0}^{\infty} n^2 \frac{\langle n \rangle^n e^{-\langle n \rangle}}{n!} = \sum_{n=0}^{\infty} \{ n(n-1) + n \} \frac{\langle n \rangle^n e^{-\langle n \rangle}}{n!} \\ &= e^{-\langle n \rangle} \left\{ \langle n \rangle^2 \sum_{n=2}^{\infty} \frac{\langle n \rangle^{n-2}}{(n-2)!} + \langle n \rangle \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\langle n \rangle^{n-1}}{(n-1)!} \right\} = \langle n \rangle^2 + \langle n \rangle \end{aligned}$$

なので、分散は

$$\langle (\Delta n)^2 \rangle = \langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2 = \langle n \rangle$$

となる。これは確かに 2 項分布の分散 $\langle (\Delta n)^2 \rangle = Np(1-p)$ において $p = \langle n \rangle / N \ll 1$ とした結果 $\langle (\Delta n)^2 \rangle \simeq Np = \langle n \rangle$ に一致している。

XI.5 式 (49.13) から実在気体の状態方程式 (85)(§ 38) の導出

式 (49.13):

$$1 + \frac{N}{V} \int_0^{\infty} \{g(r) - 1\} 4\pi r^2 dr = kT \frac{N}{V} \kappa_T = -\frac{RT}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

(1mol の粒子数 N を仮定した) において、 $g(r) = e^{-\phi(r)/kT}$ とおく ($\phi(r)$ は粒子間相互作用のポテンシャル)。これは動径分布関数 $g(r)$ の定義

$$(\text{ある粒子を中心とする球殻内の粒子数}) = \frac{N}{V} g(r) 4\pi r^2 dr$$

(§ 49 のノート参照) より $g(r)$ が、距離 r の位置周りの単位体積に粒子を見出す確率と解釈できることから動機付けられる。実際、分布関数 $g(r)$ の概形 (§ 49, 図 95 参照) は $e^{-\phi(r)/kT} \equiv f(r) + 1$ の概形 (§ 38, 図 66 参照) とよく似た特徴を持っている。すると § 38 の $B(T) = -\frac{N}{2} \int f(r) 4\pi r^2 dr$ を用いて、冒頭の式は

$$1 - \frac{2}{V} B = -\frac{RT}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

と書き換えられる。両辺の逆数を取り，理想気体からのズレ $B(T)$ に関して 1 次近似を行うと

$$1 + \frac{2}{V}B = -\frac{V^2}{RT} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T, \quad \therefore \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -\frac{RT}{V^2} \left(1 + \frac{2}{V}B \right)$$

となる。これを積分して

$$p = p_0 + RT \left(\frac{1}{V} - \frac{1}{V_0} \right) + RTB \left(\frac{1}{V^2} - \frac{1}{V_0^2} \right)$$

を得る。ただし p_0 は状態 (T, V_0) における圧力であり， $V_0 = \infty$ で $p = 0$ となることを要求すると，再び § 38 の状態方程式 (85):

$$p = \frac{RT}{V} \left(1 + \frac{B}{V} + \dots \right)$$

が導かれる。

第 XII 章 非可逆過程

平衡状態からわずかにずれた形で起こる非可逆過程 ← Onsager (1931) の形式による系統的な取り扱い.

§ 51. 時間的に変化する量と変化をかりたてる量

一般的に述べると

熱力学的変数の平衡値からのズレ $\alpha = \{\alpha_i\}$ を用いて, 平衡分布からのズレが小さいときの系のエントロピー $S(\alpha) = S(0) + \Delta S$ の変化速度は

$$\dot{S} = \sum_i \frac{\partial \Delta S}{\partial \alpha_i} \dot{\alpha}_i = \sum_i X_i J_i, \quad X_i \equiv \frac{\partial \Delta S}{\partial \alpha_i} : \text{熱力学的な力}, \quad J_i \equiv \dot{\alpha}_i : \text{変化速度 (流れ)}$$

と表される. ここで時間変化 J_i は力 X_i によってかりたてられていると考え, [平衡状態の近く, したがって小さな X_i を想定して] 線形関係

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j \quad (51.33)$$

を仮定すると, 係数の対称性 (**Onsager** の相反関係)

$$L_{ij} = L_{ji} \quad (51.34)$$

が成り立つ (**Onsager** の相反定理) [証明は§ 54]. エントロピーの生成速度は常に正なので,

$$\left[\dot{S} = \right] \sum_{i,j} L_{ij} X_i X_j \geq 0 \quad (51.35)$$

が成り立つ [等号を補った].

[教科書と順番が前後するが, 以下, 具体例を見る.]

2つの系の間の粒子と熱の流れ

一定の体積 V_1, V_2 の2つの容器 1,2 の境に小孔を開けると, 分子とエネルギーの流れが生じる. その際, 平衡状態への緩和時間に比べて流れはゆっくり起こり, それ故, 系 1,2 の各々は常に平衡状態を保っていると仮定する. このとき微小時間 Δt のうちに系 1 から系 2 へ Δn 個の粒子と Δu のエネルギーが移ったとすると, 系全体のエントロピー S の変化量は

$$\begin{aligned} \Delta S &= \left\{ \left(-\frac{\mu_2}{T_2} \right) - \left(-\frac{\mu_1}{T_1} \right) \right\} \Delta n + \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \Delta u \quad \left(\because \left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1} \right)_{E_1, V_1} = -\frac{\mu_1}{T_1}, \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right)_{V_1, N_1} = \frac{1}{T_1}, \text{etc.} \right) \\ &\equiv \Delta \left(-\frac{\mu}{T} \right) \Delta n + \Delta \left(\frac{1}{T} \right) \Delta u \end{aligned} \quad (51.2)$$

となるので, エントロピー生成速度は

$$\dot{S} = \Delta \left(-\frac{\mu}{T} \right) \dot{n} + \Delta \left(\frac{1}{T} \right) \dot{u}$$

と表される。よって変化 \dot{n}, \dot{u} をかりたてる量 X_i は、ここでは $\Delta(-\mu/T)$ と $\Delta(1/T)$ に同定され、線形関係は

$$\begin{aligned}\dot{n} &= L_{11}\Delta\left(-\frac{\mu}{T}\right) + L_{12}\Delta\left(\frac{1}{T}\right), \\ \dot{u} &= L_{21}\Delta\left(-\frac{\mu}{T}\right) + L_{22}\Delta\left(\frac{1}{T}\right)\end{aligned}\quad (51.6)$$

と書ける。ここで Onsager の相反関係 $L_{12} = L_{21}$ が正しければ、問題 II.3 で求めた、2つの系の分子流がつり合っている場合 ($\dot{n} = 0$) の平衡条件

$$\frac{p_1}{\sqrt{T_1}} = \frac{p_2}{\sqrt{T_2}} \quad (51.12)$$

(Knudsen の関係という) が再び導かれる (導出は下記)。ここから相反関係に対する信用が得られる。

分子の内部転換の速度

3つの準位 0,1,2 をもった分子から成る理想気体を考え、各準位の分子数をそれぞれ N_0, N_1, N_2 とおく。[ここでも平衡値からのズレ $\{\alpha_i\}$ を変数に用いるために、] 分子数 N_i の平衡値 N_i^0 からのズレを n_i として

$$N_i = N_i^0 + n_i \quad (i = 1, 2, 3) \quad (51.14)$$

と書く。このとき分子の総数

$$N = N_0 + N_1 + N_2 \quad (51.13)$$

は一定であるとする、

$$n_0 + n_1 + n_2 = 0 \quad (51.15)$$

の関係がある [本稿次節で補足]。ここで準位 0,1,2 にある気体分子を異なる種類の気体と見て、準位 i の気体の化学ポテンシャルを μ_i とおく。3種類の気体は温度平衡にあると仮定すると (共通温度 T)、微小時間 Δt における内部転換による変化 $\{\Delta n_i\}$ に伴うエントロピー変化は

$$\begin{aligned}\Delta S &= \left(-\frac{\mu_0}{T}\right) \Delta n_0 + \left(-\frac{\mu_1}{T}\right) \Delta n_1 + \left(-\frac{\mu_2}{T}\right) \Delta n_2 \\ &= -\frac{\mu_1 - \mu_0}{T} \Delta n_1 - \frac{\mu_2 - \mu_0}{T} \Delta n_2 \quad (\because \text{式 (51.15)})\end{aligned}\quad (51.16)$$

となるので、エントロピー生成速度は

$$\dot{S} = X_1 \dot{n}_1 + X_2 \dot{n}_2$$

と表される。よって分子数変化をかりたてる量は、ここでは

$$X_1 = -\frac{\mu_1 - \mu_0}{T}, \quad X_2 = -\frac{\mu_2 - \mu_0}{T} \quad (51.18)$$

と同定され、線形関係は

$$\begin{aligned}\dot{n}_1 &= L_{11}X_1 + L_{12}X_2, \\ \dot{n}_2 &= L_{21}X_1 + L_{22}X_2\end{aligned}\quad (51.19)$$

と書ける。

相反関係 $L_{21} = L_{12}$ は詳細なつりあいの原理と関係がある [相反定理の一般的な証明 (§ 54) で見るように]. 実際, 準位 j を占める 1 つの分子が単位時間に準位 i に遷移する確率 (遷移確率速度) を a_{ij} と書くと, 分子数の変化速度は

$$\begin{cases} \dot{N}_0 = -a_{00}N_0 + a_{01}N_1 + a_{02}N_2 \\ \dot{N}_1 = a_{10}N_0 - a_{11}N_1 + a_{12}N_2 \\ \dot{N}_2 = a_{20}N_0 + a_{21}N_1 - a_{22}N_2 \end{cases} \quad (51.20)$$

$$\text{ただし } a_{00} \equiv a_{10} + a_{20}, \quad a_{11} \equiv a_{01} + a_{21}, \quad a_{22} \equiv a_{02} + a_{12} \quad (51.21)$$

と表される. ところが式 (51.18) の力 X_i は化学ポテンシャル (27.14) により, 濃度 n_i と

$$\begin{aligned} -k \frac{n_1}{N_1^0} &= \left(1 - \frac{N_1^0}{N}\right) X_1 - \frac{N_2^0}{N} X_2, \\ -k \frac{n_2}{N_2^0} &= -\frac{N_1^0}{N} X_1 + \left(1 - \frac{N_2^0}{N}\right) X_2 \end{aligned} \quad (51.25)$$

の関係にあるので (導出は下記), 上式 (51.20) は線形関係

$$\begin{aligned} k\dot{N}_1 &= a_{11}N_1^0 X_1 - a_{12}N_2^0 X_2, \\ k\dot{N}_2 &= -a_{21}N_1^0 X_1 + a_{22}N_2^0 X_2 \end{aligned} \quad (51.26)$$

を含意する [導出は本稿次節]. このとき相反関係 $L_{21} = L_{12}$ は, 詳細なつり合い

$$a_{21}N_1^0 = a_{12}N_2^0, \quad (51.27)$$

$$a_{10}N_0^0 = a_{01}N_1^0, \quad a_{20}N_0^0 = a_{02}N_2^0 \quad (51.28)$$

へと導くことになる [2 行目の式 (51.28) の導出は本稿次節].

§ 51, 式の導出など

■式 (51.12) の導出 等温条件 $\Delta(1/T)$ の下では, 式 (51.6) の 2 式の比をとると

$$\dot{u} = \frac{L_{21}}{L_{11}} \dot{n}$$

となる. よって右辺の係数 L_{21}/L_{11} は吹き出す分子の平均エネルギー ε^* に相当し, 問題 II.2 とより

$$\frac{L_{21}}{L_{11}} = \varepsilon^* = \varepsilon + \frac{1}{2}kT \quad (51.9)$$

となる. [L_{ij} は定数なので, この関係は常に成立することになる.]

次に分子の流れがないときを考えると, 式 (51.6) 第 1 式において $\dot{n} = 0$ とおけるので

$$\Delta\left(\frac{\mu}{T}\right) = \frac{L_{12}}{L_{11}} \Delta\left(\frac{1}{T}\right)$$

が成り立つ. ここで Onsager の相反関係 $L_{12} = L_{21}$ を用いると, 右辺の係数は上式 (51.9) に一致するので,

$$\Delta\left(\frac{\mu}{T}\right) = \varepsilon^* \Delta\left(\frac{1}{T}\right) \quad (51.10)$$

を得る。ここで [今しばらく例えば系 1 の量の微小変化を Δ で表すと] $\Delta G = -S\Delta T + V\Delta p$ なので [分子の流れがないから $\mu\Delta N$ の項は不要],

$$\frac{V}{p}\Delta p = \frac{\Delta G}{T} + \frac{S\Delta T}{T} = \Delta\left(\frac{G}{T}\right) - (G + TS)\Delta\left(\frac{1}{T}\right)$$

であり, [問題 II.2, II.3 と同様に] 理想気体を仮定して

- 最左辺で $\frac{V}{p} = \frac{Nk}{p}$
- 最右辺第 1 項で $G = N\mu$ [仮定より N は一定]
- 最右辺第 2 項で $G + TS = (E + pV - TS) + TS = E + NkT$

とおくと,

$$\frac{k}{p}\Delta p = \Delta\left(\frac{\mu}{T}\right) - (\varepsilon + kT)\Delta\left(\frac{1}{T}\right)$$

と書き換えられる。[ここで系 1 の量の微小変化 $\Delta(\dots)$ を特に, 系 2 の量との差 (線形関係 (51.33) の前提として, 同じく微小であると仮定する) と見なし, そこで] 式 (51.10) を代入すると,

$$\frac{k}{p}\Delta p = (\varepsilon^* - \varepsilon - kT)\Delta\left(\frac{1}{T}\right) = -\frac{1}{2}kT\Delta\left(\frac{1}{T}\right) = \frac{1}{2}k\frac{\Delta T}{T}, \quad \therefore \frac{\Delta p}{p} = \frac{1}{2}\frac{\Delta T}{T}$$

となる。これを積分すると

$$\frac{p}{\sqrt{T}} = \text{const}$$

が得られる。これは [系 1 から系 2 への移行に伴う変化がないという意味なので] 式 (51.12) に他ならない。

■式 (51.25) の導出 化学ポテンシャルの表式 (27.14) より, μ_i の平衡値からのズレは

$$\Delta\mu_i = kT\frac{n_i}{N_i^0} \quad (127)$$

とできる [n_i/N_i^0 の 1 次までの近似, 本稿次節で補足]. よって式 (51.18) の代わりに

$$\begin{aligned} X_1 &= -k\left(\frac{n_1}{N_1^0} - \frac{n_0}{N_0^0}\right), \\ X_2 &= -k\left(\frac{n_2}{N_2^0} - \frac{n_0}{N_0^0}\right) \end{aligned} \quad (51.24)$$

とおくことができる [本稿次節で補足]. ここに $n_0 = -(n_1 + n_2)$ を代入して, n_1 と n_2 について逆に解くと式 (51.25) が得られる [本稿次節で確認].

■式 (51.26) の導出 式 (51.20) に平衡分布 $N_i = N_i^0$ を代入すると

$$\begin{cases} 0 = -a_{00}N_0^0 + a_{01}N_1^0 + a_{02}N_2^0 \\ 0 = a_{10}N_0^0 - a_{11}N_1^0 + a_{12}N_2^0 \\ 0 = a_{20}N_0^0 + a_{21}N_1^0 - a_{22}N_2^0 \end{cases} \quad (51.22)$$

となる。よって [これを式 (51.20) と辺々引けば分かるように], 「(51.20) の右辺の N_0, N_1, N_2 は, それぞれ n_0, n_1, n_2 で置きかえてもかまわない」 (p.260, l.1,2) :

$$\begin{cases} \dot{N}_0 = -a_{00}n_0 + a_{01}n_1 + a_{02}n_2 \\ \dot{N}_1 = a_{10}n_0 - a_{11}n_1 + a_{12}n_2 \\ \dot{N}_2 = a_{20}n_0 + a_{21}n_1 - a_{22}n_2 \end{cases}$$

第2式, 第3式に $n_0 = -(n_1 + n_2)$ を代入すると

$$\begin{cases} \dot{N}_1 = -(a_{10} + a_{11})n_1 + (a_{12} - a_{10})n_2 \\ \dot{N}_2 = (a_{21} - a_{20})n_1 - (a_{20} + a_{22})n_2 \end{cases} \quad (51.23)$$

となる. ここに式 (51.25) を代入すれば, 線形関係 (51.19) の形 (51.26) が得られる [本稿次節で確認].

§ 51 について

■式 (51.15) の理由 式 (51.14): $N_i = N_i^0 + n_i$ を $i = 1, 2, 3$ について辺々足すと,

$$N_1 + N_2 + N_3 = (N_1^0 + N_2^0 + N_3^0) + (n_1 + n_2 + n_3).$$

ここで両辺において総分子数一定の条件 (51.13) を用いると, 式 (51.15): $n_1 + n_2 + n_3 = 0$ を得る.

■ $\Delta\mu_i$ の式 (127) について 理想気体を仮定しているので, 化学ポテンシャルの表式 (27.14):

$$\mu_i \equiv \mu_i(T, p_i) = \mu_i(T, p) + kT \ln c_i, \quad c_i = \frac{N_i}{N} = \frac{N_i^0 + n_i}{N}$$

を適用できる. 平衡値からのズレは, 濃度 c_i に関する項だけに注目して

$$\begin{aligned} \Delta\mu_i &= kT \left(\ln \frac{N_i^0 + n_i}{N} - \ln \frac{N_i^0}{N} \right) \\ &= kT \ln \left(1 + \frac{n_i}{N_i^0} \right) \\ &\simeq kT \frac{n_i}{N_i^0} : (127) \end{aligned}$$

と計算できる.

■ X_i を n_i で表した式 (51.24) について 式 (51.18) の力

$$X_1 = -\frac{\mu_1 - \mu_0}{T}, \text{ etc.}$$

は平衡状態ではゼロなので, ズレ

$$X_1 = -\frac{\Delta\mu_1 - \Delta\mu_0}{T}, \text{ etc.}$$

に一致することによる.

実際, 力が平衡状態で

$$X_i = \frac{\partial S}{\partial \alpha_i} = 0$$

となることは, エントロピーの極大条件に他ならない.

■「初等的な計算から次の結果[式 (51.25)]がえられる」(p.260, l.17) について 式 (51.24) に $n_0 = -(n_1 + n_2)$ を代入すると

$$\begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \end{pmatrix} = A \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \end{pmatrix}, \quad A \equiv -k \begin{pmatrix} \frac{1}{N_0^0} + \frac{1}{N_1^0} & \frac{1}{N_0^0} \\ \frac{1}{N_0^0} & \frac{1}{N_0^0} + \frac{1}{N_2^0} \end{pmatrix}$$

となる。これを (n_1, n_2) について逆に解くと

$$\begin{aligned}
 |A| &= k^2 \left\{ \left(\frac{1}{N_0^0} + \frac{1}{N_1^0} \right) \left(\frac{1}{N_0^0} + \frac{1}{N_2^0} \right) - \left(\frac{1}{N_0^0} \right)^2 \right\} \\
 &= k^2 \frac{N}{N_0^0 N_1^0 N_2^0}, \quad (N = N_0^0 + N_1^0 + N_2^0) \\
 \therefore A^{-1} &= \frac{-k}{|A|} \begin{pmatrix} \frac{1}{N_0^0} + \frac{1}{N_2^0} & -\frac{1}{N_0^0} \\ -\frac{1}{N_0^0} & \frac{1}{N_0^0} + \frac{1}{N_1^0} \end{pmatrix} \\
 &= -\frac{1}{kN} \begin{pmatrix} N_1^0(N_0^0 + N_2^0) & -N_1^0 N_2^0 \\ -N_1^0 N_2^0 & N_2^0(N_0^0 + N_1^0) \end{pmatrix}, \\
 \therefore \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \end{pmatrix} &= A^{-1} \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \end{pmatrix} \\
 &= -\frac{1}{kN} \begin{pmatrix} N_1^0(N - N_1^0)X_1 - N_1^0 N_2^0 X_2 \\ -N_1^0 N_2^0 X_1 + N_2^0(N - N_2^0)X_2 \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

を得る。これは式 (51.25) に他ならない。

■式 (51.26) の導出について 式 (51.23) の第 1 式に式 (51.25) を代入すると、

$$k\dot{N}_1 = \frac{N_1^0}{N} \{a_{10}N_0^0 + a_{11}(N - N_1^0) + a_{12}N_2^0\}X_1 + \frac{N_2^0}{N} \{a_{10}N_0^0 - a_{11}N_1^0 - a_{12}(N - N_2^0)\}X_2$$

となる。ここで X_1, X_2 の係数それぞれにおいて式 (51.22):

$$a_{10}N_0^0 + a_{12}N_2^0 = a_{11}N_1^0$$

を用いると、式 (51.26) の第 1 式

$$k\dot{N}_1 = a_{11}N_1^0 X_1 - a_{12}N_2^0 X_2$$

が導かれる。添字を $1 \leftrightarrow 2$ と入れ替えると、第 2 式が得られる。

■式 (51.28) の導出

$$\begin{aligned}
 a_{10}N_0^0 &= a_{11}N_1^0 - a_{12}N_2^0 \quad (\because \text{式 (51.22)}) \\
 &= (a_{01} + a_{21})N_1^0 - a_{12}N_2^0 \quad (\because \text{式 (51.21)}) \\
 &= a_{01}N_1^0 \quad (\because \text{式 (51.27)})
 \end{aligned}$$

として、式 (51.28) 第 1 式を得る。添字を $1 \leftrightarrow 2$ と入れ替えると、第 2 式が得られる。

■エントロピーの式 (51.29) について 本稿ではこの式をあからさまに用いなかったが、 $\{\alpha_i\}$ の 2 次近似 (51.29):

$$\Delta S = \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial \alpha_i \partial \alpha_j} \right)_0 \alpha_i \alpha_j$$

によれば、

$$X_i \equiv \frac{\partial \Delta S}{\partial \alpha_i} = 2 \sum_j \left(\frac{\partial^2 S}{\partial \alpha_i \partial \alpha_j} \right)_0 \alpha_j$$

であることになる (添字 0 は平衡値 $\alpha_1, \dots, \alpha_n = 0$ の代入操作を表す)。

■変化を「かりたてる‘力’ X_i 」(p.262, l.4)について 系1から系2への粒子とエネルギーの移動 $\Delta n, \Delta u (> 0)$ に伴うエントロピー変化 (51.2) は正なので,

$$T_2 < T_1, \quad \mu_2 < \mu_1$$

でなければならず (第2式は温度平衡 $T_1 = T_2$ に対して), これは温度や化学ポテンシャルの低い方へ熱や物質が拡散する (‘力’が働く) ことを意味する. 分子の内部転換の例 (式 (51.16) の箇所) も同様である.

§ 52. 熱電気効果

x 軸に沿って金属に電場 \mathcal{E} と温度勾配 $\partial T/\partial x$ がかかっている場合を考える.

エントロピーの生成速度

- 電荷保存則 (連続の式)

$$\frac{\partial(-e)n}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x}. \quad (52.1)$$

n : 電子数密度, $J = n(-e)v$: 電流密度.

- エネルギー保存則

単位体積当たりの内部エネルギー u の時間変化に対する寄与は

– 熱 (流束 J_q) の流入

– 電場からの力 $(-e)\mathcal{E}$ のする仕事

単位体積中の n 個の電子に対して仕事率 $n(-e)\mathcal{E}v = J\mathcal{E}$: **Joule 熱**

– 電子の流入による位置エネルギー $(-e)\phi$ を持つ電子の増大

位置エネルギー変化 $(-e)\phi \frac{\partial n}{\partial t} = -\phi \frac{\partial J}{\partial x}$

から成るので,

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\frac{\partial J_q}{\partial x} + J\mathcal{E} - \phi \frac{\partial J}{\partial x}. \quad (52.2)$$

[本稿次節で考察.]

- エントロピーの生成速度

単位体積あたりのエントロピー s の時間変化は, [時間 dt での変化量]

$$Tds = du - \mu dn$$

における μ を, 位置エネルギーを含めた値 (電気化学ポテンシャル) $\mu - e\phi$ に置き換えて

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \frac{1}{T} \frac{\partial u}{\partial t} - \frac{\mu - e\phi}{T} \frac{\partial n}{\partial t} \quad (52.3)$$

と書ける. ここに式 (52.1), 式 (52.2) を代入すると

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \underbrace{\left[\frac{1}{T} \left(J_q + \frac{\mu}{e} J \right) \right]}_{\text{エントロピー流束}} = \left(\frac{\partial s}{\partial t} \right)_{\text{irr}}, \quad (52.5)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial t} \right)_{\text{irr}} \equiv J \left[\frac{\mathcal{E}}{T} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\mu}{eT} \right) \right] + J_q \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{T} \right): \text{非可逆過程によるエントロピー生成速度} \quad (52.6)$$

と書き換えられる (導出は下記)*39.

電流と熱流

式 (52.6) における J, J_q の係数を熱力学的力に同定できるので, 線形関係は

$$\begin{aligned} J &= L_{11} \left[\frac{\mathcal{E}}{T} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\mu}{eT} \right) \right] + L_{12} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{T} \right), \\ J_q &= L_{21} \left[\frac{\mathcal{E}}{T} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\mu}{eT} \right) \right] + L_{22} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{T} \right) \end{aligned} \quad (52.7)$$

とおける.

まず温度が一樣で電流も熱流もない場合を考えると, 式 (52.7) の 2 式はいずれも

$$0 = \mathcal{E} + \frac{\partial}{\partial x} \frac{\mu}{e} = \frac{\partial}{\partial x} \left(-\phi + \frac{\mu}{e} \right), \quad \therefore \phi_A - \phi_B = \frac{1}{e} (\mu_A - \mu_B) \quad (52.8)$$

となる. 金属 A, B を接触させ, 接触面に垂直に x 軸を選ぶと, 上式 (52.8) は接触面付近 [仮定が成り立つと見なせる狭い範囲] の金属 A, B の電位差 (接触電位差) を与えることになる.

以下では式 (52.7) における係数 L_{ij} を測定データに関係付ける.

1. $T, \mu = \text{const}$ のとき

式 (52.7) 第 1 式は

$$\text{Ohm の法則} \quad J = \sigma \mathcal{E} \quad \text{with} \quad L_{11} = T\sigma \quad (52.9)$$

を再現する (σ は電気伝導率).

2. $J = 0$ のとき

式 (52.7) 第 2 式は

$$[\text{Fourier の法則}] \quad J_q = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x} \quad \text{with} \quad \frac{L_{11}L_{22} - L_{12}L_{21}}{L_{11}} = T^2\kappa \quad (52.10)$$

を再現する (κ は熱伝導率) [本稿次節で補足].

3. $T = \text{const}$ のとき

式 (52.7) の 2 式の比は

$$J_q = \frac{L_{21}}{L_{11}} J \equiv - \left(\Pi + \frac{\mu}{e} \right) J \quad (52.11)$$

となる [本稿次節で補足]. 最右辺で導入した Π の意味は次のことに含まれている. すなわち金属 A, B に [B \rightarrow A 向きに] 電流 [密度] J を流すとき, B から A に移る際に

$$(\Pi_A - \Pi_B)J + \frac{1}{e}(\mu_A - \mu_B)J \quad (128)$$

のエネルギーが接触点で遊離する [本稿次節で補足]. しかし右辺第 2 項は接触電位差 (52.8) によるエネルギー変化と打ち消し合うので, 接触点で単位電流密度 J あたり $\Pi_A - \Pi_B$ の熱 (**Peltier** (ペルティエ) 熱) が放出される. Π を **Peltier** 係数という.

*39 一般に連続の式は

$$\frac{\partial}{\partial t}(\text{密度}) + \nabla \cdot (\text{流束}) = (\text{わき出し} \cdot \text{生成速度})$$

という形をとる.

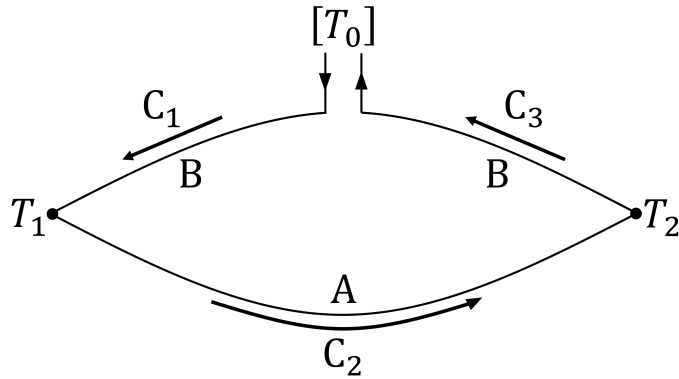


図 99 熱起電力と熱電能の説明

4. $J = 0, \partial T / \partial x \neq 0$ のとき
式 (52.7) の第 1 式は

$$\begin{aligned} \mathcal{E} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\mu}{e} \right) &= -\epsilon \frac{\partial T}{\partial x}, \\ \epsilon &= -\frac{1}{T} \left(\frac{L_{12}}{L_{11}} + \frac{\mu}{e} \right) \end{aligned} \quad (52.12)$$

となる。 ϵ の意味を見るために、図 99 のように金属 A, B のはりがねをつないで、2 つの接続点の温度をそれぞれ T_1, T_2 に保った場合を考える。このときはりがね B の途中に電圧計を入れると、熱起電力が測定される。その値は式 (52.12) の電場のはりがね 1 周にわたる線積分

$$\oint \mathcal{E} dx = \int_{T_1}^{T_2} (\epsilon_A - \epsilon_B) dT \quad (52.14)$$

で与えられ [本稿次節で導出]、 ϵ を用いて表される。 ϵ を熱電能という。

Thomson の関係

一般には

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= \frac{J}{\sigma} - \epsilon \frac{\partial T}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\mu}{e} \right), \\ J_q &= -\kappa \frac{\partial T}{\partial x} - \left(\Pi + \frac{\mu}{e} \right) J \end{aligned} \quad (52.15)$$

が成り立つ。実際、上式 (52.15) の 2 式はそれぞれ、

- $J = 0$ のとき式 (52.12) と [Fourier の法則] (52.10) を再現し、
- $T, \mu = \text{const}$ のとき Ohm の法則 (52.9) と式 (52.11) を再現する。

そこで式 (52.15) を式 (52.2) に代入し、 $\partial J / \partial x = 0$ を仮定すると

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\kappa \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \underbrace{\tau \frac{\partial T}{\partial x} J}_{\text{Thomson 熱}} + \frac{J^2}{\sigma}, \quad (52.16)$$

$$\tau = \frac{\partial \Pi}{\partial T} - \epsilon : \text{Thomson の第 1 の関係} \quad (52.17)$$

が見出される [導出を本稿次節で確認, 式 (52.16) は熱伝導方程式に $J \neq 0$ の場合の補正項を含めた形をしている].

また相反関係 $L_{12} = L_{21}$ は Peltier 係数と熱電能の間に, Thomson の第 2 の関係

$$\Pi = T\epsilon \quad (52.18)$$

があることを意味する [導出は本稿次節].

§ 52, 式の導出など

■エントロピー生成速度の式 (52.5) の導出 式 (52.3) に式 (52.1), 式 (52.2) を代入すると

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\frac{1}{T} \frac{\partial J_q}{\partial x} - \frac{1}{eT} \frac{\mu}{\partial x} \frac{\partial J}{\partial x} + \frac{J\mathcal{E}}{T} \quad (52.4)$$

となる. これは式 (52.5) のように書き換えられる [本稿次節で補足].

§ 52 について

■エネルギー方程式 (52.2) について 個々の電子の速度を, 平均値 v とそこからのズレ ξ に分けて $v + \xi$ と書くと, 内部エネルギーは

$$\begin{aligned} u &= \sum \left(\frac{1}{2} m (v + \xi)^2 - e\phi \right) \\ &= \left(\frac{1}{2} m v^2 - e\phi \right) n + m v \sum \xi + Q \end{aligned}$$

と表される. ただし和は単位体積中の全ての電子についてとる. また $Q \equiv \sum \frac{1}{2} m \xi^2$ は熱運動のエネルギーである. ここでランダムな速度の全電子にわたる平均は, したがって最右辺第 2 項における和 $\sum \xi$ の項はゼロであると仮定する. さらに電子の運動方程式 $m\dot{v} = (-e)\mathcal{E}$ および, 場 ϕ は定常的であることを考慮すると, 内部エネルギーの時間変化率は

$$\frac{\partial u}{\partial t} = (-e\mathcal{E}v)n - e\phi \frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial Q}{\partial t}$$

と計算される. ここに連続の式

$$\frac{\partial(-e)n}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x}, \quad \frac{\partial Q}{\partial t} = -\frac{\partial J_q}{\partial x}$$

と電流密度の式 $J = (-e)nv$ を代入した結果

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\frac{\partial J_q}{\partial x} + J\mathcal{E} - \phi \frac{\partial J}{\partial x}$$

は, 式 (52.2) に一致している.

■式 (52.4) の式 (52.5) への書き換えについて 式 (52.5) の左辺を

$$\frac{\partial s}{\partial t} + J_q \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{1}{T} \frac{\partial J_q}{\partial x} + J \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\mu}{eT} \right) + \frac{\mu}{eT} \frac{\partial J}{\partial x}$$

と書いて右辺と等置すると, 式 (52.4) に戻ることができる.

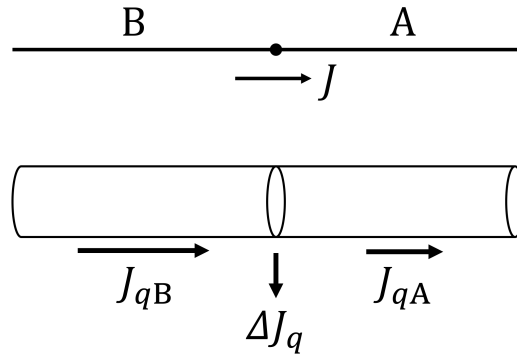


図 100 電流に伴う熱流

■ Fourier の法則 (52.10) の導出

$$0 = J = L_{11} \left[\frac{\mathcal{E}}{T} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\mu}{eT} \right) \right] + L_{12} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{T} \right)$$

を用いて式 (52.7) 第 2 式から [...] を消去すると,

$$J_q = \frac{L_{11}L_{22} - L_{12}L_{21}}{L_{11}} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{T} \right) = -\frac{L_{11}L_{22} - L_{12}L_{21}}{L_{11}} \frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x} \equiv -\kappa \frac{\partial T}{\partial x} : (52.10)$$

を得る.

■ 式 (52.11) について 式 (52.7) の 2 式はそれぞれ, $T = \text{const}$ とおくと

$$J = \frac{L_{11}}{T} \left[\mathcal{E} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\mu}{e} \right) \right], \quad J_q = \frac{L_{21}}{T} \left[\mathcal{E} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\mu}{e} \right) \right]$$

となることによる.

■ 接触点で遊離するエネルギー (128) について 式 (52.11) は電流に伴って熱流が現れることを意味する. 金属 A,B 内での電流密度は共通の値 J であるとする (電流が滞らない), 金属 A,B 内での熱流はそれぞれ

$$J_{qA} = - \left(\Pi_A + \frac{\mu_A}{e} \right) J, \quad J_{qB} = - \left(\Pi_B + \frac{\mu_B}{e} \right) J$$

のように書ける. 今, 単位の直断面を持つ x 軸に沿った円筒部分に注目し, 電流が B から A に移る際に接触面で遊離するエネルギーを ΔJ_q とすると,

$$J_{qB} = J_{qA} + \Delta J_q, \quad \therefore \Delta J_q = J_{qB} - J_{qA} = (\Pi_A - \Pi_B)J + \frac{1}{e}(\mu_A - \mu_B)J : (128)$$

を得る (図 100 参照).

■ 「しかし……接触電位差によるエネルギー変化と消しあう」 (p.266, l.2,3) について 再び単位の直断面を持つ x 軸に沿った円筒部分を考える. すると単位時間に B から A に nv 個の電子が移り, 各々の位置エネルギーは $(-e)(\phi_A - \phi_B)$ だけ増大するので, 式 (52.8) および $J = (-e)nv$ とより総エネルギー変化は

$$(-e)nv(\phi_A - \phi_B) = J \frac{1}{e}(\mu_A - \mu_B)$$

と表される。これは消失するエネルギー (128) の第 2 項を打ち消すので、正味で放出されるエネルギーは $(\Pi_A - \Pi_B)J$ である。もし代わりに断面 S の円筒領域をとるのであれば、放出されるエネルギーは S 倍の値

$$(\Pi_A - \Pi_B)I$$

である ($I = JS$ は電流)。いずれにせよ単位の電流に伴うエネルギー放出は Peltier 熱 $\Pi_A - \Pi_B$ で与えられる。

■熱起電力 (52.14) の導出 式 (52.12) の各項をはりがねに沿う図 99 の積分路 C_1, C_2, C_3 で周回積分する。このとき式 (52.12) の左辺の μ/e に関する寄与は式 (52.8) により消える (p.266 下から 7,6 行)。次に式 (52.12) 右辺の積分を計算すると

$$\begin{aligned} \oint (-\epsilon) \frac{\partial T}{\partial x} dx &= - \oint \epsilon dT = - \underbrace{\int_{T_0}^{T_1} \epsilon_B dT}_{C_1} - \underbrace{\int_{T_1}^{T_2} \epsilon_A dT}_{C_2} - \underbrace{\int_{T_2}^{T_0} \epsilon_B dT}_{C_3} \\ &= \int_{T_1}^{T_2} (\epsilon_A - \epsilon_B) dT \end{aligned}$$

となるので、式 (52.14) を得る。

■式 (52.16) の導出 式 (52.15) を式 (52.2) に代入し、 $\partial J/\partial x = 0$ を仮定すると、

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial t} &= - \frac{\partial}{\partial x} \left\{ -\kappa \frac{\partial T}{\partial x} - \left(\Pi + \frac{\mu}{e} \right) J \right\} + J \left\{ \frac{J}{\sigma} - \epsilon \frac{\partial T}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\mu}{e} \right) \right\} \\ &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\kappa \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{J^2}{\sigma} + J \frac{\partial}{\partial x} \left(\Pi + \frac{\mu}{e} \right) - \epsilon J \frac{\partial T}{\partial x} - J \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\mu}{e} \right) \\ &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\kappa \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{J^2}{\sigma} + \left(\frac{\partial \Pi}{\partial T} - \epsilon \right) \frac{\partial T}{\partial x} J : (52.16) \end{aligned}$$

となる。

■Thomson の第 2 の関係 (52.12) の導出

$$\begin{aligned} \Pi &= - \left(\frac{L_{21}}{L_{11}} + \frac{\mu}{e} \right) \quad (\because \text{式 (52.11)}) \\ &= - \left(\frac{L_{12}}{L_{11}} + \frac{\mu}{e} \right) \quad (\because \text{相反関係 } L_{21} = L_{12}) \\ &= T\epsilon : (52.17). \quad (\because \text{式 (52.13)}) \end{aligned}$$

§ 53. Boltzmann の衝突方程式と輸送係数

ここでは金属内の電荷とエネルギーの輸送を微視的な立場から取り上げる。

Boltzmann の衝突方程式

x 方向の 1 次元的な系を仮定し、位置 x 周りの単位体積、運動量範囲 $\Delta^3 p$ の中に含まれる粒子 (電子) 数を

$$f(x, p_x, p; t) \frac{\Delta^3 p}{h^3}$$

[ただし $p \equiv |\mathbf{p}|$] と書いて関数 f を定義する. このとき f は μ 空間の注目している領域において, 1つの量子状態を占める平均の粒子数を表す.

x 方向の外力を F として, f の時間発展は Boltzmann の衝突方程式

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{p_x}{m} \frac{\partial f}{\partial x} + F \frac{\partial f}{\partial p_x} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_c$$

に従う (付録 J 参照).

ここで金属中の電子気体が不純物によって散乱される場合に対して, 衝突項 $(\partial f / \partial t)_c$ の形を考える. まず § 30 の遷移率 (衝突回数) の表式を踏まえ, 空間の単位体積において, 単位時間中に電子の運動量が

$$\begin{aligned} \mathbf{p}' \text{ から } \mathbf{p} \text{ へ移る回数を } & w(\mathbf{p}', \mathbf{p}) f(\mathbf{p}) [1 - f(\mathbf{p}')], \\ \mathbf{p}' \text{ から } \mathbf{p} \text{ へ移る回数を } & w(\mathbf{p}, \mathbf{p}') f(\mathbf{p}') [1 - f(\mathbf{p})] \end{aligned}$$

とおく. このとき微視的な可逆性 (式 (49) と式 (50) が共通の係数 A を持つこと (§ 30)) より $w(\mathbf{p}', \mathbf{p}) = w(\mathbf{p}, \mathbf{p}')$ が成り立つ. よって衝突項, すなわち衝突による状態 \mathbf{p} の平均粒子数の単位時間における増加量は,

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_c = \sum_{\mathbf{p}'} w(\mathbf{p}', \mathbf{p}) [f(\mathbf{p}') - f(\mathbf{p})] \quad (53.8)$$

と表される [本稿次節で補足]. ただし和は [電子単独での] エネルギー保存則 $p' = p$ を満たす運動量 \mathbf{p}' についてとる [例えば不純物として電子に比べて重たい陽イオンを考え, その反跳を無視すれば良い].

衝突方程式の定常解

外力として電場から受ける力 $F = (-e)\mathcal{E}$ を考えると, $\partial f / \partial t = 0$ を満たす定常解に対して Boltzmann 方程式は

$$\frac{p_x}{m} \frac{\partial f}{\partial x} + (-e)\mathcal{E} \frac{\partial f}{\partial p_x} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_c \quad (53.10)$$

となる. 今, 温度勾配がゆるやかであるとすると, 第 0 近似では f は各位置 x ごとの温度 T , 化学ポテンシャル μ に対する F-D 分布

$$f^0(x, p) = \frac{1}{e^{\{\varepsilon(p) + \mu\}/kT} + 1}$$

をとると考えられる (局所平衡の仮定). そこで

$$f(x, \mathbf{p}) = f^0(x, p) + f'(x, \mathbf{p}) + \dots$$

とおいて, これを上式 (53.10) に代入すると, 左辺は

$$\begin{aligned} \frac{p_x}{m} \frac{\partial f}{\partial x} + (-e)\mathcal{E} \frac{\partial f}{\partial p_x} & \simeq \frac{p_x}{m} \frac{\partial f^0}{\partial x} + (-e)\mathcal{E} \frac{\partial f^0}{\partial p_x} \\ & = -\frac{p_x}{m} \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right) T \left[(-e) \left\{ \frac{\mathcal{E}}{T} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\mu}{eT} \right) \right\} + \varepsilon \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{T} \right) \right] \end{aligned} \quad (129)$$

となる (導出は下記). 他方, 右辺の衝突項は式 (53.8) より

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_c = - \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi w(p, \theta) [f(\mathbf{p}) - f(\mathbf{p}')] \sin \theta d\theta \quad (53.14)$$

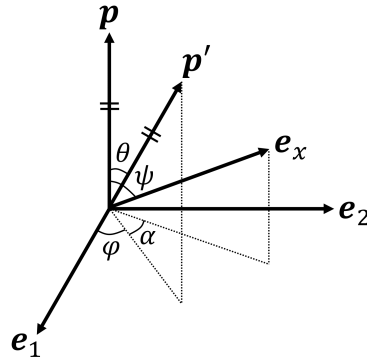


図 101 \mathbf{p} を極軸とする \mathbf{p}' と方向単位ベクトル \mathbf{e}_x の極座標. 単位ベクトル $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2$ は, \mathbf{p} と合わせてこの順に右手直交系を作るように, 適当にとる.

と書き直される. ただし [我々は f を評価する位置としての運動量 \mathbf{p} を任意の固定して考えており, そこで] 図 101 のように \mathbf{p} を極軸にとって \mathbf{p}' の極座標 (θ, φ) を導入し, また $w(\mathbf{p}', \mathbf{p}) \rightarrow w(p, \theta)$ と表記を改めた [対称性より w は φ に依らない]. 衝突項 (53.14) には f^0 は寄与しないので [$p = p'$ より $f^0(p) - f^0(p') = 0$], 第 1 近似では f' の寄与を考えれば良い [両辺の摂動の次数について, 本稿次節で補足]. それは Boltzmann 方程式 (53.10) の左辺 (129) に一致しなければならず, 式 (129) 全体は $\left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}\right) p_x$ に比例している. そこで c を適当な定数係数として

$$f' = c \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}\right) p_x \quad (53.15)$$

の形を仮定し, これを上式 (53.14) に代入すると,

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c = -c\tau^{-1} p_x \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}\right), \quad (53.19)$$

$$\tau^{-1} \equiv 2\pi \int_0^\pi w(p, \theta) (1 - \cos \theta) \sin \theta d\theta \quad (53.20)$$

となる (導出は下記). ここで τ は緩和時間である [本稿次節で補足]. これを式 (129) と等置すると

$$c = \frac{\tau T}{m} \left[(-e) \left\{ \frac{\mathcal{E}}{T} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\mu}{eT} \right) \right\} + \varepsilon \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{T} \right) \right]$$

と定まり, 式 (53.15) に戻すと最終的に, 1 次の補正項として

$$f'(x, \mathbf{p}) = \tau \frac{p_x}{m} \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}\right) T \left[(-e) \left\{ \frac{\mathcal{E}}{T} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\mu}{eT} \right) \right\} + \varepsilon \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{T} \right) \right] \quad (53.21)$$

が得られる. [右辺 [...] 部分の因子 $\frac{\mathcal{E}}{T}, \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\mu}{eT} \right), \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{T} \right)$ は] Boltzmann 方程式の左辺 (129) [に起因しており, これ] は「(52.7) の電流や熱流をかりたてる量を含んでいる」(p.270, 1.5,6). [またこれが温度や化学ポテンシャルの空間変化率 $\partial T/\partial x, \partial \mu/\partial x$ を含むために, f' は微小な補正項となっている (本稿次節参照).]

輸送方程式

電流密度 J と熱流 J_q は

$$J = \sum (-e) \frac{p_x}{m} f(\mathbf{p}),$$

$$J_q = \sum \varepsilon(p) \frac{p_x}{m} f(\mathbf{p})$$

と表される [§ 48 のノート参照]. ただし和は単位体積中の電子について [全運動量にわたって] とる. 分布 f^0 [と $\varepsilon(p) = p^2/2m$] の運動量空間における球対称性より, 平衡分布 f^0 はこれらに寄与しないので, そこからのずれ f' が電荷や熱の流れをもたらすことになる. これを踏まえて f の式 (53.21) を上式に代入すると, [f' における変化をかりたてる量が J, J_q に引き継がれて] 線形関係 (52.7):

$$J = L_{11} \left[\frac{\mathcal{E}}{T} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\mu}{eT} \right) \right] + L_{12} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{T} \right),$$

$$J_q = L_{21} \left[\frac{\mathcal{E}}{T} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\mu}{eT} \right) \right] + L_{22} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{T} \right)$$

が再現され, 輸送係数は

$$L_{11} = T \sum e^2 \tau \left(\frac{p_x}{m} \right)^2 \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right),$$

$$L_{21} = L_{12} = -T \sum e \tau \left(\frac{p_x}{m} \right)^2 \varepsilon \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right), \quad (53.23)$$

$$L_{22} = T \sum \tau \left(\frac{p_x}{m} \right)^2 \varepsilon^2 \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right)$$

と同定される. Onsager の相反関係 $L_{21} = L_{12}$ は自動的に満たされている.

輸送係数の評価

上式 (53.23) より § 52 で見た輸送係数も決まる.

まず式 (52.9) とより電気伝導率は

$$\sigma = \frac{L_{11}}{T} = \frac{1}{3} \sum e^2 \tau \left(\frac{p}{m} \right)^2 \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right) \quad (53.24)$$

と表される. ただし [式 (53.23) の因子 $(-\partial f^0/\partial \varepsilon)$ の運動量空間における球対称性を考慮して], $p_x^2 \rightarrow p^2/3$ とおきかえた. ここで [§ 48 のノートと同様の考察を補いつつ話を進めると], 空間の単位体積, 運動量空間の全体に含まれる微視状態数

$$G_i = \frac{1}{V} g(\varepsilon) d\varepsilon = 4\pi \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon$$

を用いて上式 (53.24) は, ε に関する積分

$$\sigma = \frac{1}{3} \int_0^\infty e^2 \tau \left(\frac{p}{m} \right)^2 \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right) \times 4\pi \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon$$

$$= \frac{16\pi}{3} \frac{\sqrt{2m} e^2}{h^3} \int_0^\infty \tau(\varepsilon) \varepsilon^{3/2} \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon \quad (\because p^2 = 2m\varepsilon) \quad (53.25)$$

に書き換えられる.

- $\tau(\varepsilon)$ を ε によらず一定と仮定した場合
式 (53.25) を式 (48.6):

$$\langle J^2 \rangle = \frac{16\pi\sqrt{2m}}{3h^3} kT e^2 \int_0^\infty \tau(\varepsilon) \varepsilon^{3/2} \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon$$

と比較すると,

$$\sigma = \frac{\tau}{kT} \langle J^2 \rangle \quad (\tau = \text{const を仮定}) \quad (53.26)$$

を得る. [これはゆらぎと感受率の関係の 1 例となっている (§ 50 のノート参照).]

- $\tau(\varepsilon)$ が ε による場合
 $(-\partial f^0/\partial \varepsilon)$ は $\varepsilon = \mu$ に鋭いピークを持つから, 式 (53.25) の被積分関数における因子 $\tau(\varepsilon)\varepsilon^{3/2}$ を $\varepsilon = \mu$ で評価して積分の外に出す. 次いで μ を式 (33.4):

$$\mu_0 = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3}{8\pi} \frac{N}{V} \right)^{2/3}$$

で代用すると [この措置は $(-\partial f^0/\partial \varepsilon)$ のピークが鋭いとしている時点で, 暗に低温を仮定していることと整合している]

$$\sigma = \frac{N}{V} \cdot \frac{e^2 \tau}{m} \quad (53.27)$$

を得る ($\tau \equiv \tau(\mu)$, 以下同じ) [途中計算の詳細は本稿次節].

次に式 (52.10):

$$T^2 \kappa = \frac{L_{11} L_{22} - L_{12} L_{21}}{L_{11}}$$

を用いて, 熱伝導率 κ を評価しよう. それには L_{ij} の温度依存性が得られるように, ここまで σ に対して行ったよりも詳しく L_{ij} を調べることにする. すると

$$\kappa = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k}{e} \right)^2 T \frac{N}{V} \frac{e^2 \tau}{m} \quad (53.30)$$

が得られる (導出方法は下記). これを [より粗い計算で得た] σ の式 (53.27) と比較すると

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k}{e} \right)^2$$

が見出される. この結果は $\kappa/T\sigma$ が温度に依らないことを意味している (Wiedemann-Franz の法則). [それ以前に, 熱伝導率が電気伝導率に比例するという点でもある.]

同様にして

$$\frac{L_{21}}{L_{11}} = -\frac{\mu}{e} \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 \left(3 + 2\mu \frac{\tau'}{\tau} \right) \right\} \quad (53.32)$$

を得る [本稿次節を参照]. 式 (52.11): $\frac{L_{21}}{L_{11}} = -(\Pi + \frac{\mu}{e})$, 式 (52.18): $\Pi = T\epsilon$ とより, Peltier 係数と熱電能はそれぞれ

$$\Pi = \frac{\pi^2}{6} \frac{(kT)^2}{e\mu} \left(3 + 2\mu \frac{\tau'}{\tau} \right), \quad \epsilon = \frac{\Pi}{T} = \frac{\pi^2}{6} \frac{k^2 T}{e\mu} \left(3 + 2\mu \frac{\tau'}{\tau} \right)$$

となる。緩和時間 $\tau(\varepsilon)$ の ε 依存性があるため、熱電能は理論的には難しい量である。もし電子の自由行路 $l = (p/m)\tau$ が [運動エネルギー $\varepsilon = p^2/2m$ によらず] 一定だと仮定して良いならば、 $\tau \sim 1/p \sim 1/\varepsilon^{1/2}$ より熱電能は

$$\epsilon = \frac{\Pi}{T} = \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2 T}{e\mu} \quad (53.34)$$

と表される [本稿次節で補足].

§ 53, 式の導出など

■定常解 (p.269~) について 金属に電場がかかっており、電流が流れている場合にも定常状態を実現し得る。ここで考えているのは、平衡状態ではないものの定常状態である状態の 1 例である。

■Boltzmann 方程式の左辺 (129) の導出 F-D 分布 f^0 に対して、Boltzmann 方程式の左辺 $\frac{p_x}{m} \frac{\partial f^0}{\partial x} + (-e)\mathcal{E} \frac{\partial f^0}{\partial p_x}$ の各項は

$$\begin{aligned} \frac{\partial f^0}{\partial x} &= \frac{\partial f^0}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial f^0}{\partial \mu} \frac{\partial \mu}{\partial x} \\ &= \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right) T \left\{ -\varepsilon \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\mu}{T} \right) \right\}, \\ \frac{\partial f^0}{\partial p_x} &= \frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_x} = \frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \frac{p_x}{m} \quad [\because \varepsilon = p^2/2m] \end{aligned} \quad (53.13)$$

と計算される [第 1 式について本稿次節で補足]. これらを代入すると

$$\begin{aligned} \frac{p_x}{m} \frac{\partial f^0}{\partial x} + (-e)\mathcal{E} \frac{\partial f^0}{\partial p_x} &= \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right) \left[\frac{p_x}{m} T \left\{ -\varepsilon \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\mu}{T} \right) \right\} + e\mathcal{E} \right] \\ &= -\frac{p_x}{m} \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right) T \left[(-e) \left\{ \frac{\mathcal{E}}{T} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\mu}{eT} \right) \right\} + \varepsilon \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{T} \right) \right] : (129) \end{aligned}$$

を得る。

■式 (53.19) の導出 式 (53.14) の $f(\mathbf{p})$ に式 (53.15) の f' を代入すると

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_c = -c \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right) \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi w(p, \theta) (p_x - p_x') \sin \theta d\theta \quad (53.16)$$

となる [本稿次節で補足]. ここで与えられた x 軸の向きを図 101 のように極座標 $(\psi, \varphi + \alpha)$ で表すと

$$\begin{aligned} p_x &= p \cos \psi, \\ p_x' &= p(\cos \theta \cos \psi + \sin \theta \sin \psi \cos \alpha) \end{aligned} \quad (53.17)$$

と書ける [本稿次節で確認]. これを上式 (53.16) に代入すると、 p_x' の含む $\cos \alpha$ の項は φ に関する積分によって消えるので [本稿次節で補足],

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_c &= -c \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right) \times p_x 2\pi \int_0^\pi w(p, \theta) (1 - \cos \theta) \sin \theta d\theta \\ &= -c\tau^{-1} p_x \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right) : (53.19) \quad (\because \tau \text{ の式 (53.20)}) \end{aligned}$$

が得られる。

■ κ の式 (53.30) の導出 教科書を補足しつつ導出を行う。式 (33.12) の式 (33.14) への書き換え

$$\int_{-\infty}^{\infty} \left(-\frac{\partial f^0}{\partial x} \right) G(\mu + x) dx = G(\mu) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 G''(\mu) + \dots$$

自体は、任意の関数 $G(\varepsilon)$ に対して成立する。そこでこれを $G(\varepsilon) = \tau(\varepsilon)\varepsilon^\nu$ とおいて適用すると、式 (53.23) の各 L_{ij} を評価する際に必要な積分は

$$\begin{aligned} I_\nu &\equiv \int_0^\infty \tau(\varepsilon)\varepsilon^\nu \left(-\frac{\partial f^0}{\partial x} \right) d\varepsilon \\ &= \tau\mu^\nu \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{6} \frac{(kT)^2}{\mu^\nu} \cdot \frac{1}{\tau} \left(\frac{d^2}{d\varepsilon^2} \tau(\varepsilon)\varepsilon^\nu \right)_{\varepsilon=\mu} \right\}, \quad \left(\nu = \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2} \right) \quad (53.28) \\ \left(\frac{d^2}{d\varepsilon^2} \tau(\varepsilon)\varepsilon^\nu \right)_{\varepsilon=\mu} &= \nu(\nu-1)\tau\mu^{\nu-2} + 2\nu\tau'\mu^{\nu-1} + \tau''\mu^\nu \quad (\tau' \equiv \tau'(\mu), \tau'' \equiv \tau''(\mu)) \\ &\quad \text{[Leibniz の公式]} \end{aligned}$$

と表される。[その導き方より式 (53.28) における $\{\dots\}$ 内第 2 項 ($(kT)^2$ の項) は第 1 項に対する小さな補正であり、これを無視すると式 (53.27) までに行った $\sigma = L_{11}/T$ の粗い評価になる。]

L_{ij} の表式 (53.28) を用いて、「 $(kT/\mu)^2$ の項まで」(p.273, 下から 4,3 行) の近似で熱伝導率 (52.10):

$$\kappa = \frac{1}{T^2} \frac{L_{11}L_{22} - L_{12}L_{21}}{L_{11}}$$

を評価すると、式 (53.30) を得る [本稿次節で確認]。

§ 53 について

■衝突項 (53.8) について

$$f(\mathbf{p}')[1 - f(\mathbf{p})] - f(\mathbf{p})[1 - f(\mathbf{p}')] = f(\mathbf{p}') - f(\mathbf{p})$$

による。このように積 $f(\mathbf{p})f(\mathbf{p}')$ の項は相殺されるため、衝突項 (53.8) はあたかも衝突回数、希薄な電子気体に対する M-B 粒子系の表式

$$\begin{aligned} w(\mathbf{p}', \mathbf{p})f(\mathbf{p}) &\quad (\mathbf{p} \text{ から } \mathbf{p}' \text{ へ移る回数}) \\ w(\mathbf{p}, \mathbf{p}')f(\mathbf{p}') &\quad (\mathbf{p}' \text{ から } \mathbf{p} \text{ へ移る回数}) \end{aligned}$$

で与えられると考えた場合の結果に一致する。

■式 (53.13) 第 1 式について F-D 分布 f^0 に対して

$$\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} = -\frac{1}{kT} (f^0)^2$$

より

$$\frac{\partial f^0}{\partial T} = \frac{\varepsilon - \mu}{kT^2} (f^0)^2 = -\frac{\varepsilon - \mu}{T} \frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}, \quad \frac{\partial f^0}{\partial \mu} = \frac{1}{kT^2} (f^0)^2 = -\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}$$

である。よって式 (53.13) 第 1 式において

$$\begin{aligned} (\text{第 2 辺}) &= -\frac{\varepsilon - \mu}{T} \frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \frac{\partial T}{\partial x} - \frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \frac{\partial \mu}{\partial x} \\ &= \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}\right) T \left(\frac{\varepsilon}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x} - \frac{\mu}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{1}{T} \frac{\partial \mu}{\partial x}\right) \\ &= (\text{最右辺}) \end{aligned}$$

となるので、第 2 の等号が確かめられる。

ここに現れた比 $\frac{\partial T/\partial x}{T}$ の逆数の大きさ

$$\frac{T}{|\partial T/\partial x|}$$

は、温度が (自分自身程度の) 目立った変化をする空間距離の目安であり、仮定よりこれは長い。

■「まずあらわれるのは f' である」(p.270, l.13,14) について すると我々の考えている Boltzmann 方程式の第 1 近似は、

$$\frac{p_x}{m} \frac{\partial f^0}{\partial x} + (-e)\mathcal{E} \frac{\partial f^0}{\partial p_x} = \left(\frac{\partial f'}{\partial t}\right)_c$$

であることになる。このように左辺は f^0 で表されているのに対し、右辺は f' で評価されているため、一見するとこれでは摂動の次数がそろっていないという疑念が生じる。しかしながら仮定より、左辺の各項の計算結果 (53.13) における温度や化学ポテンシャルの空間変化率 $\partial T/\partial x, \partial \mu/\partial x$ を 1 次の微小量と考えれば、これで良い。

■式 (53.16) について エネルギー保存則 $p' = p$ より、因子

$$\left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}\right) = -\frac{1}{kT}(f^0)^2$$

は $f'(\mathbf{p})$ と $f'(\mathbf{p}')$ のいずれに対しても大きさ p の関数であって、 \mathbf{p}' の向きに関する積分の外に出せることに注意する。

■ p_x' の極座標表示 (53.17) の確認 $+x$ 向きの単位ベクトル \mathbf{e}_x に対して

$$\begin{aligned} p_x' &= \mathbf{p}' \cdot \mathbf{e}_x \\ &= p \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \varphi \\ \sin \theta \sin \varphi \\ \cos \theta \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \sin \psi \cos(\varphi + \alpha) \\ \sin \psi \sin(\varphi + \alpha) \\ \cos \psi \end{pmatrix} \end{aligned}$$

である (エネルギー保存則 $|\mathbf{p}'| = p$ に注意)。ここで $\varphi = 0$ となるように方位角の始線の向き \mathbf{e}_1 を選び直しても、内積の値は変わらないから、

$$p_x' = p \begin{pmatrix} \sin \theta \\ 0 \\ \cos \theta \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \sin \psi \cos \alpha \\ \sin \psi \sin \alpha \\ \cos \psi \end{pmatrix} = p(\cos \theta \cos \psi + \sin \theta \sin \psi \cos \alpha) : (53.17)$$

を得る。

■「 φ について積分するならば p_x' の含む $\cos \alpha$ の項は消える」(p.271, l.2) について x 軸方向の方位角 $\varphi + \alpha \equiv \varphi_0$ は定数なので、

$$\int_0^{2\pi} \cos \alpha d\varphi = \int_0^{2\pi} \cos(\varphi_0 - \varphi) d\varphi = 0.$$

■「ここで τ は緩和時間である」(p.271, 1.8) について 衝突項を

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c = -\frac{1}{\tau}(f - f^0) = -\frac{1}{\tau}f'$$

とおくと, これは f の緩和時間 τ での平衡分布 f^0 への指数関数的緩和を記述する. このとき式 (53.15) とより, 式 (53.19):

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c = -c\tau^{-1}p_x \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}\right)$$

が再現される. ここから f' の形 (53.15) を仮定することは“指数緩和型”の衝突項を考えることに対応していることが分かり, 式 (53.19) における τ を緩和時間と呼ぶことが動機付けられる.

■ σ の式 (53.27) の導出について 途中計算を具体的に書くと

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{16\pi}{3} \frac{\sqrt{2me^2}}{h^3} \tau(\mu) \mu^{3/2} \underbrace{\int_0^\infty \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}\right) d\varepsilon}_{-[f^0]_0^\infty=1} \\ &= \frac{16\pi}{3} \frac{\sqrt{2me^2}}{h^3} \tau(\mu) \times \frac{h^3}{(2m)^{3/2}} \frac{3}{8\pi} \frac{N}{V} \\ &= \frac{N}{V} \cdot \frac{e^2 \tau(\mu)}{m} : (53.27). \end{aligned}$$

■ κ の式 (53.30) の導出について $C \equiv \frac{16\pi}{3} \frac{\sqrt{2m}}{h^3}$ とおくと, 式 (53.28) で定義した I_ν を用いて

$$L_{11} = Ce^2 T I_{3/2}, \quad L_{21} = L_{12} = -CeT I_{5/2}, \quad L_{22} = CT I_{7/2} \quad (130)$$

である. これを式 (52.10):

$$\kappa = \frac{1}{T^2} \frac{L_{11}L_{22} - L_{12}L_{21}}{L_{11}}$$

に代入すると,

$$\kappa = \frac{C}{T} \frac{I_{3/2}I_{7/2} - I_{5/2}^2}{I_{3/2}} \quad (131)$$

となる. ここで式 (53.28):

$$I_\nu = \tau \mu^\nu \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \left(\nu(\nu-1) \frac{1}{\mu^2} + 2\nu \frac{\tau'}{\tau} \frac{1}{\mu} + \frac{\tau''}{\tau} \right) \right\}$$

における温度依存性を担った小さな補正項に関して, あるいは同じことだが, $(kT)^2$ に関して 1 次近似を行う. すると式 (131) の分子について

$$\begin{aligned} I_{3/2}I_{7/2} &\simeq \tau^2 \mu^5 \left[1 + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \left\{ \left(\frac{3}{2} \cdot \frac{1}{2} + \frac{7}{2} \cdot \frac{5}{2} \right) \frac{1}{\mu^2} + 2 \left(\frac{3}{2} + \frac{7}{2} \right) \frac{\tau'}{\tau} \frac{1}{\mu} + 2 \frac{\tau''}{\tau} \right\} \right], \\ I_{5/2}^2 &\simeq \tau^2 \mu^5 \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \left(\frac{5}{2} \cdot \frac{3}{2} \cdot 2 \frac{1}{\mu^2} + 2 \cdot \frac{5}{2} \cdot 2 \frac{\tau'}{\tau} \frac{1}{\mu} + 2 \frac{\tau''}{\tau} \right) \right\}, \\ \therefore I_{3/2}I_{7/2} - I_{5/2}^2 &\simeq \tau^2 \mu^3 \frac{\pi^2}{3} (kT)^2 \end{aligned}$$

と計算できる。これは既に $(kT)^2$ に関して 1 次の量なので、式 (131) の分母では $I_{3/2} \simeq \tau\mu^{3/2}$ とすれば十分である。以上を式 (131) に代入すると

$$\kappa = \frac{C}{T} \tau \mu^{3/2} \frac{\pi^2}{3} (kT)^2$$

を得る。ここに $C \equiv \frac{16\pi}{3} \frac{\sqrt{2m}}{h^3}$ を入れ、再び μ を式 (33.4):

$$\mu_0 = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3}{8\pi} \frac{N}{V} \right)^{2/3}$$

で代用すると、

$$\kappa = \frac{\pi^2}{3} k^2 T \frac{N}{V} \frac{\tau}{m} : (53.30)$$

が得られる。

■式 (53.32) の導出 L_{21}, L_{11} の式 (130) の比をとり、再び $(kT)^2$ に関して 1 次近似を行うと

$$\begin{aligned} \frac{L_{21}}{L_{11}} &= -\frac{1}{e} \frac{I_{5/2}}{I_{3/2}} \\ &= -\frac{\mu}{e} \left[1 + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \left\{ \left(\frac{5}{2} \cdot \frac{3}{2} - \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{2} \right) \frac{1}{\mu^2} + 2 \left(\frac{5}{2} - \frac{3}{2} \right) \frac{\tau'}{\tau} \frac{1}{\mu} + (1-1) \frac{\tau''}{\tau} \right\} \right] \\ &= -\frac{\mu}{e} \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 \left(3 + 2\mu \frac{\tau'}{\tau} \right) \right\} : (53.32) \end{aligned}$$

となる。

■式 (53.34) の導出について $\tau(\varepsilon) = a\varepsilon^{-1/2}$ とおくと

$$\tau = a\mu^{-1/2}, \quad \tau' = -\frac{a}{2} \varepsilon^{-3/2} \Big|_{\varepsilon=\mu} = -\frac{a}{2} \mu^{-3/2}, \quad \therefore \frac{\tau'}{\tau} = -\frac{1}{2\mu}.$$

§ 54. Onsager の相反定理

[エネルギー幅 δE 内の状態数 W を持つマイクロ・カノニカル集合に対して、Boltzmann の関係式 $S = k \ln W$ が成り立つことを思い出すと、] ミクロ・カノニカル集合上の平均 $\langle \dots \rangle$ を計算するには、ゆらぎ $\alpha = \{\alpha_i\} (i = 1, \dots, n)$ の出現確率の分布

$$w(\alpha) = \frac{e^{\Delta S/k}}{\int e^{\Delta S/k} d^n \alpha} \quad (54.3)$$

を用いれば良い [本稿次節で補足]. ここで時間的な相関関数 $\langle \alpha_i(t) \alpha_j(t') \rangle$ を定義する. すると粒子の衝突時間よりは長い微小時間 τ をとると、相関関数は

$$\langle \alpha_i(t+\tau) \alpha_j(t) \rangle = \langle \alpha_i(t-\tau) \alpha_j(t) \rangle = \langle \alpha_i(t) \alpha_j(t+\tau) \rangle \quad (132)$$

を満たす. 実際、微視状態 A の時間 τ 後の状態を B と呼ぶと、

- 時間 τ における遷移 $A \rightarrow B$ と $B \rightarrow A$ の確率は等しいこと (微視的な可逆性 (§ 30))
- ミクロ・カノニカル集合の状態 A, B は等確率で現れること [等重率の原理]

から第1の等号を説明できる [第2の等号は単に時間並進 $t - \tau \rightarrow t$ を施しただけである]. これを用いると, Onsager の相反関係 (51.34):

$$L_{ij} = L_{ji}$$

が示される (証明は下記).

Onsager の相反定理の基礎となる微視的な可逆性は, 力学的な可逆性に基づいている. ところで電磁場中と相互作用する粒子の系を考えると, 運動方程式 $\dot{\mathbf{p}} = e(\mathbf{E} + \frac{\mathbf{v}}{c} \times \mathbf{H})$ は

$$\text{時刻 } t \rightarrow -t, \quad \text{電場 } \mathbf{E} \rightarrow \mathbf{E}, \quad \text{磁場 } \mathbf{H} \rightarrow -\mathbf{H}$$

の置き換えに対して不変である [11, p.55]. よって磁場 \mathcal{H} の下で Onsager の相反定理は一般に

$$L_{ji}(\mathcal{H}) = L_{ij}(-\mathcal{H})$$

の形に書ける.

§ 54, 式の導出など

■ Onsager の相反関係 (51.34) の証明 教科書の計算を補足しつつ導出を行う. 式 (51.33):

$$\dot{\alpha}_i = \sum_r L_{ir} \frac{\partial \Delta S}{\partial \alpha_r}$$

の両辺に α_j を掛けて, ミクロ・カノニカル集合上で平均すると

$$\langle \dot{\alpha}_i \alpha_j \rangle = \sum_r L_{ir} \left\langle \alpha_j \frac{\partial \Delta S}{\partial \alpha_r} \right\rangle$$

となる. 右辺において

$$\begin{aligned} \left\langle \alpha_j \frac{\partial \Delta S}{\partial \alpha_r} \right\rangle &= \int \alpha_j \frac{\partial \Delta S}{\partial \alpha_r} w(\alpha) d^n \alpha \\ &= k \int \alpha_j \frac{\partial w(\alpha)}{\partial \alpha_r} d^n \alpha \\ &\quad \left(\because w(\alpha) = \text{const} \times e^{\Delta S/k} \Rightarrow \frac{\partial w(\alpha)}{\partial \alpha_r} = \frac{1}{k} \frac{\partial \Delta S}{\partial \alpha_r} \times \text{const} \times e^{\Delta S/k} = \frac{1}{k} \frac{\partial \Delta S}{\partial \alpha_r} w(\alpha) \right) \\ &= -k \int \frac{\partial \alpha_j}{\partial \alpha_r} w(\alpha) d^n \alpha \quad (\text{部分積分した}) \\ &\quad [\text{境界項において } w(\pm\infty) = 0 \text{ として良い (本稿次節を参照)}] \\ &= -k \delta_{jr} \quad \left(\because \text{規格化条件 } \int w(\alpha) d^n \alpha = 1 \right) \end{aligned}$$

となるので,

$$\langle \dot{\alpha}_i \alpha_j \rangle = -k L_{ij} \tag{54.6}$$

を得る. 他方, 左辺は微小時間 τ の1次までの近似で

$$\langle \dot{\alpha}_i \alpha_j \rangle = \frac{1}{\tau} \{ \langle \alpha_i(t+\tau) \alpha_j(t) \rangle - \langle \alpha_i(t) \alpha_j(t) \rangle \}$$

と差分化される. これを微視的な可逆性の帰結 (132): $\langle \alpha_i(t+\tau) \alpha_j(t) \rangle = \langle \alpha_j(t+\tau) \alpha_i(t) \rangle$ と組合せると

$$\langle \dot{\alpha}_i \alpha_j \rangle = \langle \dot{\alpha}_j \alpha_i \rangle$$

が見出される. ここに式 (54.6) を代入すると, Onsager の相反関係 $L_{ij} = L_{ji}$ が導かれる.

§ 54 について

■確率分布 (54.3) について ゆらぎ $\alpha = \{\alpha_i\}$ が範囲 $d^n\alpha$ に含まれるミクロな状態の数を $W = \omega d^n\alpha$ とすると, Boltzmann の関係 $S = k \ln W$ は $d^n\alpha$ のとり方に依らない値を持つので (§ 16), $S = k \ln \omega$ に置き換えて良い (§ 46, ただし真数が次元を持つことになる). すると

$$w(\alpha)d^n\alpha \propto \omega d^n\alpha = e^{S/k} d^n\alpha = e^{S(0)/k} e^{\Delta S/k} d^n\alpha \propto e^{\Delta S/k} d^n\alpha$$

であり, 規格化定数は

$$\int w(\alpha)d^n\alpha = 1$$

から定まる. 式 (54.3) の確率分布 $w(\alpha)$ は平衡値 $\alpha = 0$ において鋭いピークを持つと期待されるので, α_i の定義域を $-\infty$ から $+\infty$ に広げられると考えられる. このとき

$$\lim_{\alpha_i \rightarrow \pm\infty} w(\alpha) = 0.$$

§ 55. 平均変化, 変化のゆらぎ, 可逆性と非可逆性

序文 (p.276) より:

液体に懸濁したコロイド粒子の, 小さな領域内の数の時間変動の解析は非可逆過程の理解に役だつ (Smoluchowski, 1916).

遷移確率

小さな領域内に n 個の粒子を見出す確率は, Poisson 分布 (47.6):

$$w(n) = \frac{\nu^n e^{-\nu}}{n!}, \quad \nu \equiv \langle n \rangle \quad (55.1)$$

で与えられる. すると時間 τ の間に n 個の粒子のうち i 個が領域から出ていく確率は, 1 つの Brown 粒子が領域を去る確率を p として

$$A_i^{(n)} = \binom{n}{i} p^i (1-p)^{n-i} \equiv w_1(n|i) \quad (55.2)$$

と表される. さらに時間 τ に領域に i 個の Brown 粒子が流入する確率は, i 個の粒子の出入りに関する (平均としての) つり合いより

$$B_i = \sum_{n=i}^{\infty} A_i^{(n)} w(n) = \frac{e^{-\nu p} (\nu p)^i}{i!} \equiv w_2(i) \quad (55.3)$$

と求まる [本稿次節で補足, これは i に関する平均値 νp の Poisson 分布となっている]. 粒子の出入りは独立な事象なので, このとき初めに n 個の粒子を含んでいた領域中の粒子数が, 時間 τ 後に m に移る条件つき遷移確率は

$$W(n|m) = \sum_{m_1+m_2=m} w_1(n|m_1) w_2(m_2)$$

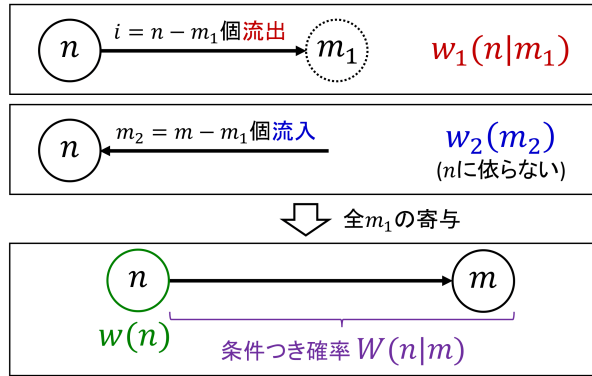


図 102 各種確率の定義

と書ける [図 102 参照]. これは確かに確率の規格化条件

$$\sum_m W(n|m) = 1 \quad (55.5)$$

を満たしている [本稿次節で確認].

粒子数の平均変化, 変化のゆらぎ

粒子数が n のとき, 時間 τ 後の平均粒子数と, 粒子数変化 $\Delta m = m - n$ の 2 乗平均

$$\langle m \rangle^{(n)} = \sum_m m W(n|m), \quad \langle (\Delta m)^2 \rangle^{(n)} = \sum_m (\Delta m)^2 W(n|m)$$

をそれぞれ計算すると,

$$\left[\langle \Delta m \rangle^{(n)} \equiv \right] \langle m \rangle^{(n)} - n = -(n - \nu)p, \quad (55.7)$$

$$\langle (\Delta m)^2 \rangle^{(n)} = [(n - \nu)^2 - n]p^2 + (n + \nu)p \quad (55.8)$$

となる [導出は本稿次節]. さらに式 (55.8) を初めの粒子数 n について平均すると,

$$\langle (\Delta m)^2 \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} w(n) \langle (\Delta m)^2 \rangle^{(n)} = 2\nu p \quad (55.9)$$

を得る [導出は本稿次節].

- 「(55.7) は実証されている. (必要な p は (55.9) から評価される.)」 (p.278, 1.11,12)
- 式 (55.7) は平均粒子数変化 $\langle \Delta m \rangle^{(n)}$ が, 粒子数 n の平均値からのズレ $(n - \nu)$ と逆符号であり, 粒子数を平均値に戻す向きに起こることを意味している (拡散).
- 粒子数の平均値からのズレが $|n - \nu| \gg 1$ のとき, 粒子数変化 Δm のゆらぎの比率 (相対誤差) は

$$\frac{\sqrt{\langle (\Delta(\Delta m))^2 \rangle^{(n)}}}{\langle \Delta m \rangle^{(n)}} \sim \frac{1}{\sqrt{|n - \nu|}} \quad (133)$$

にすぎないので [導出は本稿次節], 実際の粒子数変化はほぼ確実にその平均値 (55.7) で与えられることになる.

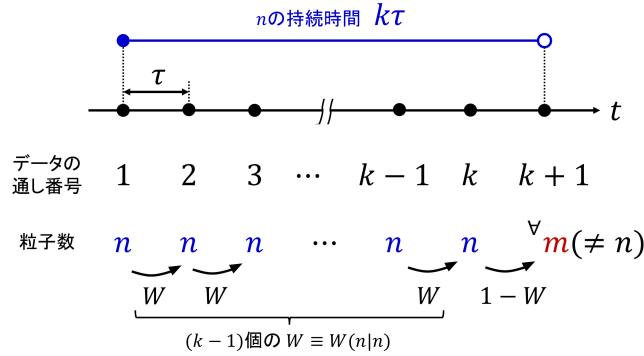


図 103 粒子数 n の持続時間

持続時間と再帰時間

時間間隔 τ おきに一定領域内の粒子数を観測すると、粒子数の時系列データが数列として得られる (教科書 § 55 序文). ここで特定の粒子数 n を考え、数列のうち

- n が k 個続く部分の個数を N_k
- n でない数が k 個続く部分の個数を M_k

とおく [例えば n が 5 個続く部分の一部をとり出し、 n が 3 個続く部分に数え入れることはしない]. このとき

- n が現れる回数は $\sum k N_k$
- n 以外の数が現れる回数は $\sum k M_k$
- 数字の総数は $\sum k (N_k + M_k)$

なので、数字 n が現れる確率 (55.1) は [実験的には]

$$w(n) = \frac{\sum k N_k}{\sum k (N_k + M_k)} \quad (55.10)$$

と表される.

数字 n が k 個続くときの数字 n の持続時間は $k\tau$ である [図 103 参照, 植木算的に $(k-1)\tau$ と誤解しないよう注意]. また n 以外の数が現れ続ける時間は, [その時間の直前・直後の粒子数が n だから] 数 n が消えてから帰ってくるまでの再帰時間に他ならない. すると n の持続時間と再帰時間の平均はそれぞれ [実験的には]

$$T_n = \tau \frac{\sum k N_k}{\sum N_k}, \quad \Theta_n = \tau \frac{\sum k M_k}{\sum M_k} \quad (55.11)$$

と表される.

他方, 平均の持続時間は [理論的には]

$$T_n = \tau \sum_{k=1}^{\infty} k W(n|n)^{k-1} [1 - W(n|n)] \quad [\text{図 103}]$$

$$= \frac{\tau}{1 - W(n|n)} \quad (55.12)$$

とも表される [第 2 の等号を本稿次節で補足].

ここで十分長い時間観測を行えば,

- 数字 n が出てくる [n の続く部分の先頭に出会う] 回数
[従って n の続く部分の総数] $\sum N_k$
- 数字 n が消えゆく [n 以外の数が続く部分の先頭に出会う] 回数
[従って n 以外の数が続く部分の総数] $\sum M_k$

は等しい. この条件の下で, 式 (55.10)–(55.12) より再帰時間の平均は

$$\Theta_n = \frac{\tau}{1 - W(n|n)} \cdot \frac{1 - w(n)}{w(n)} \quad (55.13)$$

となる [導出は本稿次節].

可逆性と非可逆性

1. 力学系の可逆性 (§ 54) によって, エントロピーの増大する過程が起こるなら, その減少する過程も起こるはずである (**Loschmidt のパラドクス**).
2. 古典的な力学系は ‘与えられた初期状態に, 正確にはないが望みの精度で, たち返ってくる’ (**Poincaré の再帰定理**). この定理と熱力学の第二法則は両立しない (**Zermelo のパラドクス**).

粒子数の遷移確率 $W(n, m) = w(n)W(n|m)$ もまた可逆性 $W(m, n) = W(n, m)$ を持つから, 粒子数のゆらぎに対しても同様のパラドクスが成り立つ. Swedberg (1911) による粒子数の観測では 1 回も出なかった $n = 17$ では, 再帰時間 (55.13) は 50 万年となる*40.

一般に力学系の平衡状態から離れた状態は, 人間の歴史に比べて極めて長い再帰時間を持ち得る. よって局所的な人間の歴史の中では, 起こりそうにない状態へ向かう時間の向き (過去への向き) と, それとは逆向き (未来への向き) の区別 [非等方性] が生じる.

§ 55 について

■ B_i の式 (55.3) について 第 1 の等号

$$B_i = \sum_{i=n}^{\infty} A_i^{(n)} w(n)$$

は, 右辺が i 個の粒子の逃げる全確率 (領域内のもとの粒子数を問わない) を表しているのだから, i 個の粒子の出入りに関する (平均としての) つり合いとなっている. ここに $w(n)$ の式 (55.1), $A_i^{(n)}$ の式 (55.2) を代入す

*40 Swedberg (1911) は時間間隔 $\tau = 1/33\text{min}$ おきに粒子数を観測し, 518 項の数列を得た (教科書 § 55 序文). 再帰時間 Θ_n の評価には $\nu = 1.55, p = 0.726$ が用いられている. [再帰時間 (55.13) における出現確率 $w(n)$ は, 1 回も出なかった値 n に対しては式 (55.10) ではなく, 理論式 (55.1) から求めるほかなく, 実験的に決めるのはパラメーター ν, p となる. 同様に再帰時間 (55.13) における $W(n|n)$ には, ν, p の適当な値に対して式 (55.4) を用いれば良い.]

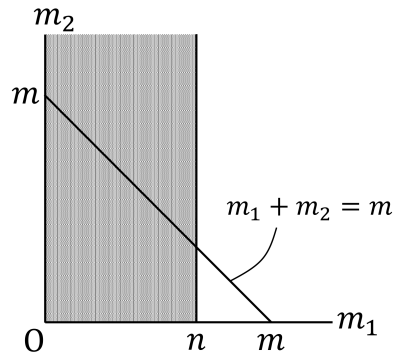


図 104 2重和 (134) の範囲

ると

$$\begin{aligned}
 \sum_{i=n}^{\infty} A_i^{(n)} w(n) &= \sum_{i=n}^{\infty} \frac{\nu^i}{i!(n-i)!} p^i (1-p)^{n-i} \times \frac{\nu^n e^{-\nu}}{\nu^n} \\
 &= \frac{(\nu p)^i e^{-\nu}}{i!} \underbrace{\sum_{n=0}^{\infty} \frac{\nu^n (1-p)^n}{n!}}_{e^{\nu(1-p)}} \quad (n-i \rightarrow n \text{ とした}) \\
 &= \frac{e^{-\nu p} (\nu p)^i}{i!} : (55.3)
 \end{aligned}$$

を得る.

■規格化条件 (55.5) の確認

$$\sum_{m=0}^{\infty} W(n|m) = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{m_1+m_2=m} w_1(n|m_1) w_2(m_2) \quad (134)$$

において,

$$w_1(n|m_1) \text{ の定義域 } m_1 = 1, \dots, n, \quad w_2(m_2) \text{ の定義域 } m_2 = 0, 1, \dots$$

なので, 上式 (134) 右辺の 2 重和は図 104 の影を付けた領域 (境界を含む) 上の格子点 (m_1, m_2) にわたる. よって式 (134) は

$$\begin{aligned}
 \sum_{m_1=0}^n w_1(n|m_1) \sum_{m_2=0}^{\infty} w_2(m_2) &= e^{-\nu p} \left\{ \sum_{m_1=0}^n \frac{n!}{m_1!(n-m_1)!} p^{m_1} (1-p)^{n-m_1} \right\} \left\{ \sum_{m_2=0}^{\infty} \frac{(\nu p)^{m_2}}{m_2!} \right\} \\
 &= e^{-\nu p} \cdot \{p + (1-p)\}^n \cdot e^{\nu p} \\
 &= 1
 \end{aligned}$$

と計算されるので, 規格化条件 (55.5) が満たされている.

■ $\langle \Delta m \rangle^{(n)}$ の式 (55.7) の導出 条件つき遷移確率

$$W(n|m) = \sum_{m_1+m_2=m} w_1(n|m_1) w_2(m_2)$$

において, 問題 XI.4 の結果より,

- 2 項分布

$$w_1(n|m_1) = \binom{n}{n-m_1} p^{n-m_1} (1-p)^{m_1}$$

に対して

$$\begin{cases} \text{平均} & \langle m_1 \rangle = n(1-p) \\ \text{2乗平均} & \langle m_1^2 \rangle = n(1-p)\{p + n(1-p)\} \\ \text{分散} & n(1-p)p \end{cases} \quad (135)$$

- Poisson 分布

$$w_2(m_2) = \frac{e^{-\nu p} (\nu p)^{m_2}}{m_2!}$$

に対して

$$\begin{cases} \text{平均} & \langle m_2 \rangle = \nu p \\ \text{2乗平均} & \langle m_2^2 \rangle = \nu p + (\nu p)^2 \\ \text{分散} & \nu p \end{cases} \quad (136)$$

である。よって規格化条件 (55.5) を確認したときと同様に 2 重和を処理すると (図 104),

$$\begin{aligned} \langle m \rangle^{(n)} &= \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{m_1+m_2=m} m W(n|m) \\ &= \sum_{m_1=0}^n \sum_{m_2=0}^{\infty} (m_1 + m_2) w_1(n|m_1) w_2(m_2) \\ &= \sum_{m_1=0}^n m_1 w_1(n|m_1) \sum_{m_2=0}^{\infty} w_2(m_2) + \sum_{m_1=0}^n w_1(n|m_1) \sum_{m_2=0}^{\infty} m_2 w_2(m_2) \\ &= \langle m_1 \rangle \cdot 1 + 1 \cdot \langle m_2 \rangle \\ &= n(1-p) + \nu p \quad (\because \text{式 (135), 式 (136)}) \end{aligned}$$

となるので, 式 (55.7): $\langle m \rangle^{(n)} - n = -(n - \nu)p$ を得る.

■ $\langle (\Delta m)^2 \rangle^{(n)}$ の式 (55.8) の導出 式 (55.7) の導出過程と同様に計算を進めると,

$$\begin{aligned} \langle (\Delta m)^2 \rangle^{(n)} &= \sum_{m=0}^{\infty} (m - n)^2 W(n|m) \\ &= \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{m_1+m_2=m} (m_1 + m_2 - n)^2 w_1(n|m_1) w_2(m_2) \\ &= \sum_{m_1=0}^n \sum_{m_2=0}^{\infty} \{(m_1^2 - 2nm_1) + (m_2^2 - 2nm_2) + 2m_1m_2 + n^2\} w_1(n|m_1) w_2(m_2) \\ &= \sum_{m_1=0}^n (m_1^2 - 2nm_1) w_1(n|m_1) \sum_{m_2=0}^{\infty} w_2(m_2) \\ &\quad + \sum_{m_1=0}^n w_1(n|m_1) \sum_{m_2=0}^{\infty} (m_2^2 - 2nm_2) w_2(m_2) \\ &\quad + 2 \sum_{m_1=0}^n m_1 w_1(n|m_1) \sum_{m_2=0}^{\infty} m_2 w_2(m_2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + n^2 \sum_{m_1=0}^n w_1(n|m_1) \sum_{m_2=0}^{\infty} w_2(m_2) \\
& = (\langle m_1^2 \rangle - 2n \langle m_1 \rangle) \cdot 1 \\
& \quad + 1 \cdot (\langle m_2^2 \rangle - 2n \langle m_2 \rangle) \\
& \quad + 2 \langle m_1 \rangle \langle m_2 \rangle \\
& \quad + n^2 \cdot 1 \cdot 1 \\
& = n(n-1)p^2 + \nu^2 p^2 - 2n\nu p^2 + np + \nu(1-2n)p + 2n\nu p - n^2 \\
& \quad + n^2 \quad (\because \text{式 (135), 式 (136)}) \\
& = [(n-\nu)^2 - n]p^2 + (n+\nu)p : (55.8)
\end{aligned}$$

を得る.

■ $\langle (\Delta m)^2 \rangle$ の式 (55.9) の導出 式 (55.8) を

$$\langle (\Delta m)^2 \rangle^{(n)} = p^2 n^2 + \{-(2\nu+1)p^2 + p\}n + (\nu^2 p^2 + \nu p)$$

と書いておいて、これを初めの粒子数 n について平均する. Poisson 分布 $w(n)$ による n の平均と 2 乗平均が

$$\sum_{n=0}^{\infty} n w(n) = \nu, \quad \sum_{n=0}^{\infty} n^2 w(n) = \nu + \nu^2$$

であることを用いると,

$$\begin{aligned}
\langle (\Delta m)^2 \rangle & = \sum_{n=0}^{\infty} w(n) \langle (\Delta m)^2 \rangle^{(n)} \\
& = p^2 \sum_{n=0}^{\infty} n^2 w(n) + \{-(2\nu+1)p^2 + p\} \sum_{n=0}^{\infty} n w(n) + (\nu^2 p^2 + \nu p) \sum_{n=0}^{\infty} w(n) \\
& = p^2(\nu + \nu^2) + \{-(2\nu+1)p^2 + p\}\nu + (\nu^2 p^2 + \nu p) \\
& = 2\nu p : (55.9)
\end{aligned}$$

を得る.

■ 粒子数変化 Δm のゆらぎの式 (133) の導出 式 (55.7), 式 (55.8) より, 粒子数変化 Δm の分散は

$$\langle (\Delta(\Delta m))^2 \rangle^{(n)} = \langle (\Delta m)^2 \rangle^{(n)} - \langle \Delta m \rangle^{(n)2} = -np^2 + (n+\nu)p.$$

ゆらぎの比率 (相対誤差) は

$$\frac{\sqrt{\langle (\Delta(\Delta m))^2 \rangle^{(n)}}}{\langle \Delta m \rangle^{(n)}} = \frac{\sqrt{-np^2 + (n+\nu)p}}{-(n-\nu)p}.$$

これは $|n-\nu| (\gg \nu) \gg 1$ とすると, $1/\sqrt{|n-\nu|}$ の程度となる.

■平均の持続時間 (55.12) の第 2 の等号について $W \equiv W(n|n)$ と略記すると,

$$(1 - W) \sum_{k=1}^{\infty} kW^{k-1} = \sum_{k=1}^{\infty} kW^{k-1} - \sum_{k=1}^{\infty} kW^k = (1 + 2W + 3W^2 + 4W^3 + \dots) - (W + 2W^2 + 3W^3 + \dots)$$

$$= 1 + W + W^2 + W^3 + \dots = \frac{1}{1 - W}, \quad \therefore \sum_{k=1}^{\infty} kW^{k-1} = \frac{1}{(1 - W)^2}$$

となることによる。初等的な和の計算である。

■平均の再帰時間 (55.13) の導出 式 (55.11) の 2 式の比をとり, $\sum N_k = \sum M_k$ を考慮すると

$$\frac{\Theta_n}{T_n} = \frac{\sum kM_k}{\sum kN_k}.$$

他方, $w(n)$ の式 (55.10) より

$$\frac{1 - w(n)}{w(n)} = \frac{\sum kM_k}{\sum kN_k}$$

なので, 2 式を等置して

$$\Theta_n = T_n \frac{1 - w(n)}{w(n)}.$$

最後に右辺に T_n の式 (55.12) を代入すれば, 式 (55.13) が得られる。

問題

XII.2 式 (52.7) [一般に 2 変数の系] で $L_{11} > 0, L_{22} > 0, L_{11}L_{22} - L_{12}L_{21} > 0$ の証明

相反関係 $L_{21} = L_{12}$ の下で, 2 変数の系に対して式 (51.35) は

$$\dot{S} = L_{11}X_1^2 + 2L_{12}X_1X_2 + L_{22}X_2^2 > 0$$

となる。第 2 辺を X_1 に関する 2 次式と見ると, 不等式が成り立つ条件は

$$\begin{array}{ll} X_1^2 \text{の係数} & L_{11} > 0, \\ \text{判別式/4} & (L_{12})^2 - L_{11}L_{22} < 0 \end{array}$$

である。これは $L_{22} > 0$ を含意している。

XII.6 拡散・ランダムウォークとブラウン運動

(1),(2),(3) § 9 のノート参照。

(4) 本稿の付録 D を参照。

付録 A 音速の公式

§ 6 で引用されている音速の公式の導出についてまとめておく。

音波に対する直観 よく知られているように、音は空気の密度変化が波として伝播する現象である。これに対する直観的なイメージから初めて、流体力学において音波の存在がどのように説明されるかを概観しよう。

まず空気の塊に注目し、その体積が増大したとする。空気の塊の持つ質量は変化しないため、このとき空気の質量密度は薄まる。通常、質量密度の低下は圧力の低下を意味するので、空気の塊は周囲に比べて相対的に低い圧力を持つことになる。以上より空気は膨らむと、周りの空気からそれを押し戻すような“復元力”を受けることが分かる：

膨張 → (質量) 密度減少 → (周囲より) 圧力低下 → 収縮。

同様に収縮した空気には元の大きさに戻ろうとする力が働くことが結論される。するとこのような復元力により、各位置にある空気の塊がその場で膨張と収縮を繰り返している状態が考えられる。ここである空気の塊が膨張して低密度の状態にあるときには、隣接する空気の塊は収縮して高密度の状態にあるだろう。次の瞬間には注目している空気の塊は収縮して高密度の状態になり、隣接する空気は膨張して低密度の状態となる。この結果、密度が一定の位置 (例えば空気が低密度状態にある位置) は空間を移動していく。これが音波を成す。

以上の議論で本質的なことは

- 空気の塊の持つ質量が変化しないこと
- (質量) 密度の増大に伴って圧力も増大すること
- 周りの空気からの“復元力”が空気の塊の運動 (膨張・収縮) をもたらすこと

の3点にまとめられる。実際、以上の直観的な議論を反映して、

- 質量保存則
- 圧力と (質量) 密度の熱力学的関係^{*41}
- 流体の運動方程式

を用いると、空気の微小な密度変化に対してそれが波動方程式を満たすことを次に示す。ここから音波に対応する波動解が得られる。

音波の解析的な表現 [27, § 64] 流体の (質量) 密度 ρ 、速度 \mathbf{u} 、圧力 p の、静止流体における値 $\rho_0, 0, p_0$ からのズレ

$$\rho' \equiv \rho - \rho_0, \quad \mathbf{u}, \quad p' \equiv p - p_0$$

の1次までとると、質量保存則 (連続の式) は

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = \frac{\partial \rho'}{\partial t} + \nabla \cdot [(\rho_0 + \rho') \mathbf{u}] \\ &\simeq \frac{\partial \rho'}{\partial t} + \rho_0 \nabla \cdot \mathbf{u} \end{aligned} \quad (137)$$

^{*41} 考えている空気の素早い振動の間に行われる、周りの空気との熱のやりとりを無視し、断熱変化を仮定する。熱力学的に独立な2変数を (質量) 密度 ρ と流体の単位質量の持つエントロピー s にとって圧力を $p = p(\rho, s)$ と表すと、このとき圧力は密度だけの関数 $p = p(\rho, s = \text{const})$ になる。

となる。次に運動方程式 (Euler 方程式) について、単位質量を持つ流体粒子の加速度

$$\frac{D\mathbf{u}}{Dt} = \frac{\partial\mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla)\mathbf{u} \simeq \frac{\partial\mathbf{u}}{\partial t}$$

を、粒子に働く圧力

$$-\frac{1}{\rho}\nabla p = -\frac{1}{\rho_0 + \rho'}\nabla p' \simeq -\frac{1}{\rho_0}\nabla p' = -\frac{1}{\rho_0}\nabla p = -\frac{1}{\rho_0}\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_0 \nabla \rho'$$

と等置して

$$\frac{\partial\mathbf{u}}{\partial t} = -\frac{1}{\rho_0}\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_0 \nabla \rho' \quad (138)$$

を得る。ただし $\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_0$ は断熱変化に対する変化率 $\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_s$ の静止流体における値だから定数であることに注意し、質量保存則 (137) と運動方程式 (138) を合わせると、密度変化 ρ' に対する波動方程式

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial t^2}\rho' &= \frac{\partial}{\partial t}(-\rho_0\nabla \cdot \mathbf{u}) \quad (\because \text{式 (137)}) \\ &= -\rho_0\nabla \cdot \left(\frac{\partial\mathbf{u}}{\partial t}\right) \\ &= \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_0 \nabla^2 \rho' \quad (\because \text{式 (138)}) \end{aligned}$$

が導かれる。よって音速は

$$c = \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_0}$$

で与えられる。これが§ 6 で引用されている音速の式である。

断熱変化では

$$p' = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_s \rho'$$

であり、また (渦無し場を仮定して) $\mathbf{u} = \nabla\phi$ によって速度ポテンシャル ϕ を導入すると、Euler 方程式

$$\frac{\partial\mathbf{u}}{\partial t} = -\frac{1}{\rho}\nabla p, \quad \therefore \nabla \frac{\partial\phi}{\partial t} = -\frac{1}{\rho_0}\nabla p'$$

(再び 2 次の微小量を見捨てた) より

$$p' = -\rho_0 \frac{\partial\phi}{\partial t} \quad (139)$$

とできるので、 ρ' だけでなく p', ϕ (したがって \mathbf{u}) も同じく波動方程式を満たすことが分かる。そこで

$$\mathbf{u}, p' \sim e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}} t)}, \quad \omega_{\mathbf{k}} = c|\mathbf{k}|$$

とおき、これを式 (138): $\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{u} \propto \nabla p'$ に代入すると $\mathbf{u} \propto \mathbf{k}$ となるから、音波は縦波である。

1 次元の場合 文献 [1, pp.298-302] では、あらかじめ x 方向の 1 次元の縦波を想定して音波の波動方程式を導いている (図 105 参照)。その際、波のない状態において位置 $x = a$ にいた流体要素の座標を $x = x(a, t)$ と書き、その時間変化を調べる方法をとる。これは流体力学における Lagrange の方法であり、Euler 的な見方を採用した以上の計算よりも冒頭の直観的な議論をより忠実に表現している。

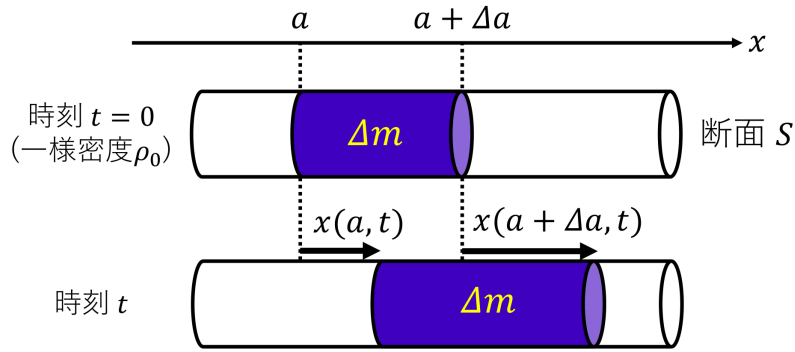


図 105 1 次元的な管の中の音波

今の場合には質量保存則は次のように表される．すなわち空気に固定した領域内の質量 Δm が不変であることから，気柱の質量密度の式

$$\rho = \rho_0 \left(1 - \frac{\partial x}{\partial a} \right)$$

が得られる．これをこの領域の空気の塊に対する運動方程式

$$\Delta m \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = - \frac{dp}{d\rho} \frac{d\rho}{da} \Delta a S$$

と合わせると，波動方程式

$$\frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = \frac{dp}{d\rho} \frac{\partial^2 x}{\partial a^2}$$

が導かれる．圧力 p が質量密度 ρ だけの関数 $p(\rho(x))$ となっているのは，断熱変化を考えているためである．

質量密度の式の説明 図 105 において時刻 t における気柱の長さは

$$\Delta x = \Delta a + x(a + \Delta a, t) - x(a, t) \simeq \Delta a \left(1 + \frac{\partial x}{\partial a} \right)$$

なので，質量密度は

$$\rho = \frac{\Delta m}{S \Delta x} \simeq \rho_0 \left(1 - \frac{\partial x}{\partial a} \right), \quad \rho_0 \equiv \frac{\Delta m}{S \Delta a}$$

となる．

運動方程式の説明 図 105 において時刻 t における気柱に働く力の x 成分は

$$p(\rho(a, t))S - p(\rho(a + \Delta a, t))S \simeq - \frac{dp}{da} \Delta a S = - \frac{dp}{d\rho} \frac{d\rho}{da} \Delta a S$$

である．

付録 B Gauss 分布

Gauss 分布とその周辺について数学的な予備知識をまとめておく。教科書での Gauss 分布の初出は§ 7 である。

B.1 Gauss 分布の概形

Gauss 分布 $f(x) = Ae^{-Bx^2}$ (ただし $A, B > 0$) は正規分布とも呼ばれ、図 106 参照) のような釣り鐘型のグラフで表される。

$$\text{規格化条件 } \int_{-\infty}^{\infty} f(x)dx = 1, \quad \text{標準偏差 } \int_{-\infty}^{\infty} x^2 f(x)dx = \sigma$$

を満たすように係数 A, B を定めると

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right)$$

となる (計算に必用な積分公式は付録 B.2 参照)。

分布の拡がりの程度は標準偏差 σ によって表され、 $\sigma \rightarrow 0$ の極限で $f(x)$ はデルタ関数 $\delta(x)$ になる。

B.2 Gauss 積分とその周辺

Gauss 分布の積分

$$I \equiv \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad (\alpha > 0) \quad (140)$$

を Gauss 積分と呼ぶ。

Gauss 積分の公式 (140) の証明 I を直接計算するよりも、まず I^2 の値を求めることを考えるのが有益である。すると平面極座標 (r, ϕ) への変数変換により

$$I^2 = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha(x^2+y^2)} dx dy = \int_0^{\infty} e^{-\alpha r^2} 2\pi r dr = \frac{\pi}{\alpha}, \quad \therefore I = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} : (140)$$

を得る。

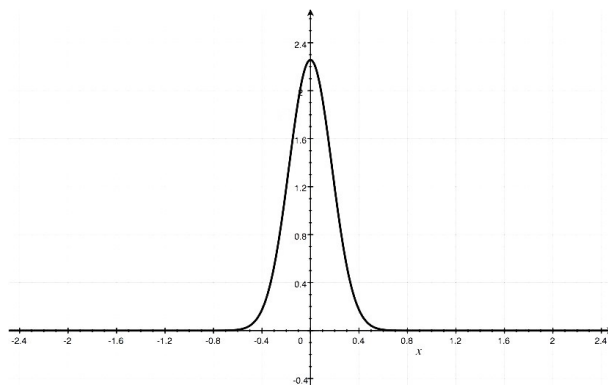


図 106 Gauss 分布のグラフ ($\sigma = 1/4\sqrt{2}$)

B.2.1 Gauss 積分に類似の積分

次に Gauss 積分に類似の積分をいくつか挙げる.

1. $\alpha > 0$ に対して

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^n e^{-\alpha x^2} dx.$$

n が奇数のときには $x^2 = X$ と変数変換すれば計算を進めることができる. 一方, n が偶数のときには

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = -\frac{d}{d\alpha} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = -\frac{d}{d\alpha} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \alpha^{-3/2}$$

のように Gauss 積分の公式を利用して, 逐次的に $n = 2, 4, 6, \dots$ に対する結果を得ることができる.

2. $\alpha > 0, \beta$: 実数 に対して

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha(x+i\beta)^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}.$$

この公式は図 107 の閉曲線に沿う $e^{-i\alpha z^2}$ の周回積分を考えて, これを Gauss 積分に関係付けることにより証明される [3, p.75]:

$$0 = \oint e^{-i\alpha z^2} dz = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx - \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha(x-i\beta)^2} dx.$$

やや細かいが,

「右端と左端の経路 $[z = \pm R + iy]$ に沿う積分が 0 になる」ことは次のように確かめられる.

$$\left| \int_0^\beta e^{-\alpha(\pm R+iy)^2} (idy) \right| \leq \int_0^\beta |e^{-\alpha(\pm R+iy)^2}| dy = \int_0^\beta e^{\alpha(y^2-R^2)} dy \leq \beta e^{\alpha(\beta^2-R^2)} \rightarrow 0 \quad (R \rightarrow \infty).$$

3. $\alpha > 0$ に対して

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{\pm i\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\mp i\alpha}}$$

は Fresnel 積分と呼ばれる.

この公式は複号 \pm に応じた図 108 の経路 C_\pm に沿う $e^{\pm i\alpha z^2}$ の周回積分を考えて, これを Gauss 積分に関係付けることにより証明される (Cauchy の積分定理).

$$\begin{aligned} 0 &= \oint_{C_\pm} e^{\pm i\alpha z^2} dz = \int_0^\infty e^{\pm i\alpha x^2} dx - e^{\pm i\pi/4} \int_0^\infty e^{-\alpha r^2} dr, \\ \therefore \int_0^\infty e^{\pm i\alpha x^2} dx &= \frac{1}{2} \sqrt{\pm i} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\mp i\alpha}}, \\ \therefore \int_{-\infty}^\infty e^{\pm i\alpha x^2} dx &= \sqrt{\frac{\pi}{\mp i\alpha}}. \end{aligned}$$

■ Fresnel 積分の図形的解釈 Fresnel 積分

$$f(x) \equiv \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^x e^{it^2} dt$$

に対する定性的な考察から, その概形をある程度把握することができる. 以下に述べる方法の着想は Feynman による [1, pp.53-55].

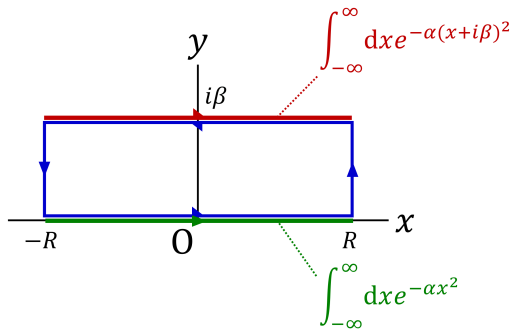


図 107 実軸と β 隔たる平行線を通る閉じた積分路

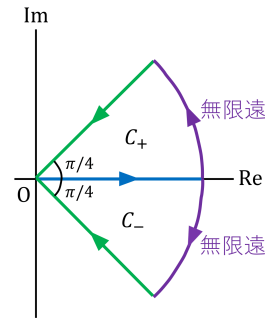


図 108 Fresnel 積分の公式を証明するための積分路 C_{\pm}

Fresnel 積分 $f(x)$ は積分の上限 x の関数であり、 x の各値に対して $f(x)$ の値を複素平面上にプロットすると、1つの曲線が描かれる。この曲線の形を調べることから始めよう。 $f(0) = 0$ なので $f(x)$ の定義式は、点 $f(x)$ の原点からの変位が複素数 $e^{it^2} dt$ (の $\sqrt{2/\pi}$ 倍) に対応する無限小ベクトルの和として与えられることを意味している。無限小ベクトルは長さが dt で実軸との成す角が η^2 であることに注意すると、大まかには図 109 のような曲線が描かれると想像される ($f(-x) = -f(x)$ より曲線は原点对称となることにも注意する)。これは Cornu のらせんと呼ばれるものである。渦巻の中心に対応する点の座標は

$$f(\pm\infty) = \pm \frac{1}{2}(1 + i)$$

によって与えられる。以上より Fresnel 積分

$$C(x) \equiv \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^x \cos(t^2) dt, \quad S(x) \equiv \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^x \sin(t^2) dt$$

の値は w が $-\infty$ から 0 まで増大する間に単調に増大していく。そして x が 0 から ∞ まで増大する間に振動し、その振幅は減少していくことが図 109 から読み取れる。

B.2.2 Gauss 積分等の次元解析

以上で見た Gauss 積分とそれに類似の積分

$$I \equiv \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}, \quad J \equiv \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \alpha^{-3/2}$$

に対する“次元解析”を行おう。例えば x に長さの次元を与えると、指数関数 $e^{-\alpha x^2}$ の引数が無次元量でなければならないことから

$$[\alpha] = [x]^{-2}$$

が結論され、

$$[I] = [x] = [\alpha]^{-1/2}, \quad [J] = [x]^3 = [\alpha]^{-3/2}$$

を得る。よって

$$I \propto \alpha^{-1/2}, \quad J \propto \alpha^{-3/2}$$

であることが期待される (比例係数は無次元)。

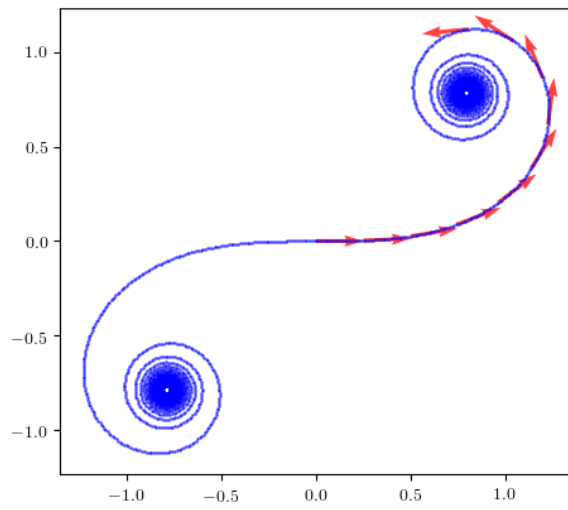


図 109 Cornu のらせん

付録 C ドリフト速度の係数 1/2 について

§ 9 ではある位置を通過する原子の直前の衝突位置が、平均自由行程 l だけ隔たった場所であり、 $l/2$ ではないことが定性的に説明されている。我々は問題 II.5 にて、このことを直接の計算で確かめた。ここでは関連して、金属中の電子や媒質中のイオンのドリフト速度に関する注意点を述べる。

電子 (電荷 $-e$, 質量 m) の平均速度が電場 \mathbf{E} に比例すること (Ohm の法則) は、一見すると簡単には次のように説明できそうである。すなわち電子は電場から力を受けて加速度 $-e\mathbf{E}/m$ で速度を増し、また平均で時間 τ ごとに不純物などに衝突して運動エネルギーを完全に失うものとする、速度変化は図 110 のようになるので、平均の速度は

$$\bar{v} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{e\mathbf{E}}{m} \tau$$

となる。なるほど、確かにこの議論にはかなりの説得力があり、また実際に電子の平均速度が電場に比例するという結果は正しいのだけれど、実は右辺の係数 $1/2$ は余計である。これは理論の相当にいやらしい部分である。まずは上の議論に不備があることの定性的な理由を引用する [1, p.248]。

後の論法 [上記の論法] が間違いであるという理由は、かなり微妙で、つぎのように考えればよい：さきの議論では、すべての衝突の間隔が平均時間 τ に等しくなっているかのように考えた。しかし事實は、あるものは平均より短かく、あるものは平均より長い。この平均より短いものは起こる回数が多いが、押し流される速度 [今の場合、電子の平均速度] に対する寄与は少ない。実際に進む距離が短いからである。衝突の間の自由運動の時間の分布を適当に考慮すると、後の議論からえられる $\frac{1}{2}$ という係数はでてこなくなることがわかる。

次に導体中の電子の平均速度 \bar{v} と電場 \mathbf{E} の間の正しい比例係数を導く [28, 1.1 節]。

1 個の電子が無限小時間 dt のうちに衝突にあう確率を dt/τ と書く。また与えられた瞬間から

- 時間 t 先までに衝突しない確率を $P_+(t)$

「グラフより $\bar{v} = \frac{1}{2} \frac{eE}{m} \tau$ 」 とするのは **誤り**。
 実は係数 $\frac{1}{2}$ は余計である。

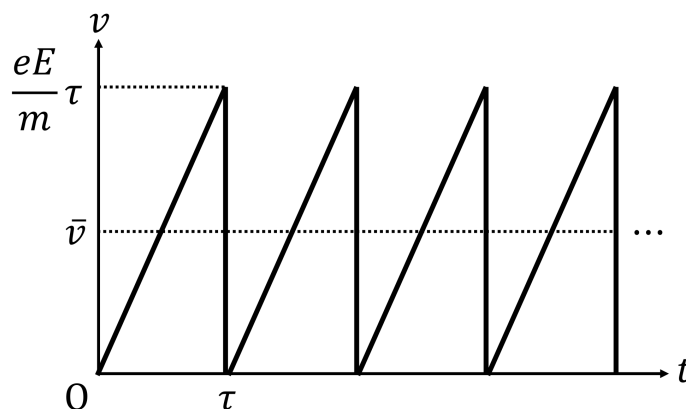


図 110 導体中の電子の速度変化

- 時間 t 前までに衝突しなかった確率を $P_-(t)$

とすると,

$$P_{\pm}(t+dt) = P(t) \left(1 - \frac{dt}{\tau}\right), \quad \therefore \frac{dP_{\pm}}{dt} = -\frac{1}{\tau}, \quad \therefore P_{\pm}(t) = P_{\pm}(0)e^{-t/\tau} = e^{-t/\tau}$$

となる. ここから上で定義した τ が, 連続した衝突の時間間隔の (時間) 平均であること

$$\int_0^{\infty} te^{-t/\tau} \frac{dt}{\tau} = \tau \quad (141)$$

が見出される. よって

$$\begin{aligned} (\text{任意にとった時刻の直前と直後の衝突間隔の平均}) &= 2\tau, \\ (\text{衝突が起きた瞬間から次の衝突までの時間の平均}) &= \tau \end{aligned} \quad (142)$$

となる. この結果は定性的には次のように解釈できる. すなわち任意に時刻を挿入するとき, 「間隔の大きい衝突ほど観測時刻がその間に挿入されやすくなるから, 衝突間隔が長い電子ほど取り上げられる確率が高くなり, 衝突時間の平均を求める際にそのような重みがかかってしまう」.

ところで電子の運動方程式は任意の時刻でその加速度を与えるものだから, 衝突間隔 τ は 2τ に修正しなければならない. こうして教科書 4-5 節における電子の平均速度は, 係数 $1/2$ が取り除かれて

$$\bar{v} = \frac{eE}{m}\tau$$

となる.

以下, 細かい補足を述べる.

■式 (141) の確認

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} e^{-t/\tau} dt &= \left[\frac{e^{-t/\tau}}{-1/\tau} \right]_0^{\infty} = \tau, \\ \therefore \int_0^{\infty} te^{-t/\tau} dt &= \left[t \frac{e^{-t/\tau}}{-1/\tau} \right]_0^{\infty} - \int_0^{\infty} \frac{e^{-t/\tau}}{-1/\tau} dt = \tau^2 \end{aligned}$$

による.

文献 [1, pp.242-245] でも同様に

$$(\text{任意の瞬間から次の, または直前の衝突までの時間の平均}) = \tau$$

を得ている.

■式 (141) について 式 (141) の結果は次のように再確認できる.

- 時刻 $t = 0$ での N 個の電子のうち

$\Delta N_1 = e^{-t_1/\tau} \frac{\Delta t_1}{\tau} N$ 個が $t_1 < t < t_1 + \Delta t_1$ (ただし $t_1 < 0$) に直前の衝突をし,

- このうち $\Delta N_2 = e^{-t_2/\tau} \frac{\Delta t_2}{\tau} N$ 個が $t_2 < t < t_2 + \Delta t_2$ (ただし $t_2 > 0$) に最初の衝突をする.

よって N 個の電子に関する衝突間隔 $t_2 - t_1 (\geq 0)$ のアンサンブル平均はやはり

$$\begin{aligned} \int_{t_1 < 0, t_2 > 0} \frac{dN_2}{N} (t_2 - t_1) &= \int_{-\infty}^0 \frac{dt_1}{\tau} e^{t_1/\tau} \int_0^{\infty} \frac{dt_2}{\tau} e^{-t_2/\tau} (t_2 - t_1) \\ &= \int_{-\infty}^0 \frac{dt_1}{\tau} e^{t_1/\tau} (\tau - t_1) \quad (\because \text{式 (141) の導出過程}) \\ &= \int_0^{\infty} \frac{dt_1'}{\tau} (\tau + t_1') e^{-t_1'/\tau} \\ &= 2\tau \quad (\because \text{式 (141) の導出過程}) \end{aligned}$$

となる。これに対し $t_1 < t < t_1 + \Delta t_1$ に衝突を受けた ΔN_1 個の電子について、次の衝突までの時間 $t_2 - t_1$ (ただし $t_2 > t_1$) のアンサンブル平均は、再び式 (141) の導出と同様の計算により

$$\int_{t_1}^{\infty} (t_2 - t_1) \frac{\Delta N_1 e^{-(t_2 - t_1)/\tau} \frac{dt_2}{\tau}}{\Delta N_1} = \int_0^{\infty} t e^{-t/\tau} \frac{dt}{\tau} = \tau$$

となる。

付録 D Langevin 方程式

ここでは Langevin 方程式から変位の 2 乗平均 (10.4): $\langle \Delta(x^2) \rangle = 2kT\beta t$ を導く § 10 の議論・解析を、改めてより手堅い手法で行う。

D.1 Langevin 方程式 [29, pp.90–91]

単位質量あたりの外力を \mathbf{F} (例えば重力場 \mathbf{g})、溶媒分子との相互作用を表す揺動力を \mathbf{R} とすると、Brown 粒子 (質量 m , 速度 \mathbf{u}) の運動方程式は Langevin 方程式

$$m \frac{d\mathbf{u}}{dt} = -m\gamma\mathbf{u} + \mathbf{R} + m\mathbf{F} \quad (143)$$

で与えられる。§ 10 との表記の対応は

$$X \leftrightarrow R_x, \quad \frac{1}{\beta} \leftrightarrow m\gamma.$$

ここで揺動力 $\mathbf{R}(t)$ は分子ごとに異なり、全分子についての平均は

$$\langle \mathbf{R}(t) \rangle = 0 \quad (144)$$

と仮定する。また $\mathbf{R}(t)$ の異なる時刻, 異なる成分の値は相関がなく, 統計的独立性

$$\langle R_\alpha(t)R_\beta(t') \rangle = \langle R_\alpha(t) \rangle \langle R_\beta(t') \rangle \quad (\alpha \neq \beta \text{ または } t \neq t' \text{ のとき})$$

が [したがって Markov 性が [22, p.156]] 成り立つものとする。右辺は上式 (144) よりゼロなので,

$$\langle R_\alpha(t)R_\beta(t') \rangle = 2D_u\delta_{\alpha\beta}\delta(t-t') \quad (145)$$

と書ける (この式で D_u を定義する)。

すると Langevin 方程式 (143) より, 全分子についての平均の速度 $\langle \mathbf{u} \rangle$ は

$$\frac{d\langle \mathbf{u} \rangle}{dt} = -\gamma\langle \mathbf{u} \rangle + \mathbf{F}$$

を満たす。これは一定の重力の下での雨滴の運動方程式と同じ形であり, 終端速度は $\langle \mathbf{u} \rangle_\infty = \mathbf{F}/\gamma$ で与えられる。

D.2 熱平衡状態における速度ゆらぎ [29, pp.91–93]

外力がゼロの場合を考えると, Langevin 方程式 (143) は

$$m \frac{d\mathbf{u}}{dt} = -m\gamma\mathbf{u} + \mathbf{R}, \quad \therefore \frac{d\mathbf{u}}{dt} = -\gamma\mathbf{u} + \frac{1}{m}\mathbf{R} \quad (146)$$

となる。ここで現在の速度 \mathbf{u} の原因となり得るのは揺動力の過去の値のみであり, $t=0$ での速度 $\mathbf{u}(0)$ とそれ以降の時刻 $t > 0$ における揺動力 $\mathbf{R}(t)$ は無相関であることに注意する。すなわち

$$\langle \mathbf{u}(0) \cdot \mathbf{R}(t) \rangle = \langle \mathbf{u}(0) \rangle \cdot \langle \mathbf{R}(t) \rangle = 0 \quad (t > 0) \quad (147)$$

が成り立つとして良い (第 2 の等号は式 (144) による). このことと揺動力の性質式 (144), 式 (145) を考慮すると, Langevin 方程式 (146) から

$$\langle |\mathbf{u}(t)|^2 \rangle = e^{-2\gamma t} \langle |\mathbf{u}(0)|^2 \rangle + \frac{3D_u}{m^2\gamma} (1 - e^{-2\gamma t}) \quad (148)$$

が導かれる (導出は D.2.1 節).

熱平衡状態を仮定して

$$\langle |\mathbf{u}(t)|^2 \rangle = \langle |\mathbf{u}(0)|^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m} \quad (149)$$

を要求すると,

$$\frac{D_u}{m\gamma} = k_B T \quad (150)$$

を得る (導出は D.2.1 節).

注意 1 D_u は $\mathbf{R}(t)$ の分散の式 (145) で定義される「ランダムな力の強さ」であり, 拡散係数ではないので, 上式 (150) は直ちには Einstein の関係 $D = \frac{k_B T}{m\gamma}$ ($= \beta k_B T$) を意味しない. D.3 節で D_u を拡散係数 D に関係付ける. 式 (150): $D_u = m\gamma k_B T$ は揺動力と粘性係数を関係付けており, 「揺動散逸定理」(の 1 例) である [23, p.82].

$D_u = m\gamma k_B T$ は第二種揺動散逸定理と呼ばれる (電気回路の場合は雑音と抵抗を関係づける Nyquist の定理) [22, p.156]. これに対し Einstein の関係は拡散係数 (ゆらぎ) と易動度 (外力への応答) の比例関係を表しており, 第一種揺動散逸定理 (の具体例) と見なせる [22, p.162]. 線形応答理論における第一種揺動散逸定理の一般的な形は, 応答 (しばしば散逸に関係) と平衡状態における相関 (ゆらぎ) を関係付ける, 久保公式で与えられる [22, p.64]. 実際, Brown 粒子の例でも拡散係数は速度相関関数で表される (D.4 節).

注意 2 我々は Langevin 方程式を用いて, 熱平衡状態におけるゆらぎを調べていることになる.

D.2.1 式の導出など

■ $\langle |\mathbf{u}(t)|^2 \rangle$ の式 (148) の導出 Langevin 方程式 (146) を積分すると

$$\mathbf{u}(t) = e^{-\gamma t} \mathbf{u}(0) + \int_0^t dt' e^{\gamma(t-t')} \frac{1}{m} \mathbf{R}(t') \quad (151)$$

となる.

上式 (151) の補足 式 (146): $\dot{\mathbf{u}} + \gamma \mathbf{u} = \frac{\mathbf{R}}{m}$ の両辺に $e^{\gamma t}$ を掛けると

$$\frac{d}{dt} (\mathbf{u} e^{\gamma t}) = \frac{\mathbf{R}}{m} e^{\gamma t}.$$

両辺積分すると

$$\mathbf{u}(t) e^{\gamma t} = \mathbf{u}(0) + \int_0^t \frac{\mathbf{R}(t')}{m} e^{\gamma t'} dt'$$

となるので, 式 (151) を得る.

注意 ここでは線形微分方程式の解法

$$\frac{dy}{dx} + P(x)y = Q(x) \Rightarrow y(x) = e^{-\int P dx} \left(\int Q e^{\int P dx} dx + c \right)$$

の証明にあたる計算を行ったことになる。この公式は定数変化法によっても導ける。

よって速度 (151) の 2 乗平均は

$$\langle |\mathbf{u}(t)|^2 \rangle = e^{-2\gamma t} \langle |\mathbf{u}(0)|^2 \rangle + \left\langle \left| \int_0^t dt' e^{-\gamma(t-t')} \frac{1}{m} \mathbf{R}(t') \right|^2 \right\rangle + 2e^{-\gamma t} \int_0^t dt' e^{-\gamma(t-t')} \frac{1}{m} \langle \mathbf{u}(0) \cdot \mathbf{R}(t') \rangle$$

となる。右辺第 3 項は (147) より落ちる。また第 2 項は

$$\begin{aligned} \left\langle \left| \int_0^t dt' e^{-\gamma(t-t')} \frac{1}{m} \mathbf{R}(t') \right|^2 \right\rangle &= \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 e^{-\gamma(t-t_1)} e^{-\gamma(t-t_2)} \langle \mathbf{R}(t_1) \cdot \mathbf{R}(t_2) \rangle \\ &= \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 e^{-\gamma(t-t_1)} e^{-\gamma(t-t_2)} \sum_{\alpha} \langle R_{\alpha}(t_1) R_{\alpha}(t_2) \rangle \\ &= \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 e^{-\gamma(t-t_1)} e^{-\gamma(t-t_2)} \cdot 6D_u \delta(t_1 - t_2) \quad (\because \text{式 (145)}) \\ &= 6D_u \int_0^t dt_1 e^{-2\gamma(t-t_1)} \\ &= \frac{3D_u}{\gamma} (1 - e^{-2\gamma t}) \end{aligned}$$

と計算されるので、 $\langle |\mathbf{u}(t)|^2 \rangle$ の式 (148) を得る。

■ D_u の式 (150) の導出 式 (148):

$$\langle |\mathbf{u}(t)|^2 \rangle = e^{-2\gamma t} \langle |\mathbf{u}(0)|^2 \rangle + \frac{3D_u}{m^2\gamma} (1 - e^{-2\gamma t})$$

に等分配則 (149): $\langle |\mathbf{u}(t)|^2 \rangle = \langle |\mathbf{u}(0)|^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m}$ を代入すると、

$$\frac{3k_B T}{m} = \frac{3}{m} \left(k_B T - \frac{D_u}{m\gamma} \right) e^{-2\gamma t} + \frac{3}{m} \frac{D_u}{m\gamma}$$

となる。これが任意の時刻 t で成り立つためには、右辺第 1 項の (\dots) 内がゼロになることが必要なので、式 (150): $\frac{D_u}{m\gamma} = k_B T$ を得る。このとき右辺第 2 項は $\frac{3k_B T}{m}$ になるので、式 (150) は上式が成り立つための十分条件にもなっている。

D.3 拡散 [29, pp.93–95]

D.2 節の問題設定 (揺動力のモデル化と熱平衡状態の仮定) を引き継ぐと、Langevin 方程式 (146) に従う Brown 粒子の変位 $\mathbf{x}(t)$ の 2 乗平均は

$$\langle |\mathbf{x}(t)|^2 \rangle = \frac{6k_B T}{m\gamma^2} (\gamma t + e^{-\gamma t} - 1) \quad (152)$$

と求まる (導出は D.3.1 節)。

- $t \rightarrow \infty$ のとき

$$\langle |\mathbf{x}(t)|^2 \rangle \rightarrow \frac{6k_B T}{m\gamma} t = 6D_u \left(\frac{1}{m\gamma} \right)^2 t.$$

– 1 次元の Langevin 方程式に対して § 10 で得た結果 (10.4) に対応している。

- ランダムウォーク・拡散方程式の結果 $\langle |\mathbf{x}(t)|^2 \rangle = 6Dt$ (§ 9 のノート参照, ただし D は拡散係数) と整合しており, 両者を等置して Einstein の関係

$$D = \frac{k_B T}{m\gamma} = D_u \left(\frac{1}{m\gamma} \right)^2 = \beta k_B T \quad (153)$$

を得る ($\beta = \frac{1}{m\gamma}$ は易動度).

- $t \rightarrow 0$ のとき

$$\langle |\mathbf{x}(t)|^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m} t^2 + O(t^3).$$

- これは等分配則から期待される平均速度 $\mathbf{v} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$ での等速直線運動

$$\mathbf{x}(t) = \mathbf{v}t$$

と同じ結果であり, はじめの衝突を受けるまでの自由行程に対応する.

D.3.1 式の導出など

■ $\langle |\mathbf{x}(t)|^2 \rangle$ の式 (152) の導出 速度 (151) を時間積分すると, 変位は

$$\mathbf{x}(t) = \int_0^t \mathbf{u}(t') dt' = \frac{1 - e^{-\gamma t}}{\gamma} \mathbf{u}(0) + \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \frac{1}{m} e^{-\gamma(t_1 - t_2)} \mathbf{R}(t_2) \quad (154)$$

となる [初期位置 $\mathbf{r}(0)$ を足すと位置 $\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}(0) + \mathbf{x}(t)$ が得られる]. ここで右辺第 2 項の 2 重積分の範囲は, 図 111 の影を付けた領域であり, 積分領域を保つように積分の順序交換を行うと

$$\begin{aligned} \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 e^{-\gamma(t_1 - t_2)} \mathbf{R}(t_2) &= \int_0^t dt_2 \int_{t_2}^t dt_1 e^{-\gamma(t_1 - t_2)} \mathbf{R}(t_2) \\ &= \int_0^t dt_2 \frac{1}{\gamma} (1 - e^{-\gamma(t - t_2)}) \mathbf{R}(t_2) \\ &= \frac{1}{\gamma} \int_0^t d\tau (1 - e^{-\gamma\tau}) \mathbf{R}(t - \tau) \quad (\tau = t - t_2) \end{aligned}$$

とできる. これを上式 (154) にもどすと,

$$\begin{aligned} \mathbf{x}(t) &= \frac{1 - e^{-\gamma t}}{\gamma} \mathbf{u}(0) + \frac{1}{m\gamma} \int_0^t d\tau (1 - e^{-\gamma\tau}) \mathbf{R}(t - \tau), \\ \therefore \langle |\mathbf{x}(t)|^2 \rangle &= \left(\frac{1 - e^{-\gamma t}}{\gamma} \right)^2 \langle |\mathbf{u}(0)|^2 \rangle + \left(\frac{1}{m\gamma} \right)^2 \left\langle \left| \int_0^t d\tau (1 - e^{-\gamma\tau}) \mathbf{R}(t - \tau) \right|^2 \right\rangle \quad (155) \\ &\quad (\because \text{式 (147) より } t - \tau > 0 \text{ に対して } \langle \mathbf{u}(0) \cdot \mathbf{R}(t - \tau) \rangle = 0) \end{aligned}$$

を得る. さらに上式 (155) 右辺の 2 重積分は

$$\begin{aligned} \left\langle \left| \int_0^t d\tau (1 - e^{-\gamma\tau}) \mathbf{R}(t - \tau) \right|^2 \right\rangle &= \int_0^t d\tau_1 \int_0^t d\tau_2 (1 - e^{-\gamma\tau_1})(1 - e^{-\gamma\tau_2}) \langle \mathbf{R}(t - \tau_1) \cdot \mathbf{R}(t - \tau_2) \rangle \\ &= \int_0^t d\tau_1 \int_0^t d\tau_2 (1 - e^{-\gamma\tau_1})(1 - e^{-\gamma\tau_2}) \cdot 6D_u \delta(\tau_1 - \tau_2) \quad (\because \text{式 (145)}) \\ &= 6D_u \int_0^t d\tau_1 (1 - e^{-\gamma\tau_1})^2 \end{aligned}$$

と計算される. これと式 (149): $\langle |\mathbf{u}(0)|^2 \rangle = 3k_B T/m$, 式 (150): $D_u = m\gamma k_B T$ を式 (155) に代入すると, $\langle |\mathbf{x}(t)|^2 \rangle$ の式 (152) が導かれる.

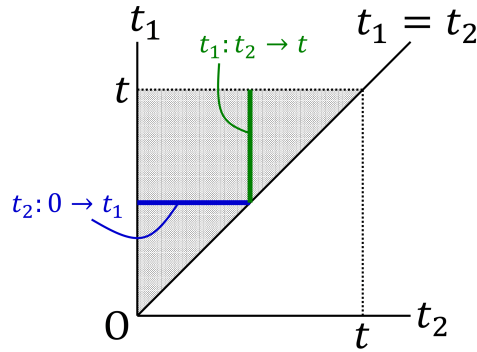


図 111 2重積分の範囲と順序交換

D.4 速度相関関数による表現 [29, pp.95–97]

D.3 節の結果より拡散係数は

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle |\mathbf{x}(t)|^2 \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 \langle \mathbf{u}(t_1) \cdot \mathbf{u}(t_2) \rangle$$

のように，速度の相関関数 $\langle \mathbf{u}(t_1) \cdot \mathbf{u}(t_2) \rangle$ で表される．ここで速度の各方向成分の独立性と等方性より

$$\langle u_i(t_1) u_j(t_2) \rangle = \langle u_x(t_1) u_x(t_2) \rangle \delta_{ij} \quad (156)$$

なので，

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2t} \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 \langle u_x(t_1) u_x(t_2) \rangle .$$

ここで平衡状態においては $\langle u_x(t_1) u_x(t_2) \rangle$ は時間差 $t_1 - t_2$ だけの関数であることに注意して [定常状態の記述は時間の原点のとり方に依らない]，

$$\phi(t_1 - t_2) = \langle u_x(t_1) u_x(t_2) \rangle$$

によって速度相関関数 ϕ を導入すると，

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2t} \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 \phi(t_1 - t_2) \quad (157)$$

となる．ところで速度相関関数は

$$\begin{aligned} \phi(-\tau) &= \langle u_x(t - \tau) u_x(t) \rangle \\ &= \langle u_x(t) u_x(t + \tau) \rangle \quad (\text{時間並進 } t \rightarrow t + \tau) \\ &= \phi(\tau) \end{aligned} \quad (158)$$

より時間差 τ に関して偶関数であることを用いると，上式 (157) は

$$D = \int_0^\infty dt \phi(t) \quad (159)$$

と書き換えられる (導出は D.4.1 節). ここで速度の相関関数は

$$\phi(t) \equiv \langle u_x(t)u_x(0) \rangle = \frac{k_B T}{m} e^{-\gamma t} \quad (160)$$

に従って指数関数的に消失するので (導出は D.4.1 節, 緩和時間は $\tau_c = 1/\gamma$ と同定される),

$$D = \frac{k_B T}{m} \tau_c$$

を得る. Einstein の関係 (153): $D = \frac{k_B T}{m\gamma}$ と比較すると,

$$\tau_c = \frac{1}{\gamma}$$

が見出される.

D.4.1 式の導出など

■ D の式 (159) の導出 D の式 (157) における 2 重積分は, t_2 に関する積分を 2 つに分けて

$$\int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 \phi(t_1 - t_2) = \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \phi(t_1 - t_2) + \int_0^t dt_1 \int_{t_1}^t dt_2 \phi(t_1 - t_2) \quad (161)$$

と書ける. 右辺の第 2 項は図 112 の影を付けた領域であり, 積分領域を保つように積分の順序交換を行うと

$$\begin{aligned} \int_0^t dt_1 \int_{t_1}^t dt_2 \phi(t_1 - t_2) &= \int_0^t dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 \phi(t_1 - t_2) \\ &= \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \phi(t_2 - t_1) \quad (t_1 \leftrightarrow t_2) \end{aligned}$$

と書き換えられる. よって上式 (161) は

$$\begin{aligned} \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 \phi(t_1 - t_2) &= \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \phi(t_1 - t_2) + \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \phi(t_2 - t_1) \\ &= \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \{ \phi(t_1 - t_2) + \phi(t_2 - t_1) \} \\ &= \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} d\tau \{ \phi(\tau) + \phi(-\tau) \} \quad (\tau = t_1 - t_2) \\ &= 2 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} d\tau \phi(\tau) \quad (\because \text{式 (158)}) \end{aligned}$$

となる.

再び式 (154) に対して行ったのと同様の積分の順序交換 (図 111 参照) を行うと,

$$\begin{aligned} \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 \phi(t_1 - t_2) &= 2 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} d\tau \phi(\tau) \\ &= 2 \int_0^t d\tau \int_{\tau}^t dt_1 \phi(\tau) \\ &= 2 \int_0^t d\tau (t - \tau) \phi(\tau). \end{aligned}$$

これを式 (157) に代入し, $\phi(\tau)$ が十分速く減衰すると仮定すると,

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t d\tau \left(1 - \frac{\tau}{t}\right) \phi(\tau) = \int_0^{\infty} d\tau \phi(\tau) : (159)$$

を得る.

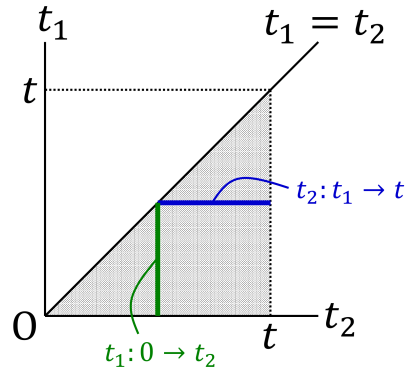


図 112 2重積分の範囲と順序交換

■速度相関関数の式 (160) の導出

$$\begin{aligned}
 3 \langle u_x(0)u_x(t) \rangle &= \langle \mathbf{u}(0) \cdot \mathbf{u}(t) \rangle && (\because \text{式 (156)}) \\
 &= e^{-\gamma t} \langle \mathbf{u}(0)^2 \rangle + \int_0^t dt' e^{-\gamma(t-t')} \frac{1}{m} \langle \mathbf{u}(0) \cdot \mathbf{R}(t') \rangle && (\because \text{式 (151)}) \\
 &= e^{-\gamma t} \frac{3k_B T}{m} && (\because \text{式 (147), 式 (149)})
 \end{aligned}$$

による.

あるいは

$$\frac{d\phi(t)}{dt} = \left\langle u_x(0) \frac{du_x(t)}{dt} \right\rangle = -\gamma \langle u_x(0)u_x(t) \rangle + \frac{1}{m} \langle u_x(0)R_x(t) \rangle = -\gamma\phi(t), \quad \therefore \phi(t) = \phi(0)e^{-\gamma t}$$

において,

$$\phi(0) = \langle u_x^2(0) \rangle = \frac{k_B T}{m}$$

としても良い.

付録 E Fokker-Planck 方程式

ここでは確率過程の手法を用いてゆらぎの時間変動を扱う。

E.1 マスター方程式

確率過程を記述するための数学的な準備から始めよう。本稿では最初から多変数の確率変数 $\mathbf{X}(t) = (X_1(t), \dots, X_N(t))$ を考え、教科書 [23, pp.73–76] [29, pp.108–113] の議論を一般化してまとめる。

■確率分布 P_n 物理量 $\mathbf{X}(t)$ の値が各時刻 $t_i (i = 1, \dots, n)$ において、 \mathbf{x}_i 周りの範囲 $d^N x_i$ に含まれる確率を

$$P_n(\mathbf{x}_1, t_1, \dots, \mathbf{x}_n, t_n) d^N x_1 \cdots d^N x_n$$

と書いて、確率分布 P_n を定義する (図 113 参照)^{*42*43}。以下、本稿では引数において $\mathbf{x}_i, t_i \rightarrow i$ と略記する。

- 規格化条件

$$\int d^N x_1 \cdots \int d^N x_n P_n(\mathbf{x}_1, t_1, \dots, \mathbf{x}_n, t_n) = 1. \quad (162)$$

- P_n の定義より、時刻 t_1, \dots, t_{n-1} における確率分布は

$$P_{n-1}(1, \dots, n-1) = \int d^N x_n P_n(1, \dots, n).$$

■遷移確率 T 条件つき遷移確率を

$$T(1, \dots, n-1|n) \equiv \frac{P_n(1, \dots, n)}{P_{n-1}(1, \dots, n-1)} \quad (163)$$

で定義する。

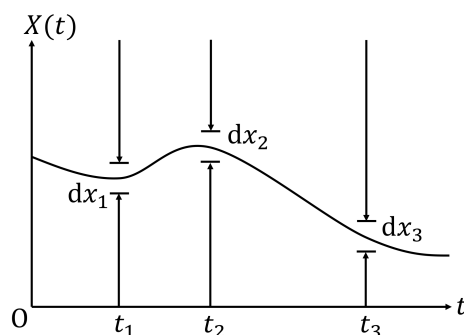


図 113 1 変数 $X(t)$ の系に対する確率 $P_n(x_1, \dots, t) dx_1 \cdots$ の概念図

^{*42} 時刻 t_1, \dots, t_n (ただし $t_1 < t_2 < \dots < t_n$) は適当に選んでよい。

^{*43} P_n の添字 n を省いても、引数で確率分布の意味が分かる。

考察 上式 (163) の意味するところを正確に解釈しよう. $(n-1)$ 個の範囲 $d^N x_1, \dots, d^N x_{n-1}$ を変数 $\mathbf{X}(t)$ が経由する確率は $P_{n-1}(1, \dots, n-1)d^N x_1 \dots d^N x_{n-1}$ なので, $(n-1)$ 個の範囲を通った $\mathbf{X}(t)$ が時刻 t_n に範囲 $d^N x_n$ に遷移する確率は

$$\frac{P_n(1, \dots, n)d^N x_1 \dots d^N x_{n-1} d^N x_n}{P_{n-1}(1, \dots, n-1)d^N x_1 \dots d^N x_{n-1}} = \frac{P_n(1, \dots, n)}{P_{n-1}(1, \dots, n-1)} d^N x_n$$

となる. 式 (163) より, これが $T(1, \dots, n-1|n)d^N x_n$ に他ならない.

■Markoff [Markov] (マルコフ) 過程 時刻 t_n での確率が直前の時刻 t_{n-1} での状態だけに依存する場合, すなわち

$$T(1, \dots, n-1|n) = T(n-1|n)$$

と表せる場合を Markoff 過程という^{*44}. 以下, Markoff 過程を仮定する. このとき式 (163) を繰り返し用いると,

$$P_n(1, \dots, n) = P(1)T(1|2) \dots T(n-1|n)$$

となる [以下, $P_1 \rightarrow P$ と略記].

■Chapman-Kolmogorov (チャップマン-コルモゴロフ) 方程式

$$P(1)T(1|3) = P_2(1, 3) = \int d^N x_2 P_3(1, 2, 3) = P(1) \int d^N x_2 T(1|2)T(2|3)$$

であり, 最左辺と最右辺を比較すると, Chapman-Kolmogorov 方程式

$$T(1|3) = \int d^N x_2 T(1|2)T(2|3) \quad (164)$$

が見出される^{*45}.

■マスター方程式 ($T(\mathbf{x}_1, t_1|\mathbf{x}, t)$ の時間発展方程式) 微小時間 Δt に対し Markoff 過程の遷移率を

$$T(\mathbf{x}_1, t_1|\mathbf{x}_2, t_1 + \Delta t) = \underbrace{F\delta(\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_1)}_{\text{もとの状態に残る}} + \underbrace{\Delta t W(\mathbf{x}_1 \rightarrow \mathbf{x}_2)}_{\Delta t \text{ の 1 次 の ズレ}} \quad (165)$$

とおくと, Chapman-Kolmogorov 方程式 (164) から遷移率 T に対するマスター方程式

$$\frac{\partial}{\partial t} T(\mathbf{x}_1, t_1|\mathbf{x}, t) = - \underbrace{\int d^N a W(\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{a}) T(\mathbf{x}_1, t_1|\mathbf{x}, t)}_{\text{遷移 } \mathbf{x} \rightarrow \mathbf{a} \text{ による減少}} + \underbrace{\int d^N a W(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{x}) T(\mathbf{x}_1, t_1|\mathbf{a}, t)}_{\text{遷移 } \mathbf{a} \rightarrow \mathbf{x} \text{ による増大}} \quad (166)$$

が導かれる (導出は E.1.1 節).

^{*44} 直前の時刻 t_{n-1} は任意に選ぶことができ, 特に t_{n-1} が無限小時間前の場合にもこのことが成り立つと考えられている.

^{*45} これは量子力学における, Heisenberg 描像の位置基底ケット $\{|\mathbf{x}_i, t_i\rangle\}$ の完全性条件 (完備関係式)

$$\langle \mathbf{x}_3, t_3 | \mathbf{x}_1, t_1 \rangle = \int d^3 x_2 \langle \mathbf{x}_3, t_3 | \mathbf{x}_2, t_2 \rangle \langle \mathbf{x}_2, t_2 | \mathbf{x}_1, t_1 \rangle$$

とよく似た関係である [30, p.156].

E.1.1 式の導出など

■マスター方程式 (166) の導出 遷移率は規格化条件

$$\int d^N x_2 T(1|2) \left[= \frac{\int d^N x_2 P_2(1,2)}{P(1)} \right] = 1 \quad (\because \text{式 (162)})$$

を満たす。(すなわち変数 \mathbf{X} は時刻 t_2 に必ず何らかの値 \mathbf{x}_2 に変位する。) ここに式 (165) を代入すると, F と $W(\mathbf{x}_1 \rightarrow \mathbf{x}_2)$ の関係

$$F + \Delta t \int d^N x' W(\mathbf{x}_1 \rightarrow \mathbf{x}') = 1$$

が見出される。これを式 (165) に戻して F を消去すると,

$$T(\mathbf{x}_1, t_1 | \mathbf{x}_2, t_1 + \Delta t) = \delta(\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_1) \left(1 - \Delta t \int d^N x' W(\mathbf{x}_1 \rightarrow \mathbf{x}') \right) + \Delta t W(\mathbf{x}_1 \rightarrow \mathbf{x}_2) \quad (167)$$

となる。添字を $1 \rightarrow 2, 2 \rightarrow 3$ とずらして Chapman-Kolmogorov 方程式 (164) に代入すると,

$$\begin{aligned} T(\mathbf{x}_1, t_1 | \mathbf{x}_3, t_2 + \Delta t) &= \int d^N x_2 T(\mathbf{x}_1, t_1 | \mathbf{x}_2, t_2) \left[\delta(\mathbf{x}_3 - \mathbf{x}_2) \left(1 - \Delta t \int d^N x' W(\mathbf{x}_2 \rightarrow \mathbf{x}') \right) + \Delta t W(\mathbf{x}_2 \rightarrow \mathbf{x}_3) \right] \\ &= T(\mathbf{x}_1, t_1 | \mathbf{x}_3, t_2) \left(1 - \Delta t \int d^N x' W(\mathbf{x}_3 \rightarrow \mathbf{x}') \right) + \int d^N x_2 T(\mathbf{x}_1, t_1 | \mathbf{x}_2, t_2) W(\mathbf{x}_2 \rightarrow \mathbf{x}_3) \Delta t \end{aligned}$$

が得られる。さらに $\mathbf{x}_3 \rightarrow \mathbf{x}, t_2 \rightarrow t$ と書き換え,

$$\frac{T(\mathbf{x}_1, t_1 | \mathbf{x}, t + \Delta t) - T(\mathbf{x}_1, t_1 | \mathbf{x}, t)}{\Delta t} = -T(\mathbf{x}_1, t_1 | \mathbf{x}, t) \int d^N x' W(\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}') + \int d^N x_2 W(\mathbf{x}_2 \rightarrow \mathbf{x}) T(\mathbf{x}_1, t_1 | \mathbf{x}, t)$$

と移項する。 $\Delta t \rightarrow 0$ の極限をとると左辺は $\frac{\partial}{\partial t} T(\mathbf{x}_1, t_1 | \mathbf{x}, t)$ に移行するので (右辺は不変), 積分変数 $\mathbf{x}', \mathbf{x}_2$ を \mathbf{a} に改めればマスター方程式 (166) が導かれる。

E.2 Kramers-Moyal 展開

再び教科書 [23, pp.76–78] [29, pp.113–114] の議論を多変数の確率変数に対して一般化してまとめる。

マスター方程式 (166) は, 「遷移確率の n 次のモーメント」

$$C_n^{i_1, \dots, i_n}(\mathbf{x}) \equiv \int d^N r (r_{i_1} \dots r_{i_n}) W(\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x} + \mathbf{r})$$

を用いて, 恒等的に

$$\frac{\partial}{\partial t} T(\mathbf{x}_1, t_1 | \mathbf{x}, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \left(\frac{\partial}{\partial x_{i_1}} \dots \frac{\partial}{\partial x_{i_n}} \right) C_n^{i_1, \dots, i_n}(\mathbf{x}) T(\mathbf{x}_1, t_1 | \mathbf{x}, t) \quad (168)$$

と書き換えられる (導出は E.2.1 節, 繰り返された “空間” 添字 i_1, \dots, i_n についても和をとる)。上式 (168) を Kramers-Moyal (クラマース-モヤル) 展開という。

ところで時刻 t での位置 $\mathbf{x}(t)$ [E.1 節の $\mathbf{X}(t)$] が \mathbf{x} のとき, Δt 後にそこから \mathbf{r} だけ隔たる位置周りの範囲 $d^N r$ に移る確率は $T(\mathbf{x}, t | \mathbf{x} + \mathbf{r}, t + \Delta t) d^N r$ だから, $r_{i_1} \dots r_{i_n}$ の期待値は

$$\langle [x_{i_1}(t + \Delta t) - x_{i_1}(t)] \dots [x_{i_n}(t + \Delta t) - x_{i_n}(t)] \rangle_{\mathbf{x}(t)=\mathbf{x}} = \int (r_{i_1} \dots r_{i_n}) T(\mathbf{x}, t | \mathbf{x} + \mathbf{r}, t + \Delta t) d^N r$$

である。これを「 \mathbf{r} の n 次のモーメント」という。これを用いて Kramers-Moyal 展開の展開係数は

$$C_n^{i_1, \dots, i_n}(\mathbf{x}) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \langle [x_{i_1}(t + \Delta t) - x_{i_1}(t)] \cdots [x_{i_n}(t + \Delta t) - x_{i_n}(t)] \rangle_{\mathbf{x}(t)=\mathbf{x}} \quad (169)$$

と表すこともできる (導出は E.2.1 節)。

E.3 節で見るように、変数 $\mathbf{X}(t)$ の時間発展方程式が与えられると、モーメント $C_n^{i_1, \dots, i_n}(\mathbf{x})$ が求まるので、Kramers-Moyal 展開 (168) を通じてマスター方程式を具体的に書き下すことができる。

■特に 1 変数のとき 単一の変数 $X(t)$ (ないし $x(t)$) を持つ系に対して、以上の式 (168), (169) はそれぞれ

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} T(x_1, t_1 | x, t) &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(-\frac{\partial}{\partial x} \right)^n C_n(x) T(x_1, t_1 | x, t) : \text{Kramers-Moyal 展開,} \\ C_n(x) &\equiv \int dr r^n W(x \rightarrow x+r) : \text{遷移確率の } n \text{ 次のモーメント} \\ &= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \int dr r^n T(x, t | x+r, t+\Delta t) \\ &= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \underbrace{\langle [x(t+\Delta t) - x(t)]^n \rangle_{x(t)=x}}_{r \text{ の } n \text{ 次のモーメント}} \end{aligned}$$

と簡略化される。

E.2.1 式の導出など

■Kramers-Moyal 展開 (168) の導出 はじめに多変数の Taylor 展開は

$$f(\mathbf{x} - \mathbf{r}) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(-\mathbf{r} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \right)^n f(\mathbf{x}) = e^{-\mathbf{r} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}}} f(\mathbf{x}) \quad (170)$$

と書けることに注意する。今、

$$f(\mathbf{x} - \mathbf{r}) \equiv W(\mathbf{x} - \mathbf{r} \rightarrow \mathbf{x}) T(\mathbf{x}_1, t_1 | \mathbf{x} - \mathbf{r}, t)$$

とおくと

$$f(\mathbf{x}) = W(\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x} + \mathbf{r}) T(\mathbf{x}_1, t_1 | \mathbf{x}, t)$$

となるので、Taylor 展開の公式 (170) を適用した結果は

$$W(\mathbf{x} - \mathbf{r} \rightarrow \mathbf{x}) T(\mathbf{x}_1, t_1 | \mathbf{x} - \mathbf{r}, t) = e^{-\mathbf{r} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}}} W(\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x} + \mathbf{r}) T(\mathbf{x}_1, t_1 | \mathbf{x}, t)$$

となる。これをマスター方程式 (166):

$$\frac{\partial}{\partial t} T(\mathbf{x}_1, t_1 | \mathbf{x}, t) = - \int d^N r W(\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x} + \mathbf{r}) T(\mathbf{x}_1, t_1 | \mathbf{x}, t) + \int d^N r W(\mathbf{x} - \mathbf{r} \rightarrow \mathbf{x}) T(\mathbf{x}_1, t_1 | \mathbf{x} - \mathbf{r}, t)$$

の右辺第 2 項に代入すると,

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t} T(\mathbf{x}_1, t_1 | \mathbf{x}, t) &= - \int d^N r \left(1 - e^{-\mathbf{r} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}}} \right) W(\mathbf{x} - \mathbf{r} \rightarrow \mathbf{x}) T(\mathbf{x}_1, t_1 | \mathbf{x} - \mathbf{r}, t) \\
&= \int d^N r \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \left((-r_{i_1}) \cdots (-r_{i_n}) \frac{\partial}{\partial x_{i_1}} \cdots \frac{\partial}{\partial x_{i_n}} \right) W(\mathbf{x} - \mathbf{r} \rightarrow \mathbf{x}) T(\mathbf{x}_1, t_1 | \mathbf{x} - \mathbf{r}, t) \\
&= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \left(\frac{\partial}{\partial x_{i_1}} \cdots \frac{\partial}{\partial x_{i_n}} \right) \int d^N r (r_{i_1} \cdots r_{i_n}) W(\mathbf{x} - \mathbf{r} \rightarrow \mathbf{x}) T(\mathbf{x}_1, t_1 | \mathbf{x} - \mathbf{r}, t) \\
&= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \left(\frac{\partial}{\partial x_{i_1}} \cdots \frac{\partial}{\partial x_{i_n}} \right) C_n^{i_1, \dots, i_n}(\mathbf{x}) T(\mathbf{x}_1, t_1 | \mathbf{x}, t) : (168)
\end{aligned}$$

を得る.

■遷移確率のモーメント $C_n^{i_1, \dots, i_n}(\mathbf{x})$ の表式 (169) の導出 遷移確率を Δt で展開すると

$$\begin{aligned}
&\int d^N r (r_{i_1} \cdots r_{i_n}) T(\mathbf{x}, t | \mathbf{x} + \mathbf{r}, t + \Delta t) \\
&= \int d^N r (r_{i_1} \cdots r_{i_n}) \left[\delta(\mathbf{r}) \left(1 - \Delta t \int d^N a W(\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{a}) \right) + \Delta t W(\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x} + \mathbf{r}) + O(\Delta t^2) \right] \quad (\because \text{式 (167)}) \\
&= \Delta t \int d^N r (r_{i_1} \cdots r_{i_n}) W(\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x} + \mathbf{r}) + O(\Delta t^2) \quad \left(\because \int d^N r (r_{i_1} \cdots r_{i_n}) \delta(\mathbf{r}) = 0 \right)
\end{aligned}$$

となるので,

$$\begin{aligned}
C_n^{i_1, \dots, i_n}(\mathbf{x}) &\equiv \int d^N r (r_{i_1} \cdots r_{i_n}) W(\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x} + \mathbf{r}) \\
&= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \int d^N r (r_{i_1} \cdots r_{i_n}) T(\mathbf{x}, t | \mathbf{x} + \mathbf{r}, t + \Delta t) \\
&= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \langle [x_{i_1}(t + \Delta t) - x_{i_1}(t)] \cdots [x_{i_n}(t + \Delta t) - x_{i_n}(t)] \rangle_{\mathbf{x}(t) = \mathbf{x}} : (169)
\end{aligned}$$

を得る.

E.3 Brown 運動に対するマスター方程式 [29, pp.114–116]

ここからは 1 次元の Brown 運動に関して, Langevin 方程式 (143):

$$\frac{dx}{dt} = u, \quad \frac{du}{dt} = -\gamma u + \frac{R}{m} + F(x)$$

を考える. 遷移確率 $T(u_1, x_1, t_1 | u, x, t)$ に対するマスター方程式を得るには, 2 変数 (u, x) に対して Kramers-Moyal 展開 (168) を, 2 次までで打ち切って

$$\frac{\partial}{\partial t} T(u_1, x_1, t_1 | u, x, t) = \left[-\frac{\partial}{\partial u} C_1^u - \frac{\partial}{\partial x} C_1^x + \frac{1}{2} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial u^2} C_2^{uu} + 2 \frac{\partial^2}{\partial u \partial x} C_2^{ux} + \frac{\partial^2}{\partial x^2} C_2^{xx} \right\} \right] T(u_1, x_1, t_1 | u, x, t) \quad (171)$$

と書き, 各モーメント C_n^{\dots} を求めれば良い.

- Brown 粒子の位置 $x(t)$ と速度 $u(t)$ は互いに無関係ではないが, ここではひとまず, それぞれを確率変数にとっている.

- 遷移確率のモーメント $C_n^{\dots}(u, x)$ に共通の引数 (u, x) を省略した.
- 遷移確率のモーメント C_n^{\dots} の定義より, 対称性 $C_2^{ux} = C_2^{xu}$ があることを考慮した.
- 上式 (171) 右辺において, 各微分演算子は $[\dots]$ の後ろの T にも作用することに注意する.

すると Langevin 方程式から

$$C_1^u = -\gamma u + F(x), \quad (172)$$

$$C_2^{uu} = \frac{2D_u}{m^2} \quad (173)$$

などが導かれるので, マスター方程式として Kramers 方程式

$$\frac{\partial}{\partial t} T(u_1, x_1, t_1 | u, x, t) = \left[-\frac{\partial}{\partial x} u + \frac{\partial}{\partial u} \{-F(x) + \gamma u\} + \frac{D_u}{m^2} \frac{\partial^2}{\partial u^2} \right] T(u_1, x_1, t_1 | u, x, t) \quad (174)$$

が得られる (導出は E.3.1 節, D_u は式 (145) で定義されている). ところで一般に Markoff 過程では, 確率分布と遷移確率は $P(\mathbf{x}, t) \sim P(\mathbf{x}_1, t_1) T(\mathbf{x}_1, t_1 | \mathbf{x}, t)$ で関係付けられるから, 確率分布 $P(u, x, t)$ そのものも Kramers 方程式 (174) を満たす:

$$\frac{\partial}{\partial t} P(u, x, t) = \left[-\frac{\partial}{\partial x} u + \frac{\partial}{\partial u} \{-F(x) + \gamma u\} + \frac{D_u}{m^2} \frac{\partial^2}{\partial u^2} \right] P(u, x, t). \quad (175)$$

外力のポテンシャルを Φ として ($mF = -d\Phi/dx$), これが平衡分布

$$P_{\text{eq}}(x, u) \propto \exp\left(-\frac{mu^2}{2k_B T} - \frac{\Phi}{k_B T}\right) \quad (176)$$

を定常解に持つことを要求すると, 再び揺動散逸定理 (の 1 例)(150):

$$D_u = \gamma m k_B T$$

が導かれる. 逆に言えば, 式 (150) の下で平衡分布 (176) は Kramers 方程式 (175) の定常解となる (導出は E.3.1 節).

特に外力がなく ($F = 0$), 空間的に一様な場合 ($P(u, x, t) \rightarrow P(u, t)$)*46, Kramers 方程式 (175) は Fokker-Planck 方程式

$$\frac{\partial}{\partial t} P(u, t) = \gamma \frac{\partial}{\partial u} \left(u + \frac{k_B T}{m} \frac{\partial}{\partial u} \right) P(u, t) \quad (177)$$

になる [確率分布 $P(u, t)$ に対する “場の方程式”]. このとき全確率の保存は自動的に満たされる:

$$\frac{d}{dt} \int P(u, t) du = \gamma \left[\left(u + \frac{k_B T}{m} \frac{\partial}{\partial u} \right) P(u, t) \right]_{u=-\infty}^{u=\infty} = 0.$$

なお Kramers 方程式 (174) を経由せずに Fokker-Planck 方程式 (177) を直接導くには, 1 変数 u の分布 $P(u, t)$ に対するマスター方程式

$$\frac{\partial P(u, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial u} \{C_1(u)P(u, t)\} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial u^2} \{C_2(u)P(u, t)\}$$

*46 2 変数 (u, x) に関する分布 $P(u, x, t)$ は 1 変数 u に関する分布

$$P(u, t) = \int P(x, u, t) dx$$

とは異なるため, 分布 $P(u, x, t)$ が x に依存しない場合でも本来, $P(u, t)$ とは表記を区別しなければならない. ところが両者は同じ (u, t) 依存性を持つため, 直後の Fokker-Planck 方程式 (177) は 1 変数 u に関する分布 $P(u, t)$ が満たす方程式と見なせる.

から始めて、展開係数 $C_1(u), C_2(u)$ をそれぞれ式 (172), 式 (173) (ただし $F = 0$) によって評価すれば十分である。

E.3.1 式の導出など

■モーメント (172),(173),etc. と Kramers 方程式 (174) の導出 Kramers-Moyal 展開 (171) における各モーメント C_n^{\dots} を求めよう。まず

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \langle [u(t + \Delta t) - u]^n \rangle_{u(t)=u, x(t)=x}$$

における速度の増分のモーメントを考える。ここに $\langle \dots \rangle_{u(t)=u, x(t)=x}$ は初期条件 $u(t) = u, x(t) = x$ に対する統計平均である。外力を無視した場合の Langevin 方程式の積分 (151): $u(t) = e^{-\gamma t} u(0) + \int_0^t dt' e^{-\gamma(t-t')} \frac{R(t')}{m}$ において, $\frac{R}{m} \rightarrow \frac{R}{m} + F$ と置き換え, 積分変数 $t: 0 \rightarrow t$ を $\tau': t \rightarrow \tau$ に改めると

$$u(\tau) = ue^{-\gamma(\tau-t)} + \int_t^\tau d\tau' e^{-\gamma(\tau-\tau')} \frac{R(\tau')}{m} + \int_t^\tau d\tau' e^{-\gamma(\tau-\tau')} F(x(\tau')), \quad x(\tau) = x + \int_t^\tau u(\tau') d\tau'.$$

ここで $\tau = t + \Delta t$ とすると

$$\begin{aligned} \int_t^\tau d\tau' e^{-\gamma(\tau-\tau')} F(x(\tau')) &= \int_t^{t+\Delta t} d\tau' e^{-\gamma(t+\Delta t-\tau')} F(x(\tau')) \\ &= \int_t^{t+\Delta t} d\tau' \{1 + O(\Delta t)\} \{F(x) + O(\Delta t)\} \quad (\because t + \Delta t - \tau' = O(\Delta t)) \\ &= F(x)\Delta t + O(\Delta t^2), \\ \therefore u(t + \Delta t) &\simeq (1 - \gamma\Delta t)u + \int_t^\tau d\tau' e^{-\gamma(\tau-\tau')} \frac{R(\tau')}{m} + F(x)\Delta t \end{aligned}$$

と近似できる。さらに式 (144): $\langle R(\tau') \rangle = 0$ を用いると, 式 (172):

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \langle u(t + \Delta t) - u \rangle_{u(t)=u, x(t)=x} = -\gamma u + F(x)$$

を得る。

次に, 2 次のモーメントは

$$\begin{aligned} [u(t + \Delta t) - u]^2 &= \left[(-\gamma u + F(x))\Delta t + \int_t^{t+\Delta t} d\tau' e^{-\gamma(t+\Delta t-\tau')} \frac{R(\tau')}{m} \right]^2 \\ &= (-\gamma u + F(x))^2 (\Delta t)^2 + (-\gamma u + F(x))\Delta t \int_t^{t+\Delta t} d\tau' e^{-\gamma(t+\Delta t-\tau')} \frac{R(\tau')}{m} \\ &\quad + \left[\int_t^{t+\Delta t} d\tau' e^{-\gamma(t+\Delta t-\tau')} \frac{R(\tau')}{m} \right]^2 \end{aligned}$$

となる。最右辺の第 1 項は Δt の 2 次であり, 第 2 項は平均をとると消えるから (式 (144)),

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \langle [u(t + \Delta t) - u]^2 \rangle_{u(t)=u, x(t)=x} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \frac{1}{m^2} \int_t^{t+\Delta t} dt_1 \int_t^{t+\Delta t} dt_2 e^{-\gamma(2t+2\Delta t-t_1-t_2)} \langle R(t_1)R(t_2) \rangle$$

である。[揺動力を含む右辺の 2 重積分を安直に $O(\Delta t^2)$ と考えてはいけない。実際、] 白色雑音の仮定 (145): $\langle R(t_1)R(t_2) \rangle = 2D_u\delta(t_1 - t_2)$ を代入すると

$$\begin{aligned} [u(t + \Delta t) - u]^2 &= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \frac{2D_u}{m^2} \int_t^{t+\Delta t} dt_1 e^{-2\gamma(t+\Delta t-t_1)} \\ &= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \frac{2D_u}{m^2} \{\Delta t + O(\Delta t^2)\} \quad (\because t + \Delta t - t_1 = O(\Delta t), e^{-2\gamma(t+\Delta t-t_1)} = 1 + O(\Delta t)) \\ &= \frac{2D_u}{m^2} : (173) \end{aligned}$$

が得られる。

Kramers 方程式 (174) を導くには、教科書 [29, pp.114-116] に明示されているモーメント (172),(173) の他に、式 (171) における残りのモーメント $C_1^x, C_2^{xx}, C_2^{ux}$ を求める必要があると考えられる。まず

$$C_1^x = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \langle [x(t + \Delta t) - x(t)] \rangle_{x(t)=x, u(t)=u} = u$$

である。次に

$$\begin{aligned} C_2^{xx} &= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \langle [x(t + \Delta t) - x(t)]^2 \rangle_{x(t)=x, u(t)=u} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \int_t^{t+\Delta t} dt_1 \int_t^{t+\Delta t} dt_2 \langle u(t_1)u(t_2) \rangle_{x(t)=x, u(t)=u}, \\ \langle u(t_1)u(t_2) \rangle &= \frac{k_B T}{m} e^{-\gamma(t_1-t_2)} : (160) \end{aligned}$$

であり、上式最右辺の 2 重積分は $O(\Delta t^2)$ なので、

$$C_2^{xx} = 0.$$

さらに

$$C_2^{ux} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \langle [u(t + \Delta t) - u(t)][x(t + \Delta t) - x(t)] \rangle_{x(t)=x, u(t)=u}$$

において

$$\begin{aligned} u(t + \Delta t) - u(t) &= (-\gamma u + F)\Delta t + \int_t^{t+\Delta t} d\tau e^{-\gamma(t-\tau)} \frac{R(\tau)}{m}, \\ x(t + \Delta t) - x(t) &= u\Delta t + \frac{1}{m\gamma} \int_0^{\Delta t} d\tau' (1 - e^{-\gamma\tau'}) R(\Delta t - \tau') : (154), \\ \langle R(\tau) \rangle &= 0 : (144) \end{aligned}$$

なので、

$$\begin{aligned} C_2^{ux} &= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \frac{1}{m\gamma} \int_t^{t+\Delta t} d\tau \int_0^{\Delta t} d\tau' e^{-\gamma(t-\tau)} (1 - e^{-\gamma\tau'}) \langle R(\tau)R(\Delta t - \tau') \rangle \\ &= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \frac{2D_u}{m\gamma} \int_0^{\Delta t} d\tau' e^{-\gamma(t-\tau'+\Delta t)} (1 - e^{-\gamma\tau'}) \quad (\because \langle R(\tau)R(\Delta t - \tau') \rangle = 2D_u\delta(\tau + \Delta t - \tau') : (145)) \\ &= 0. \quad (\because e^{-\gamma(t-\tau'+\Delta t)} (1 - e^{-\gamma\tau'}) = O(\tau')) \end{aligned}$$

以上を Kramers-Moyal 展開 (171) に代入すると、Kramers 方程式 (174) が導かれる。

■式 (150): $D_u = \gamma m k_B T$ の下で Kramers 方程式 (175) が平衡分布 (176) を定常解に持つことの証明 平衡分布 (176) に対して

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t} P_{\text{eq}} &= 0, \\ \frac{\partial}{\partial x} (u P_{\text{eq}}) &= u \frac{mF}{k_B T} P_{\text{eq}}, \\ \frac{\partial}{\partial u} \{(-F + \gamma u) P_{\text{eq}}\} &= F \frac{mu}{k_B T} P_{\text{eq}} + \gamma P_{\text{eq}} - \gamma u \frac{mu}{k_B T} P_{\text{eq}} = u \frac{mF}{k_B T} P_{\text{eq}} + \gamma \left(1 - \frac{mu^2}{k_B T}\right) P_{\text{eq}}, \\ \frac{\partial^2}{\partial u^2} P_{\text{eq}} &= \frac{\partial}{\partial u} \left(-\frac{mu}{k_B T}\right) P_{\text{eq}} = -\frac{m}{k_B T} P_{\text{eq}} + \left(\frac{mu}{k_B T}\right)^2 P_{\text{eq}} = -\frac{m}{k_B T} \left(1 - \frac{mu^2}{k_B T}\right) P_{\text{eq}}\end{aligned}$$

であり, これらを Kramers 方程式 (175) に代入すると

$$0 = \left(\gamma - \frac{D_u}{m k_B T}\right) \left(1 - \frac{mu^2}{k_B T}\right) P_{\text{eq}}$$

となる. 式 (150): $D_u = \gamma m k_B T$ の下で, これは任意の u で満たされる.

付録 F Liouville の定理

§ 11 では Liouville の定理について学んだ。Liouville の定理の証明は、例えば文献 [9, pp.184–186] にも見られる。ここでは文献 [6, pp.68–72] にならった証明を載せる。以下の証明は Hamilton の正準方程式に基づいており、それ故、必ずしも粒子系を想定する必要はなく、またデカルト座標に限らず、一般座標と共役な運動量に対しても適用できる。

一般に n 次元空間の動点 $\mathbf{X}(t) = (X_1(t), \dots, X_n(t))$ が速度場

$$\frac{d\mathbf{X}}{dt} = \mathbf{f}(\mathbf{X})$$

に導かれて運動するとき、動点の集合に固定した領域 $\Delta(t)$ の体積 $|\Delta(t)|$ の時間変化率は

$$\frac{d}{dt}|\Delta(t)| = \int_{\Delta(t)} d^n X \operatorname{div} \mathbf{f}, \quad \operatorname{div} \mathbf{f} = \sum_{k=1}^n \frac{\partial f_k}{\partial X_k} \quad (178)$$

で与えられる。これは速度場のわき出しが体積の膨張率となることを表しており、直観的にもっともらしい。実際に上式 (178) が成り立つことを付録 F.1 で証明する。

さて、 N 粒子系の位相空間としてまずは $n = 6N$ 次元の Γ 空間を考えよう。 $a (= 1, \dots, N)$ 番目の粒子の位置と運動量をそれぞれ $\mathbf{r}_a, \mathbf{p}_a$ とすると、系の状態は空間座標と運動量の組

$$\mathbf{X} = (q, p) = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$$

を座標とする Γ 空間の 1 点として表される。ここで Hamilton の正準方程式

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (i = 1, \dots, 3N)$$

(ただし H は系のハミルトニアン) に従う複数の動点から成る Γ 空間の領域 $\Gamma(t)$ を考えると、今の場合

$$\operatorname{div} \mathbf{f} = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} - \frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_i} \right) = 0$$

が対応するので、 $d|\Gamma(t)|/dt = 0$ となる。すなわち位相空間の体積は不変である (Liouville の定理)。

次に粒子間相互作用がないとして、同一のハミルトニアン H によって記述される N 粒子系を $n = 6$ 次元の μ 空間 (\mathbf{x}, \mathbf{p}) において考える。このとき Γ 空間で考えた点の集合は異なる系を表していたのに対し、 μ 空間における複数の点は現実の個々の粒子と見なされる。ただし N 個の粒子は密に分布しており、 μ 空間を運動する流体の塊と見なせるものとし、その体積を $\mu(t)$ とする。するとやはり

$$\operatorname{div} \mathbf{f} = \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial \dot{x}_i}{\partial x_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) = \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial^2 H}{\partial x_i \partial p_i} - \frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial x_i} \right) = 0, \quad \therefore \frac{d}{dt}|\mu(t)| = 0$$

となって、 μ 空間の位相体積も不変である。実際、これは形式的には Γ 空間の体積変化率を、特に 1 粒子系に対して書いた式と見なせる。

■力が速度に依る場合 実は個々の粒子に作用する力が粒子の速度に依存する場合、Liouville の定理は一般には成り立たない。このことを付録 F.2 で確かめる。上記の Liouville の定理の証明と一見矛盾する結果となるのは次の事情による。すなわち力が速度 (運動量) に依存するとき、粒子の正準運動量は力学的運動量とは異なり得る。とことが Hamilton 方程式における運動量変数は正準運動量であって力学的運動量ではないから、空間座標と力学的運動量によって張られる位相空間の体積に対して、上記の証明は適用できない。

速度に依存する力の重要な例として、荷電粒子が磁場から受ける Lorentz 力が挙げられる。実は Lorentz 力に対しては、結果的に Liouville の定理が成り立つことを付録 F.3 で示す。

F.1 体積変化率の公式 (178) の証明

まず一般に $n \times n$ の行列 A と単位行列 E に対して、

$$\det(E + tA) = 1 + t\text{Tr}A + O(t^2) \quad (179)$$

が成り立つ [6, pp.70–71]。実際、 $\varepsilon^{1 \cdots n} = 1$ を満たす反対称テンソル $\varepsilon^{i_1 \cdots i_n}$ を用いて行列式を定義に従って計算すると、

$$\begin{aligned} & \det(E + tA) \\ &= \varepsilon^{i_1 \cdots i_n} (E + tA)_{1i_1} \cdots (E + tA)_{ni_n} \\ &= \varepsilon^{i_1 \cdots i_n} \delta_{1i_1} \cdots \delta_{ni_n} \\ & \quad + \varepsilon^{i_1 \cdots i_n} \{ (A_{1i_1} \delta_{2i_2} \cdots \delta_{ni_n}) + (\delta_{1i_1} A_{2i_2} \delta_{3i_3} \cdots \delta_{ni_n}) + \cdots + (\delta_{1i_1} \cdots \delta_{n-1, i_{n-1}} A_{ni_n}) \} t + O(t^2) \\ &= \varepsilon^{1 \cdots n} + (\varepsilon^{i_1 2 \cdots n} A_{1i_1} + \varepsilon^{1 i_2 3 \cdots n} A_{2i_2} + \cdots + \varepsilon^{1 \cdots (n-1) i_n} A_{ni_n}) t + O(t^2) \\ &= 1 + \varepsilon^{1 \cdots n} (A_{11} + A_{22} + \cdots + A_{nn}) t + O(t^2) \\ &= 1 + (\text{Tr}A) t + O(t^2) \end{aligned}$$

となる。

ここで動点の時刻 t_0 における初期位置 \mathbf{X} から時刻 $t = t_0 + \Delta t$ における位置 $\mathbf{X}(t)$ への変化を座標変換と見なして、体積を

$$|\Delta(t)| = \int_{\Delta(t_0)} \frac{\partial(\mathbf{X}(t))}{\partial(\mathbf{X})} d^n X \quad (180)$$

と書く。上記の公式 (179) を適用すると、上式右辺における Jacobian は

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\mathbf{X}(t))}{\partial(\mathbf{X})} &= \det \left(E + \left(\frac{\partial f^i(\mathbf{X})}{\partial X^j} \right) \Delta t + O(\Delta t^2) \right) \\ &= 1 + \text{Tr} \left(\frac{\partial f^i(\mathbf{X})}{\partial X^j} \right) \Delta t + O(\Delta t^2) \\ &= 1 + (\text{div} \mathbf{f}) \Delta t + O(\Delta t^2) \end{aligned}$$

と計算される。よって式 (178):

$$\left. \frac{d}{dt} |\Delta(t)| \right|_{t=t_0} = \int_{\Delta(t_0)} (\text{div} \mathbf{f}) d^n X$$

を得る。

なお $n = 3$ 次元空間では、流体の有限の領域 V にわたる速度場 \mathbf{v} の積分は発散定理により

$$\int_V (\nabla \cdot \mathbf{v}) d^3x = \int_S \mathbf{v} \cdot d\mathbf{S}$$

と書き換えられる (ただし S は V の表面, $d\mathbf{S}$ は面積要素ベクトル). これは右辺を見ると分かるように, 確かに流体 V の体積変化を表している.

F.2 力が速度に依る場合

$6N$ 次元の Γ 空間における動点 $\mathbf{X}(t) = (q, p)$ に対して, 付録 F.1 の体積 (180) における Jacobian を直接的に評価しよう. 各粒子の質量を m , 位置を \mathbf{x} , 運動量を \mathbf{p} とし, 粒子に作用する力を \mathbf{F} と書く (ここで粒子を指定する添字は省略している). まず簡単のために運動量の非相対論的表式 $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$ を利用すると,

$$\mathbf{x}(t) = \mathbf{x}(t_0) + \frac{\mathbf{p}(t_0)}{m} \Delta t + O(\Delta t^2), \quad \mathbf{p}(t) = \mathbf{p}(t_0) + \mathbf{F}(t_0) \Delta t + O(\Delta t^2)$$

であり, Jacobi 行列は

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial q(t)}{\partial q(t_0)} & \frac{\partial q(t)}{\partial p(t_0)} \\ \frac{\partial p(t)}{\partial q(t_0)} & \frac{\partial p(t)}{\partial p(t_0)} \end{pmatrix} = 1 + A \Delta t + O(\Delta t^2), \quad A \equiv \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{\partial p} \\ \frac{\partial F}{\partial x} & \frac{\partial F}{\partial p} \end{pmatrix}$$

となる. ただし各シンボル $(\partial q(t)/\partial q(t_0)), \dots$ はそれぞれ $3N \times 3N$ の行列であり, 例えば $\frac{\partial F}{\partial p}$ については, 各粒子に対して定義される 3×3 の行列

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial F_i}{\partial p_j} \end{pmatrix}$$

が N 個, 対角部分に並んでいる. 付録 F.1 で示した公式 (179) を適用すると, Jacobian は

$$J = \frac{\partial(q(t), p(t))}{\partial(q(t_0), p(t_0))} = 1 + \sum_{N \text{ 粒子}} \sum_{k=1}^3 \frac{\partial F_k}{\partial p_k} \Delta t + O(\Delta t^2)$$

と計算される. すると粒子に働く力が

$$\sum_{k=1}^3 \frac{\partial F_k}{\partial p_k} = 0$$

を満たさない限り, 位相空間を運動する領域の体積は不変に保たれない. 特に運動量 \mathbf{p} に依らない力 \mathbf{F} に対しては, 条件 $\sum_{k=1}^3 \frac{\partial F_k}{\partial p_k} = 0$ が満たされるので, 位相体積は不変となる (Liouville の定理).

同じ事情は相対論的力学においても成り立つ. 粒子の 4 元運動量を $p = (p^0, \mathbf{p})$, \mathbf{F} を運動量の座標時間による微分 $d\mathbf{p}/dt$ と等置される力とすると, 座標で測った粒子の速度は $\mathbf{v} = c\mathbf{p}/p^0$ なので,

$$\mathbf{x}(t) = \mathbf{x}(t_0) + \frac{c\mathbf{p}(t_0)}{p^0} \Delta t + O(\Delta t^2), \quad \mathbf{p}(t) = \mathbf{p}(t_0) + \mathbf{F}(t_0) \Delta t + O(\Delta t^2)$$

となる. すると同様の表記で, やはり

$$A = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{c\mathbf{p}}{p^0} \right) \\ \frac{\partial F}{\partial x} & \frac{\partial F}{\partial p} \end{pmatrix}, \quad J = \det(E + A \Delta t) + O(\Delta t^2) = 1 + \sum_{N \text{ 粒子}} \sum_{k=1}^3 \frac{\partial F_k}{\partial p_k} \Delta t + O(\Delta t^2)$$

が得られる*47.

*47 ただしここでは符号系 $(-+++)$ を持つ計量テンソルを想定して, 反変ベクトルの空間成分の添字を下付きにしてある.

F.3 Lorentz 力

電荷 e が磁束密度 \mathbf{B} から受ける Lorentz 力

$$\mathbf{F} = e\mathbf{v} \times \mathbf{B}$$

に対しては、付録 F.2 で見た条件 $\sum_{k=1}^3 \frac{\partial F_k}{\partial p_k} = 0$ が満たされるので、Liouville の定理は結果的に正しい。実際、粒子の速度の非相対論的な表式 $\mathbf{v} = \mathbf{p}/m$ に対して、このことは次のように確かめられる。

$$F_k = \varepsilon_{krs} \frac{p_r}{m} B_s, \quad \therefore \frac{\partial F_k}{\partial p_i} = \varepsilon_{krs} \frac{\delta_{ir}}{m} B_s = \varepsilon_{kis} \frac{B_s}{m}, \quad \therefore \frac{\partial F_k}{\partial p_k} = \varepsilon_{kks} \frac{B_s}{m} = 0.$$

相対論的力学においても、同じ結果が得られる。 $\mathbf{F} = e\mathbf{v} \times \mathbf{B}$ は運動量の座標時間による微分 $d\mathbf{p}/dt$ と等置される通常の力の正しい表式となっており、単に座標で測った速度を相対論的表式 $\mathbf{v} = \mathbf{p}/m$ に置き換えれば良い。すると

$$\frac{\partial F_i}{\partial p_i} = \frac{\partial}{\partial p_i} (\varepsilon_{ijk} v_j B_k) = c\varepsilon_{ijk} \left(\frac{\partial}{\partial p_i} \frac{p_j}{p^0} \right)$$

の最右辺において

$$\frac{\partial}{\partial p_i} \frac{p_j}{p^0} = \frac{\delta_{ij}}{p^0} + p_j \left\{ -\frac{1}{(p^0)^2} \right\} \frac{p_i}{p^0} = \frac{\delta_{ij}}{p^0} - \frac{p_i p_j}{(p^0)^3} \quad (\because p^0 = \sqrt{(mc)^2 + \mathbf{p}^2})$$

は添字 i, j に関して対称であり、 ε_{ijk} は添字 i, j に関して反対称なので、 $\frac{\partial F_i}{\partial p_i} = 0$ となる。

付録 G 準古典的な波動関数と Bohr-Sommerfeld の量子化の規則

ここでは Schrödinger 方程式を準古典的極限へと移行して, Bohr-Sommerfeld の量子化の規則を導き, さらにそこから, (空間的) 自由度 f の系の微視状態が位相空間に体積 h^f を占めること (§ 12) を説明する.

G.1 概要

波動関数 ψ の解釈 [30, pp.136–138]

時間に依存する波動方程式 (ポテンシャル V は実数)

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) \psi$$

$$\Rightarrow \text{連続の方程式} \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0, \quad (\text{確率保存}) \quad (181)$$

$$\rho \equiv |\psi|^2 : \text{確率密度}, \quad \mathbf{j} \equiv \frac{\hbar}{m} \text{Im}(\psi^* \nabla \psi) : \text{確率の流れ.} \quad (182)$$

(上式 (181) の導出は付録 G.2 参照.)

波動関数の位相の空間変化が確率の流れを示す:

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \sqrt{\rho(\mathbf{x}, t)} e^{iS(\mathbf{x}, t)/\hbar} \Rightarrow \mathbf{j} = \frac{\rho \nabla S}{\hbar}. \quad (183)$$

(上式 (183) の導出は付録 G.2 参照.)

平面波 (運動量固有関数) $\psi \sim e^{i(\mathbf{p} \cdot \mathbf{x} - Et)}$ では $\nabla S = \mathbf{p}$ なので, 確率の流れ (182) は $\mathbf{j} = \rho \nabla S / m = \rho \mathbf{p} / m$ となる. これはある種の速度 “ \mathbf{v} ” = \mathbf{p} / m を定義して, \mathbf{j} を流れの密度としてもっともな形 $\mathbf{j} = \rho \mathbf{v}$ に表せることを意味している. しかしながら, 量子力学では位置と速度を同時に正確に測定することはできないため, 各位置で定義された速度 “ \mathbf{v} ” を文字通りに解釈してはならない.

古典的極限 [30, pp.139–140]

波動関数を

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \sqrt{\rho(\mathbf{x}, t)} e^{iS(\mathbf{x}, t)/\hbar}$$

と書くと, 時間に依存する波動方程式は

$$\begin{aligned} & \sqrt{\rho} \left(\frac{1}{2m} |\nabla S|^2 + V + \frac{\partial S}{\partial t} \right) \\ & - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \sqrt{\rho} - \frac{i\hbar}{m} (\nabla \sqrt{\rho}) \cdot (\nabla S) - \frac{i\hbar}{2m} \sqrt{\rho} \nabla^2 S - i\hbar \frac{\partial \sqrt{\rho}}{\partial t} = 0 \end{aligned} \quad (184)$$

となる (導出は付録 G.2). ここで \hbar を

$$\hbar |\nabla^2 S| \ll |\nabla S|^2 \quad (185)$$

などの意味で小さな量と見なせると仮定して, \hbar を含む項を落とすと

$$\frac{1}{2m} |\nabla S|^2 + V + \frac{\partial S}{\partial t} = 0 \quad (186)$$

を得る。これは S を作用と見なせば、Hamilton-Jacobi の方程式 (付録 G.2) である。

また古典力学において運動量は $\mathbf{p}_{\text{古典的}} = \nabla S$ と表されるため、粒子は波面 $S = \text{const.}$ に垂直な方向に進むことになる。このことは、波動光学の短波長極限にあたる幾何光学において、光が波面に垂直な方向に進む光線を成すことに類似している。

半古典的 (WKB) 近似 [30, pp.140–142]

1 次元の空間においてエネルギー E (一定) の定常状態を考え、波動関数 $\psi = \sqrt{\rho}e^{iS/\hbar}$ に対し、 S を作用とする：

$$\begin{aligned} S(x, t) &= W(x) - Et, \\ W(x) &= \pm \int^x p(x') dx' : \text{簡約された作用}, \\ p(x') &= \sqrt{2m(E - V(x'))} = \begin{cases} \sqrt{2m(E - V(x'))} & (E > V) \\ i\sqrt{2m(V(x') - E)} & (E < V) \end{cases} \end{aligned}$$

- このとき $\hbar \rightarrow 0$ で成り立つ Hamilton-Jacobi 方程式 (186):

$$\frac{1}{2m} |\nabla S|^2 + V + \frac{\partial S}{\partial t} = 0$$

が満たされる ($\frac{1}{2m} |\nabla S|^2 \rightarrow \frac{1}{2m} \left| \frac{\partial S}{\partial x} \right|^2 = E - V, \frac{\partial S}{\partial t} = -E$)。

- このとき

$$\sqrt{\rho} = \frac{\text{const}}{[E - V]^{1/4}} \quad (187)$$

となる。実際、

$$\text{定常状態における連続の式} \quad 0 = \frac{\partial j_x}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\rho \partial_x S}{m} \right),$$

$$\therefore \text{const} = \rho \partial_x S = \rho \frac{dW}{dx} = \pm \sqrt{2m(E - V(x))}$$

である (この結果の解釈は付録 G.2 参照)。

以上より WKB 解

$$E > V \quad \psi(x, t) \simeq \frac{\text{const}}{[E - V(x)]^{1/4}} \exp \left[\frac{i}{\hbar} \left(\pm \int^x \sqrt{2m(E - V(x'))} dx' - Et \right) \right], \quad (188)$$

$$E < V \quad \psi(x, t) \simeq \frac{\text{const}}{[V(x) - E]^{1/4}} \exp \left[\frac{1}{\hbar} \left(\pm \int^x \sqrt{2m(V(x') - E)} dx' - Et \right) \right] \quad (189)$$

を得る (指数関数の中身は同じものである)。

作用

$$S = \pm \int^x \sqrt{2m(E - V(x'))} dx' - Et$$

に対して、Hamilton-Jacobi 方程式の導出に用いた条件 (185): $\hbar |\nabla^2 S| \ll |\nabla S|^2$ は短波長の極限、すなわち

$$\lambda \left| \frac{dV}{dx} \right| \ll |E - V| \quad (\lambda \text{ は de Broglie 波長}) \quad (190)$$

\Leftrightarrow 1 波長進んだときのポテンシャルの変化 $\lambda \left| \frac{dV}{dx} \right|$ が ($|E - V|$ に比べて) 小さい

\Leftrightarrow ポテンシャルが緩やかに変化する間に de Broglie 波は幾度も振動する

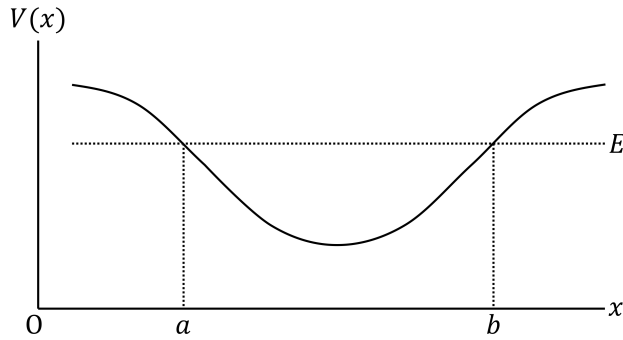


図 114 古典的転回点 $x = a, b$

を意味する (上式 (190) の導出は付録 G.2 参照).

Bohr-Sommerfeld の量子化の規則

図 114 のようなポテンシャル $V(x)$ において, 古典的転回点 $x = a, b$ の近くでは $E \simeq V$ より $|p(x)|$ が小さくなり, 短波長の条件が満たされない. そこで転回点を挟んで異なる領域の WKB 解を適切に接続する必要がある. 証明抜きに述べると, 転回点付近でポテンシャル $V(x)$ を 1 次関数で近似した場合の解を媒介する手法では, 波動関数の一価性の条件から

$$\int_a^b p(x) dx = \left(n + \frac{1}{2}\right) \pi \hbar \quad (191)$$

が見出される (n は整数) [30, pp.142–145].

しかしながら, 同様の結果をより乱暴に得るには, 領域 $a \leq x \leq b$ の波動関数 (188):

$$\psi(x) = \frac{C_1}{\sqrt{p}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_{x_0}^x p dx\right) + \frac{C_2}{\sqrt{p}} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{x_0}^x p dx\right)$$

に対して, 転回点 $x = a, b$ でゼロになるという境界条件を課せば十分である [16, pp.132–135]. (ただし定常状態における波動関数の時間依存性 $e^{-iEt/\hbar}$ を省いた. x_0 は適当な積分の下限であり, C_1, C_2 は定係数である.) この措置は, 古典的には粒子の侵入不可能な領域 $x < a, b < x$ において, 波動関数が (式 (189) に従って) 急速に減衰することから正当化される. このとき波動関数は

$$\psi = \frac{C}{\sqrt{p}} \sin\left(\frac{1}{\hbar} \int_a^x p dx\right) = \frac{C'}{\sqrt{p}} \sin\left(\frac{1}{\hbar} \int_x^b p dx\right)$$

という形をとり, 上式 (191) は粗い結果

$$\int_a^b p dx = n\pi\hbar, \quad \therefore \oint p dx = 2\pi n\hbar (= nh) \quad (192)$$

に置き換わる (導出は付録 G.2 参照). ただし第 1 式までは運動量を $p(x) = \sqrt{2m(E - V(x))} \geq 0$ で定義してきたのに対し, 第 2 式では x が b から a まで減少するときの運動量を $p \leq 0$ と見なす. 上式 (192) は前期量子論における Bohr-Sommerfeld の量子化の規則として知られている. 例えば Bohr の水素原子模型に対して, 左辺の積分 $\oint p dx$ は電子の運動量 p の円軌道 (半径 r) に沿った線積分と解釈できるので, これはよく知

られた Bohr の量子条件 $p \times 2\pi r = nh$ (または軌道角運動量 $pr = n\hbar$) を与える (de Broglie 波 (波長 λ) が円周上に定常波を作る条件 $2\pi r = n\lambda$ である).

量子条件 (192) において, 仮定により \hbar は小さな量と見なされるので, 右辺の整数 n は大きな量である. したがって上式 (191) との因子 $1/2$ の違いは重要でない.

なお波動関数が $x = a$ から $x = b$ までの区間でゼロになる回数は $n - 1 \simeq n$ であり, これが量子数 n の意味となる. 隣り合う波動関数がゼロの点の間隔 ($\sim (b - a)/n$) は de Broglie 波長の目安となるから, n が大きいことは波長が短い場合を考えていることと整合している.

Bohr-Sommerfeld の量子条件 (192) は次のように解釈できる [16, pp.137-138]. すなわち左辺の積分 $\oint p dx$ は位相空間 (xp 平面) において, 粒子の古典的な周期運動の軌道が囲む面積である. 他方, 量子数 n は考えている位相軌道のエネルギーを超えないエネルギーを持つ量子状態の数である. よって準古典的な場合には, 個々の量子状態は位相空間に面積 $h (= 2\pi\hbar)$ を占めると言うことができる. f 個の自由度を持つ系の準古典的運動に対する, この結果の一般化は直接的である. すなわち各量子状態は位相空間に体積 h^f を占める.

自由粒子系

理想気体の統計力学による取り扱いや, 粒子の散乱の量子論では, 特に自由粒子の量子状態に興味を持たれる. ところが十分大きな空間体積の中の自由運動は常に準古典的だから, 微視的状态の位相空間に占める体積が h^s で与えられることはこの場合にも適用できる [16, pp.138-139].

自由粒子系に対してはこの結果を, 改めて次のように導くこともできる. 1 辺 L , 体積 $V = L^3$ の立方体領域 $0 \leq x, y, z \leq L$ における 1 つの粒子を考えよう. この粒子の波動関数 $\psi(\mathbf{r})$ に周期境界条件

$$\psi(x + L, y, z) = \psi(x, y + L, z) = \psi(x, y, z + L) = \psi(x, y, z)$$

を課す. このとき波動関数は周期境界条件の下で許容される波数 $\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L}\mathbf{n}$ (ただし $\mathbf{n} = (n_1, n_2, n_3)$ は整数を成分に持つベクトル) を用いて,

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$

と展開される. 離散的な波数 $\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L}\mathbf{n}$ の 1 つ 1 つは波数空間に体積 $(2\pi/L)^3$ を占めるので, 波数空間の体積要素 $\Delta^3 k$ に含まれる波数 \mathbf{k} の数は $\frac{\Delta^3 k}{(2\pi/L)^3}$ である. ところで波数 \mathbf{k} は運動量の固有値 $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ に対応するから, これは運動量空間の体積要素 $\Delta^3 p$ に含まれる固有振動の数が^s

$$\frac{\Delta^3 p}{(2\pi\hbar/L)^3} = \frac{V\Delta^3 p}{h^3}$$

であることを意味する^{*48}. これは各量子状態が位相空間に体積 h^3 を占めることと整合している.

粒子が N 個ある場合への一般化は直接的である. $3N$ 次元の運動量空間の体積要素 $\Delta^{3N} p$ に含まれる状態数は

$$\frac{V^N \Delta^{3N} p}{h^{3N}}$$

^{*48} なお, エネルギー固有値は

$$E = \frac{(\hbar\mathbf{k})^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 \mathbf{n}^2$$

と表されるので, 隣り合うエネルギー準位の差

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2$$

は $L \rightarrow \infty$ のとき $\Delta E \rightarrow 0$ となる. すなわち大きな体積 V を想定すれば, エネルギー準位は密集していると考えて良い.

で与えられる.

G.2 式の導出など

■確率の流れ (182) について 式 (182):

$$\mathbf{j} = -\frac{i\hbar}{2m} [\psi^* \nabla \psi - (\nabla \psi^*) \psi] = \frac{\hbar}{m} \text{Im}(\psi^* \nabla \psi)$$

は

$$\mathbf{j} = \text{Re} \left[\psi^* \frac{\hbar}{im} \nabla \psi \right]$$

とも書ける.

■連続の式 (181) の導出 Schrödinger 方程式

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) \psi$$

を利用すると,

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} &= \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \\ &= \psi^* \left\{ \frac{1}{i\hbar} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) \psi \right\} + \psi \left\{ -\frac{1}{i\hbar} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) \psi^* \right\} \\ &= \frac{i\hbar}{2m} (\psi^* \nabla^2 \psi - \psi \nabla^2 \psi^*) \end{aligned}$$

を得る. また確率の流れの式 (182):

$$\mathbf{j} = -\frac{i\hbar}{2m} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*)$$

より

$$\nabla \cdot \mathbf{j} = -\frac{i\hbar}{2m} (\psi^* \nabla^2 \psi - \psi \nabla^2 \psi^*)$$

となる. これらを辺々足すと, 連続の式 (181) が導かれる.

■確率の流れ (183) の導出 $\psi = \sqrt{\rho} e^{iS/\hbar}$ に対して

$$\nabla \psi = (\nabla \sqrt{\rho}) e^{iS/\hbar} + \sqrt{\rho} \frac{i \nabla S}{\hbar} e^{iS/\hbar}, \quad \therefore \psi^* \nabla \psi = \sqrt{\rho} \nabla \sqrt{\rho} + \frac{i}{\hbar} \rho \nabla S$$

なので, 確率の流れの式 (182) は式 (183):

$$\mathbf{j} = \frac{\hbar}{m} \text{Im}(\psi^* \nabla \psi) = \frac{\rho \nabla S}{m}$$

を与える.

■式 (184) の導出 式 (184) を得るには, $\sqrt{\rho}$ の微分を実行して

$$\partial_\mu \sqrt{\rho} = \frac{\partial_\mu \rho}{2\sqrt{\rho}}, \quad \mu = t, x, y, z$$

とする必要はない.

$\nabla^2 \psi$ について考える. 微分公式

$$(uv)'' = u''v + 2u'v' + uv''$$

を $u = \sqrt{\rho}, v = e^{iS/\hbar}$ として適用すると,

$$\partial_k^2 \psi = \left\{ \partial_k^2 \sqrt{\rho} + 2\frac{i}{\hbar} (\partial_k \sqrt{\rho}) (\partial_k S) + \sqrt{\rho} \left(\frac{i}{\hbar} \partial_k S \right)^2 + \frac{i}{\hbar} \sqrt{\rho} \partial_k^2 S \right\} e^{iS/\hbar}$$

が各成分 k に対して成り立つ. そこで両辺 k について和をとると (すなわち繰り返された添字 k について和をとるものと見なすと), $\nabla^2 \psi$ の式が得られる.

こうして $\psi = \sqrt{\rho} e^{iS/\hbar}$ に対して Schrödinger 方程式

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) \psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}$$

の各項を書き換えると,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\nabla^2 \sqrt{\rho} + \frac{2i}{\hbar} (\nabla \sqrt{\rho}) \cdot (\nabla S) - \frac{1}{\hbar^2} \sqrt{\rho} |\nabla S|^2 + \frac{i}{\hbar} \sqrt{\rho} \nabla^2 S \right] + \sqrt{\rho} V = i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial t} \sqrt{\rho} + \frac{i}{\hbar} \sqrt{\rho} \frac{\partial S}{\partial t} \right)$$

となるので, 式 (184) が得られる.

■Hamilton-Jacobi 理論 Hamilton-Jacobi 理論について復習する [9, pp.175–177, pp.186–187]. 系の軌道 $q_i(t)$ の変分に伴う作用 S の変化は

$$\delta S = \left[\sum_i \frac{\partial L}{\partial q_i} \delta q_i \right]_{t_0}^t + \int_{t_0}^t \sum_i \left(\frac{\partial L}{\partial q_i} - \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) \delta q_i dt$$

である. これ以降, 作用の積分路を系の実際の軌道に限定し, 作用を終点の時刻と座標の値 (t, q) の関数と見なす ($q = \{q_i\}$). すなわち積分の始点 (t_0, q_0) は固定されており, 我々が終点 (t, q) を指定すると, それに応じて始点 (t_0, q_0) と終点 (t, q) を結ぶ現実の運動に対応する軌道が積分路として定まる. 実際に起こる運動の軌道は Lagrange 方程式を満たすので, このとき上式右辺の積分は消え, 終点の座標の変化 δq_i に伴う作用の変化の式 $\delta S = \sum_i p_i \delta q_i$ が得られる. この関係から, 座標についての作用の偏導関数は

$$\frac{\partial S}{\partial q_i} = p_i$$

となる. さらに時間についての作用の偏導関数 $\partial S / \partial t$ が

$$L = \frac{dS}{dt} = \frac{\partial S}{\partial t} + \sum_i \frac{\partial S}{\partial q_i} \dot{q}_i = \frac{\partial S}{\partial t} + \sum_i p_i \dot{q}_i, \\ \therefore \frac{\partial S}{\partial t} = L - \sum_i p_i \dot{q}_i = -H$$

と求まる。こうして作用積分は

$$S = \int \left(\sum_i p_i dq_i - H dt \right)$$

の形に書ける。

さらに $\frac{\partial S}{\partial t} = -H(q, p, t)$ における運動量を $p_i = \frac{\partial S}{\partial q_i}$ で置き換えると、関数 $S(q, t)$ に対する Hamilton-Jacobi 方程式

$$\frac{\partial S}{\partial t} + H \left(\{q_i\}, \left\{ \frac{\partial S}{\partial q_i} \right\}, t \right) = 0$$

を得る。

■式 (187) の解釈 これはある場所に粒子を見出す確率が速度 v に逆比例することと整合している。古典論において、このことは次のように理解できる。同一のポテンシャルの中で独立に運動する複数の粒子が x 軸上に定常流を作っているとすると、その粒子数密度を n 、流れの速度を v とし、粒子数の保存則は

$$\frac{\partial}{\partial x}(nv) = 0, \quad \therefore nv = \text{const}(\text{時間的, 空間的に})$$

(位置 x に特定の粒子を見出す確率) $\propto n \propto 1/v$

となる。我々は § 14 でこのことを学んだ。

■短波長の条件式 (190) の導出 式 (185): $\hbar |\nabla^2 S| \ll |\nabla S|^2$ は、 $S(x, t) = W(x) - Et$ および

$$\begin{cases} \frac{dW}{dx} = \pm \sqrt{2m(E - V)} \\ \frac{d^2W}{dx^2} = \pm \sqrt{2m} \frac{-V'}{2\sqrt{E - V}} \end{cases}, \quad \therefore \begin{cases} \left| \frac{dW}{dx} \right|^2 = 2m(E - V) \\ \left| \frac{d^2W}{dx^2} \right| = \sqrt{\frac{m}{2(E - V)}} |V'| \end{cases}$$

により、

$$\hbar \sqrt{\frac{m}{2(E - V)}} |V'| \ll 2m(E - V), \quad \therefore \frac{\hbar}{\sqrt{2m(E - V)}} \ll \frac{2(E - V)}{|V'|}$$

と書き換えられる。ここで最後の式の左辺は

$$\lambda \equiv \frac{\lambda}{2\pi} = \frac{1}{|k|} = \frac{\hbar}{p} = \frac{\hbar}{\sqrt{2m(E - V)}}$$

なので、式 (190) を得る。

■Bohr-Sommerfeld の量子条件 (192) の導出 領域 $a \leq x \leq b$ の波動関数 (188):

$$\psi(x) = \frac{C_1}{\sqrt{p}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_{x_0}^x p dx\right) + \frac{C_2}{\sqrt{p}} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{x_0}^x p dx\right)$$

に対して境界条件

$$0 = \psi(a) = \frac{C_1}{\sqrt{p}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_{x_0}^a p dx\right) + \frac{C_2}{\sqrt{p}} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{x_0}^a p dx\right)$$

を課すと、

$$C_1 = \frac{C}{2i} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_a^{x_0} p dx\right), \quad C_2 = -\frac{C}{2i} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_a^{x_0} p dx\right)$$

とおけるので、波動関数は

$$\psi(x) = \frac{C}{\sqrt{p}} \sin\left(\frac{1}{\hbar} \int_a^x p dx\right)$$

と表される。これは確かに境界条件 $\psi(a) = 0$ を満たしていることが明白である。同様に境界条件 $\psi(b) = 0$ を考慮すると

$$\psi(x) = \frac{C'}{\sqrt{p}} \sin\left(\frac{1}{\hbar} \int_x^b p dx\right)$$

を得る。

これらが a と b の任意の x で一致する条件を丁寧に調べると、以下ようになる。位相を $\alpha(x) = \frac{1}{\hbar} \int_a^x p dx, \beta(x) = \frac{1}{\hbar} \int_x^b p dx$ と略記すると、波動関数の 2 通りの表現が一致する条件は

$$\begin{aligned} 0 &= C \sin \alpha - C' \sin \beta \\ &= \frac{C + C'}{2} (\sin \alpha - \sin \beta) + \frac{C - C'}{2} (\sin \alpha + \sin \beta) \\ &= (C + C') \sin \frac{\alpha - \beta}{2} \cos \frac{\alpha + \beta}{2} + (C - C') \cos \frac{\alpha - \beta}{2} \sin \frac{\alpha + \beta}{2} \end{aligned}$$

と書き直される。ここで $\alpha + \beta$ は x に依らない定数となるので、上式が任意の x で成り立つ条件は

$$\frac{\alpha + \beta}{2} = \frac{2n + 1}{2} \pi \quad \text{かつ} \quad C - C' = 0, \quad \text{または} \quad \frac{\alpha + \beta}{2} = n\pi \quad \text{かつ} \quad C + C' = 0$$

である。これらは $\alpha + \beta = n\pi$:(192) かつ $C = (-1)^{n+1} C'$ とまとめられる。

付録 H d 次元球の体積

§ 16 の補足で引用した，半径 R の d 次元球に関する体積の公式を導こう [12, pp.50–52] [4, pp.130–131].
 d 次元球体

$$B^d(R) : x_1^2 + x_2^2 + \cdots + x_d^2 \leq R^2$$

と，それを囲う $(d-1)$ 次元球面

$$S^{d-1}(R) : x_1^2 + x_2^2 + \cdots + x_d^2 = R^2$$

を定義する．このように“球体” (ball) と“球面” (sphere) は日常的には混同されがちであるけれど，数学的には区別される．球体と球面の“体積”を

$$V_d(R) = \text{vol}(B^d(R)), \quad S_{d-1}(R) = \text{vol}(S^d(R))$$

と表記する．例えば

- $d = 2$
 $B^2(R)$ は円盤，その体積 (面積) は $V_2(R) = \pi R^2$
 $S^1(R)$ は円周，その体積 (長さ) は $S_1(R) = 2\pi R$
- $d = 3$
 $B^3(R)$ は球体，その体積は $V_3(R) = 4\pi R^3/3$
 $S^2(R)$ は球面，その体積 (面積) は $S_2(R) = 4\pi R^2$

である．なお引数 R を省いてある場合には $R = 1$ を意味するものとする：

$$B^d = B^d(1), \quad V_d = V_d(1), \quad S^{d-1} = S^{d-1}(1), \quad S_{d-1} = S_{d-1}(1).$$

球面 $S^{d-1}(R)$ の体積 $S_{d-1}(R)$ を計算する．

$$S_{d-1}(R) = R^{d-1} S_{d-1}$$

により，単位球面の体積 S_{d-1} を求めれば充分である*49． $r^2 \equiv x_1^2 + x_2^2 + \cdots + x_d^2$ に対して積分

$$I_d \equiv \int_{\mathbf{R}^d} dx_1 dx_2 \cdots dx_d e^{-r^2}$$

の 2 通りの計算結果

$$\begin{aligned} I_d &= \prod_{i=1}^d \int_{-\infty}^{\infty} dx_i e^{-x_i^2} = \pi^{d/2}, & (\text{Gauss 積分}) \\ I_d &= \int_0^{\infty} dr S_{d-1}(r) e^{-r^2} & (\text{球殻積分}) \\ &= S_{d-1} \int_0^{\infty} dr r^{d-1} e^{-r^2} \\ &= \frac{1}{2} S_{d-1} \int_0^{\infty} dt e^{-t} t^{\frac{d}{2}-1} & (t = r^2) \\ &= \frac{1}{2} S_{d-1} \Gamma\left(\frac{d}{2}\right) \end{aligned}$$

*49 単位球面の半径は無次元であり，半径 R との相似比 R が長さの次元を担う．

を等置して

$$S_{d-1} = \frac{2\pi^{d/2}}{\Gamma(d/2)}$$

を得る。ただし

$$\Gamma(x) \equiv \int_0^\infty dt e^{-t} t^{x-1}, \quad x > 0$$

はガンマ関数であり、引数が整数または半整数のガンマ関数は

$$\Gamma\left(\frac{2n-1}{2}\right) = \frac{2n-3}{2} \cdot \frac{2n-5}{2} \cdots \frac{1}{2} \sqrt{\pi},$$
$$\Gamma(n) = (n-1)!$$

(ただし n は自然数) となることから S_{d-1} の値が具体的に計算される。以上より球面の体積の公式は

$$S_{d-1}(R) = \frac{2\pi^{d/2}}{\Gamma(d/2)} R^{d-1}$$

となる。これは $S_1(R) = 2\pi R, S_2(R) = 4\pi R^2$ を再現する。

ここで得た球面の体積の表式を用いると、球殻積分により球体の体積が

$$V_d(R) = \int_0^R dr S_{d-1}(r) = \frac{2\pi^{d/2}}{\Gamma(d/2)} \int_0^R dr r^{d-1} = \frac{\pi^{d/2}}{\frac{d}{2}\Gamma(\frac{d}{2})} R^d = \frac{\pi^{d/2}}{\Gamma(\frac{d}{2} + 1)} R^d$$

と導かれる。これは $V_2(R) = \pi R^2, V_3(R) = \frac{4}{3}\pi R^3$ を含んでいる。

付録 I 弾性体の理論

ここでは § 32 の弾性波の補足として、弾性体の理論について必要事項をまとめる。我々は等方的な線形弾性体を仮定して、ひずみと応力の関係式を説明し、運動方程式を立てる。

I.1 変形 [31, pp.102–105]

ひずみがないときに位置 \mathbf{x} にあった弾性体の要素 (質点・粒子として扱う) の、時刻 t におけるひずみによる変位を $\mathbf{D}(\mathbf{x}, t)$ と表す。その成分を

$$\mathbf{D} = (\xi, \eta, \zeta) = (\xi_1, \xi_2, \xi_3)$$

と表記しよう。そして、はじめに (ひずみがないときに) $\delta\mathbf{x}$ だけ隔たっていた 2 粒子の変位の差

$$\delta\xi_i = \frac{\partial\xi_i}{\partial x_j} \delta x_j$$

における係数を、対称部分と反対称部分に分けて

$$\frac{\partial\xi_i}{\partial x_j} = \frac{1}{2}E_{ij} + \frac{1}{2}F_{ij}, \quad E_{ij} \equiv \frac{\partial\xi_i}{\partial x_j} + \frac{\partial\xi_j}{\partial x_i}, \quad F_{ij} \equiv \frac{\partial\xi_i}{\partial x_j} - \frac{\partial\xi_j}{\partial x_i}$$

と書く。 $\mathbf{v} = \partial\mathbf{D}/\partial t$ は弾性体の位置 \mathbf{x} での速度であり^{*50}、 E_{ij}, F_{ij} はそれぞれ、連続体の変形速度テンソル $e_{ij} = \partial_i v_j + \partial_j v_i$ 、渦度 $\boldsymbol{\omega}$ に双対なテンソル $\Omega_{ij} = \partial_i v_j - \partial_j v_i = \varepsilon_{ijk}\omega_k$ と

$$E_{ij} = \frac{\partial e_{ij}}{\partial t}, \quad F_{ij} = \frac{\partial \Omega_{ij}}{\partial t}$$

のように関係付けられる。流体に対する e_{ij}, Ω_{ij} と同様、テンソル E_{ij} は変形を、 F_{ij} は剛体的な回転を表していると解釈できる [10, pp.30–34]。 E_{ij} をひずみテンソルと呼ぶ。

I.2 ひずみと応力の関係式 [31, pp.105–107]

連続体の第 j 軸に垂直な単位面積を介して、第 j 座標の大きい側が小さい側に及ぼす力の第 i 成分 $p_{ij} (= p_{ji})$ を応力と呼ぶ (応力テンソル p_{ij} の対称性は角運動量とトルクの関係から導かれる) [31, pp.99–102]。弾性体では、応力 p_{ij} とひずみ E_{ij} の間に 1 対 1 の対応関係があり、応力をゼロにするとひずみもゼロに戻る。このような取り扱い、ひずみがある値 (弾性の限界) より小さい範囲で有効である。そこで応力はひずみの 1 次式

$$p_{ij} = C_{ijkl} E_{kl}$$

で表されると仮定する (線形弾性体)。上式を一般化された **Hooke の法則** と呼ぶ。

ここでさらに等方的な弾性体を仮定すると、等方的な流体に対する変形速度と応力の関係 [10, p.184]

$$p_{ij} = (-p + \lambda e_{kk})\delta_{ij} + \mu e_{ij}$$

^{*50} 考察：粒子の位置ベクトルを $\mathbf{r}(\mathbf{x}, t) = \mathbf{x} + \mathbf{D}(\mathbf{x}, t)$ とすると、

$$\frac{\partial\mathbf{D}}{\partial t} = \frac{\partial\mathbf{r}}{\partial t} = \mathbf{v}(\mathbf{x}, t).$$

ここで \mathbf{x} は流体力学における Lagrange 座標の役割を果たす。

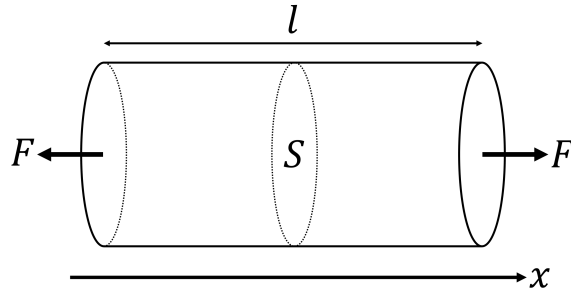


図 115 弾性体の両端に力 F を加えて引っ張る

の代わりに、ひずみと応力の関係

$$p_{ij} = \frac{1}{2}\lambda E_{kk}\delta_{ij} + \mu E_{ij} \quad (193)$$

が得られる^{*51}。ここでの λ, μ を **Lamé** (ラメ) 定数と呼ぶ。

1.3 種々の弾性率 [31, pp.107–110]

ひずみと応力の関係式 (193) の帰結をいくつか論じる。

■ $\lambda, \mu \leftrightarrow E, \sigma$ 図 115 のように x 軸に沿って弾性体 (長さ L , 断面積 S) を両側面から力 F で引っ張ったときの、一様な伸びを考える (全体で伸びた長さ ΔL)。このとき張力 $p_{xx} = F/S$ 以外の応力成分はゼロである。対称性より y, z 方向の縮み率 $-\partial\eta/\partial y, -\partial\zeta/\partial z$ は等しい。その x 方向の伸び率 $\partial\xi/\partial x = \Delta L/L$ との比として **Poisson 比**

$$\sigma \equiv \frac{-\partial\eta/\partial y}{\partial\xi/\partial x} = \frac{-\partial\zeta/\partial z}{\partial\xi/\partial x}$$

を定義すると、ひずみと応力の関係式 (193) に基づき、

$$\sigma = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)} \left(< \frac{1}{2} \right) \quad (194)$$

が得られる (導出は下記)。また応力 $F/S = p_{xx}$ と伸び率 $\Delta L/L = \partial\xi/\partial x$ は比例関係にあり、そこで局所的な関係

$$p_{xx} = E \frac{\partial\xi}{\partial x}$$

を用いて **Young 率** E を定義すると、

$$E = 2\mu + (1 - 2\sigma)\lambda \quad (195)$$

となる (導出は下記)。上式 (194), (195) は Lamé 定数 λ, μ を、測定可能な弾性率 E, σ で表せることを意味している。実際、式 (194), (195) を λ, μ について逆に解くと

$$\lambda = \frac{E\sigma}{(1 + \sigma)(1 - 2\sigma)}, \quad \mu = \frac{E}{2(1 + \sigma)} \quad (196)$$

を得る (導出は下記)。

^{*51} 仮定より圧力 $-p\delta_{ij}$ に対応する項は現れない。 $\lambda \rightarrow \lambda/2$ 。

付録 I.3 の式の導出と補足

■ x 方向の伸びにおける等方性 $\partial\eta/\partial y = \partial\zeta/\partial z$ について これはひずみと応力の関係式 (193):

$$(0 =) p_{yy} = \lambda \frac{\partial\xi}{\partial x} + (2\mu + \lambda) \frac{\partial\eta}{\partial y} + \lambda \frac{\partial\zeta}{\partial z},$$

$$(0 =) p_{zz} = \lambda \frac{\partial\xi}{\partial x} + \lambda \frac{\partial\eta}{\partial y} + (2\mu + \lambda) \frac{\partial\zeta}{\partial z}$$

を辺々引くことでも確かめられる.

■ Poisson 比の式 (194) の導出 ひずみと応力の関係式 (193):

$$p_{yy} = \lambda \frac{\partial\xi}{\partial x} + (2\mu + \lambda) \frac{\partial\eta}{\partial y} + \lambda \frac{\partial\zeta}{\partial z}$$

に $p_{yy} = 0$ と $\partial\eta/\partial y = \partial\zeta/\partial z$ を代入すると,

$$0 = \lambda \frac{\partial\xi}{\partial x} + 2(\lambda + \mu) \frac{\partial\eta}{\partial y}, \quad \therefore \sigma \equiv \frac{-\partial\eta/\partial y}{\partial\xi/\partial x} = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)} : (194)$$

が得られる.

■ Poisson 比 σ に関する考察 図 115 の円筒状の弾性体 (半径を r とおく) について, 体積 $V = \pi r^2 l$, $dV = \pi r(r dl + 2l dr)$ より

$$\sigma = \frac{-dr/r}{dl/l} = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{dV}{\pi r^2 dl} \right).$$

よって式 (194): $\sigma < 1/2$ は $dV > 0$ を意味する.

同じ伸び dl/l に対して太さ方向の縮み $-dr/r$ は, “伸びやすい” 材質ほど大きく, “固い” 材質ほど太さの方向にあまり縮まない*52. このため $\sigma_{ゴム} > \sigma_{ガラス}$ である.

直観的にも式の上でも理解できるように, 同じ伸び dl/l に対して太さの縮み $-dr/r$ が小さい材質ほど, 体積の増大 dV は大きく変化する. したがって “固い” 材質の方が同じ伸びに対する体積変化は大きいことになる (強引な変形と解釈できる).

■ Young 率の式 (195) の導出 ひずみと応力の関係式 (193):

$$p_{xx} = (2\mu + \lambda) \frac{\partial\xi}{\partial x} + \lambda \frac{\partial\eta}{\partial y} + \lambda \frac{\partial\zeta}{\partial z}$$

に Poisson 比の定義

$$\frac{\partial\eta}{\partial y} = \frac{\partial\zeta}{\partial z} = -\sigma \frac{\partial\xi}{\partial x}$$

を代入して $\partial\eta/\partial y, \partial\zeta/\partial z$ を消去すると, 応力 p_{xx} と伸び率 $\partial\xi/\partial x$ の比例関係

$$p_{xx} = [2\mu + (1 - 2\sigma)\lambda] \frac{\partial\xi}{\partial x}$$

が得られる. よって Young 率は式 (195): $E = 2\mu + (1 - 2\sigma)\lambda$ のように同定される.

*52 これは言い換えると, 同じ太さ方向の縮み $-dr/r$ に対し “伸びやすい” 材質ほど, 長さ方向の伸び dl/l は小さいということである (まだ伸びる余地がある). 逆と勘違いしないよう, 要注意である.

■ λ, μ を測定できる σ, E で表した式 (196) の導出 式 (194): $\sigma = \frac{\lambda}{2(\lambda+\mu)}$ より

$$\left(\frac{1}{2\sigma} - 1\right)\lambda = \left(\frac{1-2\sigma}{2\sigma}\right)\lambda = \mu. \quad (197)$$

これを式 (195): $E = 2\mu + (1-2\sigma)\lambda$ に代入して

$$\lambda = \frac{E}{(1/\sigma) - 1 - 2\sigma} = \frac{E\sigma}{(1+\sigma)(1-2\sigma)}$$

を得る. これを上式 (197) にもどすと

$$\mu = \frac{E}{2(1+\sigma)}$$

となる.

1.4 弾性体の運動方程式 [31, pp.112–115]

連続体の単位体積に働く応力成分は $\partial_j p_{ij}$ なので, 連続体の速度を v_i として運動方程式は

$$\rho \frac{Dv_i}{Dt} = \rho \left(\frac{\partial}{\partial t} + v_j \frac{\partial}{\partial x_j} \right) v_i = \rho K_i + \partial_j p_{ij}$$

と書ける (K_i は単位質量当たりの外力) [10, p.180]. 弾性体では変位 \mathbf{D} が微小なので, 速度 $\dot{\mathbf{D}} = \mathbf{v}(\mathbf{x}, t)$ も微小である. よって非線形項 $v_j \partial_j v_i$ を無視して, 近似的に

$$\rho \frac{\partial v_i}{\partial t} = \rho K_i + \partial_j p_{ij}$$

として良い. これは位置 $\mathbf{r} = \mathbf{x} + \mathbf{D}$ に変位した粒子の加速度 $\ddot{\mathbf{D}} = \dot{\mathbf{v}}(\mathbf{x}, t)$ を, 近似的に初期位置 \mathbf{x} における粒子の加速度と見なして, 運動方程式を

$$\rho \frac{\partial^2 \xi_i}{\partial t^2} = \rho K_i + \partial_j p_{ij}$$

と書いた結果に一致している (右辺の力も位置 \mathbf{x} で評価されている). ここにひずみと応力の関係式 (193): $p_{ij} = \frac{1}{2}\lambda E_{kk}\delta_{ij} + \mu E_{ij}$ を代入すると, 等方的な線形弾性体の運動方程式

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial^2 \xi_i}{\partial t^2} &= \rho K_i + \frac{1}{2}\lambda \partial_i E_{jj} + \mu \partial_j E_{ij} \\ &= \rho K_i + \mu \partial_j^2 \xi_i + (\lambda + \mu) \partial_i (\partial_j \xi_j), \\ \therefore \rho \frac{\partial^2 \mathbf{D}}{\partial t^2} &= \rho \mathbf{K} + \mu \Delta \mathbf{D} + (\lambda + \mu) \nabla (\nabla \cdot \mathbf{D}) \end{aligned} \quad (198)$$

を得る.

なお連続の式においても速度 \mathbf{v} を無視すると,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) \simeq 0$$

となる. このため特に初期時刻において密度 ρ が一様であれば, ρ は時間的にも空間的にも一定である.

1.5 弾性波 [31, pp.115–117]

動力学への応用として，弾性体のひずみが波として伝播する現象を取り上げよう (弾性波). ρ は一定とし，外力は $\mathbf{K} = 0$ とする. このとき x 方向に伝播する波を想定して $\mathbf{D} = \mathbf{D}(x, t)$ を仮定すると，運動方程式 (198) は

$$\rho \frac{\partial^2 \mathbf{D}}{\partial t^2} = \mu \frac{\partial^2 \mathbf{D}}{\partial x^2} + (\lambda + \mu) \nabla \frac{\partial \xi}{\partial x}$$

となる. これは成分ごとに書くと，波動方程式

$$\rho \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = (2\mu + \lambda) \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2}, \quad (199)$$

$$\rho \frac{\partial^2 \eta}{\partial t^2} = \mu \frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2}, \quad (200)$$

$$\rho \frac{\partial^2 \zeta}{\partial t^2} = \mu \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} \quad (201)$$

になっており，ひずみが x 方向に伝播する平面波解を持つ.

- 縦波の伝播速度は，式 (199) より $v_l = \sqrt{\frac{2\mu + \lambda}{\rho}}$ で与えられる.
- 横波の伝播速度は，式 (200), (201) より $v_t = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}} (< v_l)$ で与えられる.
- ★ 添字 l, t はそれぞれ longitudinal wave (縦波), transverse wave (横波) を表す.

Lamé 定数の代わりに弾性率 E, σ を用いて表せば，

$$v_l = \sqrt{\frac{1 - \sigma}{(1 + \sigma)(1 - 2\sigma)} \cdot \frac{E}{\rho}}, \quad v_t = \sqrt{\frac{E}{2(1 + \sigma)\rho}} = v_l \sqrt{\frac{1 - 2\sigma}{2(1 - \sigma)}}.$$

この結果から地震における P 波と S 波を説明できる.

$$\begin{aligned} \text{P 波} &\leftrightarrow \text{縦波, 伝播速度 } v_l, \\ \text{S 波} &\leftrightarrow \text{横波, 伝播速度 } v_t (< v_l). \end{aligned}$$

(P は prime, S は second を表す. P 波が先に到達し, S 波が遅れてやって来る.)

付録 J Boltzmann 方程式

ここでは § 53 に関連して、Boltzmann 方程式の導出についてまとめる。

J.1 Boltzmann 方程式の古典的導出

Boltzmann による Boltzmann 方程式の導出は、以下の 2 つの仮定に基づいている。

1. 同時に相互作用する粒子は 2 つまでである、
すなわち衝突は 2 粒子だけを含まような短時間の事象であること。
→ 希薄な気体にしか適用できない (高密度では 3 粒子以上の相互作用が顕著になる)。
2. Stosszahlansatz または分子カオスの仮定、すなわち粒子は統計的性質に従うこと (後述)。
→ 短い時間に衝突する粒子数の“期待値”は計算できる。

後者の統計的仮定が Boltzmann 方程式を時間に関して不可逆にすることがよく知られている。

分布関数の導入

時刻 t に位置 \mathbf{r} の周りの範囲 d^3r 、速度 \mathbf{c}_i の周りの範囲 d^3c_i に含まれる i 種類目の分子数 (期待値) を

$$f_i(\mathbf{r}, \mathbf{c}_i, t) d^3r d^3c_i$$

と書いて、分布関数 $f_i(\mathbf{r}, \mathbf{c}_i, t)$ を定義する。[速度に添字 i を付けているのは、一般には分子の種類 i ごとに作用する外力 \mathbf{F}_i が異なるため、それによってもたらされる加速度 $\dot{\mathbf{c}}_i$ も異なることを忘れないためであると考えれば良い。] Boltzmann による古典的な議論を用いて、分布関数の時間発展を記述する Boltzmann 方程式の導出を行う。

衝突項の導入

化学種 i の分子の質量を m_i とし、分子 i の受ける外力 \mathbf{F}_i は速度 \mathbf{c}_i に依らないものとする。このとき衝突が起きなければ、位相空間 [位置と速度から成る 6 次元の“ μ 空間”] を運動する粒子群に固定した領域の体積は変わらない (Liouville の定理、付録 F 参照)。また着目している領域は常に同じ粒子のみから構成されているから、そこに含まれる粒子数は変わらない。よって運動する粒子群の塊の位置で見た、位相空間の粒子数密度の時間変化率は

$$\frac{Df_i}{Dt} = \frac{\partial f_i}{\partial t} + \mathbf{c}_i \cdot \frac{\partial f_i}{\partial \mathbf{r}_i} + \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} \cdot \frac{\partial f_i}{\partial \mathbf{c}_i} = 0$$

である。ここで

$$\frac{Df_i}{Dt} = \left(\frac{\partial f_i}{\partial t} \right)_{\text{coll}}$$

と書いて、単位時間当たりの粒子数変化に対する衝突の寄与 $(\partial f_i / \partial t)_{\text{coll}}$ を定義する。この衝突項の形を定め、分布関数の時間発展方程式を完成させることが以下の目標となる。

Euler 的な見方を經由した手堅い議論 衝突がなければ分布関数は物質微分 $Df_i/Dt = 0$ を満たす。これを

Euler 的な表現

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} = -\mathbf{c}_i \cdot \frac{\partial f_i}{\partial \mathbf{r}_i} - \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} \cdot \frac{\partial f_i}{\partial \mathbf{c}_i}$$

に移行すると、位相空間に固定した単位体積中の粒子数が、移流によって単位時間に上式だけ変化することになる。衝突がある場合には、粒子数の変化に対する寄与として、右辺の移流項に衝突項 $(\partial f_i / \partial t)_{\text{coll}}$ を加えて Boltzmann 方程式

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} + \mathbf{c}_i \cdot \frac{\partial f_i}{\partial \mathbf{r}_i} + \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} \cdot \frac{\partial f_i}{\partial \mathbf{c}_i} = \left(\frac{\partial f_i}{\partial t} \right)_{\text{coll}}$$

とすれば良い。これは改めて Lagrange 的な見方に戻れば、結果的に $Df_i/Dt = (\partial f_i / \partial t)_{\text{coll}}$ と書ける。

時刻 t から単位時間のうちに、衝突によって

- 位相空間の要素 $d^3r d^3c_i$ に入る粒子数を $\Gamma_i^+ d^3r d^3c_i$
- 位相空間の要素 $d^3r d^3c_i$ を出る粒子数を $\Gamma_i^- d^3r d^3c_i$

と書くと (d^3c_i は十分小さく、衝突する粒子の両方がこの範囲に含まれるものはないとする),

$$\left(\frac{\partial f_i}{\partial t} \right)_{\text{coll}} d^3r d^3c_i = (\Gamma_i^+ - \Gamma_i^-) d^3r d^3c_i$$

である。さらに粒子 j との衝突による f_i の増加量 Γ_{ij}^+ と減少量 Γ_{ij}^- を定義すると,

$$\Gamma_i^+ = \sum_j \Gamma_{ij}^+, \quad \Gamma_i^- = \sum_j \Gamma_{ij}^-$$

と分解される。そこで気体は希薄であり、それ故、2 体衝突だけを考慮すればよいものと仮定して、 Γ_{ij}^\pm を f_i の関数としてあからさまに表そう。

弾性衝突に関する Liouville の法則

準備として化学種 1,2 の分子の 2 体衝突について調べ、弾性衝突に関する Liouville の法則を導く。[Boltzmann 方程式の導出において増加量 Γ_{ij}^+ の表式を得ることは 1 つの難所であり、以下で見るように Γ_{ij}^+ の積分変数を書き換えるのに Liouville の法則が有用となる.]

2 分子を質点とし、粒子間力は中心力であるとする。また外力は粒子間力に比べて小さいものとし、[短時間における衝突を考える際には] 無視できるものとする。[短距離の相互作用を考えれば] 相互作用は粒子が互いにある程度近づいた短時間のうちに行われ (衝突に対応)、粒子がある程度離れると事実上、互いに影響を感じなくなる (衝突前後の始・終状態に対応)。2 粒子の質量を順に m_1, m_2 、衝突前の速度を $\mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2$ 、衝突後の速度を $\mathbf{c}_1', \mathbf{c}_2'$ とする。運動量保存則より重心の速度

$$\mathbf{V} = \frac{m_1 \mathbf{c}_1 + m_2 \mathbf{c}_2}{m_1 + m_2} = \frac{m_1 \mathbf{c}_1' + m_2 \mathbf{c}_2'}{m_1 + m_2}$$

は一定である。衝突前後の相対速度

$$\mathbf{v} = \mathbf{c}_2 - \mathbf{c}_1, \quad \mathbf{v}' = \mathbf{c}_2' - \mathbf{c}_1'$$

と重心の速度 \mathbf{V} を用いると、2 粒子の速度は

$$\begin{aligned} \mathbf{c}_1 &= \mathbf{V} - \frac{m_2}{m_1 + m_2} \mathbf{v}, & \mathbf{c}_2 &= \mathbf{V} + \frac{m_1}{m_1 + m_2} \mathbf{v}, \\ \mathbf{c}_1' &= \mathbf{V} - \frac{m_2}{m_1 + m_2} \mathbf{v}', & \mathbf{c}_2' &= \mathbf{V} + \frac{m_1}{m_1 + m_2} \mathbf{v}' \end{aligned}$$

と表される。2行目の式における \mathbf{V} を具体的に書くと、連立方程式

$$\begin{aligned} \mathbf{c}_1' &= \frac{m_1}{m_1 + m_2} \mathbf{c}_1 + \frac{m_2}{m_1 + m_2} \mathbf{c}_2 - \frac{m_2}{m_1 + m_2} \mathbf{v}', \\ \mathbf{c}_2' &= \frac{m_1}{m_1 + m_2} \mathbf{c}_1 + \frac{m_2}{m_1 + m_2} \mathbf{c}_2 + \frac{m_1}{m_1 + m_2} \mathbf{v}', \\ \mathbf{v} &= \mathbf{c}_2 - \mathbf{c}_1 \end{aligned}$$

を得る。これは変数の線形変換 $(\mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2, \mathbf{v}') \rightarrow (\mathbf{c}_1', \mathbf{c}_2', \mathbf{v})$ を表す式と見なせる。[この変換は変換前後の変数の組 $(\mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2, \mathbf{v}')$, $(\mathbf{c}_1', \mathbf{c}_2', \mathbf{v})$ のそれぞれに、衝突前後の量が混在した形となっている。これは衝突前の速度 $\mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2$ に加えて、衝突後の相対速度 \mathbf{v}' を指定してはじめて、衝突後の速度 $\mathbf{c}_1', \mathbf{c}_2'$ が決まるという事情による。]

逆変換は単に上式において、プライムの付いた量とプライムの付いていない量を入れ替えれば得られる。よって変換と逆変換とで、変換係数は同じであることが分かる。[ここで線形変換 $x_i' = a_{ij}x_j$ における定数係数 $a_{ij} = (\partial x_i' / \partial x_j)$ は Jacobi 行列の成分に他ならないことを思い出そう。] すると変換 $(\mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2, \mathbf{v}') \rightarrow (\mathbf{c}_1', \mathbf{c}_2', \mathbf{v})$ とその逆変換に関する Jacobi 行列をそれぞれ

$$\frac{\partial(\mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2, \mathbf{v}')}{\partial(\mathbf{c}_1', \mathbf{c}_2', \mathbf{v})} = J, \quad \frac{\partial(\mathbf{c}_1', \mathbf{c}_2', \mathbf{v})}{\partial(\mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2, \mathbf{v}')} = J^{-1}$$

と書くと、 $J = J^{-1}$ の関係がある。 $J = J^{-1}$ とより $J = 1$ となるので、積分の変数変換の規則

$$d^3c_1 d^3c_2 d^3v' = d^3c_1' d^3c_2' d^3v$$

が見出される。

ここで弾性衝突を仮定しよう。よく知られているように、2粒子の全運動エネルギーは重心運動のエネルギーと相対運動のエネルギーに分けることができ、運動量保存則の下で重心運動のエネルギーは不変である。弾性衝突は、相対運動のエネルギーも不変となる場合に対応する [9, pp.34-35]。このとき相対速度は大きさが変わらず ($v = v'$)、向きだけが変わる。すると上式は

$$d^3c_1 d^3c_2 d\sigma' = d^3c_1' d^3c_2' d\sigma$$

に簡略化される。ここに $d\sigma, d\sigma'$ は相対速度 \mathbf{v}, \mathbf{v}' の立体角要素であり、これは弾性衝突に関する Liouville の法則と呼ばれる。

衝突の寄与 Γ_i^\pm の評価

位置と速度の範囲 d^3r, d^3c_1 に含まれる化学種 1 の分子 (粒子 1) と、速度の範囲 d^3c_2 に含まれる化学種 2 の分子 (粒子 2) の衝突を考える。個数

$$f_1(\mathbf{r}, \mathbf{c}_1, t) d^3r d^3c_1$$

だけある粒子 1 の 1 つが原点 O に静止しており、ここに粒子 2 が相対速度 \mathbf{v} で入射する実験室系をとる。粒子 2 の衝突後の速度 \mathbf{v}' は、大きさ $v' = v$ が不変なので、図 116 のような散乱角 χ と方位角 ε だけで指定される。粒子 2 がこれらの範囲 $d\chi$ と $d\varepsilon$ のなかに散乱されるには、入射ビームの同じ方位角の範囲 $d\varepsilon$ において、衝突パラメーター b の対応する範囲 db を持つ断面積 $bdbd\varepsilon$ を通過しなければならない。そのうち微小時間 dt のあいだに 1 つの粒子 1 と衝突する粒子 2 は、底面 $bdbd\varepsilon$ と高さ vdt を持つ空間的な体積 $vbdbd\varepsilon dt$ の“衝突シリンダー”に含まれ、個数

$$f_2(\mathbf{r}, \mathbf{c}_1, t) v b d b d \varepsilon d^3c_2 dt$$

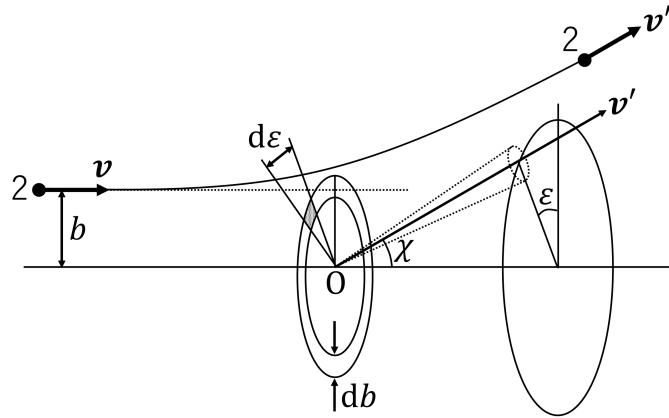


図 116 粒子 1 の静止系における粒子 2 の散乱と微分断面積

だけあるので [f_2 の引数は粒子 1 と同じ位置 \mathbf{r} で評価して良い], 時間 dt のうちに起きる, 考えている衝突 (粒子 2 が断面積 $bdbd\epsilon$ を通過する) の回数は

$$f_1(\mathbf{r}, \mathbf{c}_1, t) f_2(\mathbf{r}, \mathbf{c}_2, t) v b d b d \epsilon d^3 c_1 d^3 c_2 d^3 r dt$$

と表される. ここで異なる速度範囲に属する分子の与えられた体積要素における衝突回数の期待値は統計的に計算できるという, Stosszahlansatz の仮定 (「衝突回数の仮定」のドイツ語) を用いた. すなわち 2 粒子の位置は無相関であり, 粒子 2 の位置は粒子 1 の位置によらないと暗に仮定している^{*53}. 方程式の不可逆性はこの仮定に由来している [結局, 不可逆性は Boltzmann 方程式の衝突項が担う]. 粒子 2 との衝突によって時間 dt のうちに範囲 $d^3 r, d^3 c_1$ から失われる粒子 1 の総数 $\Gamma_{12}^- d^3 r, d^3 c_1 dt$ は, 上式を $\mathbf{c}_2, b, \epsilon$ にわたって積分して得られるから,

$$\Gamma_{12}^- = \int_{\mathbf{c}_2, b, \epsilon} f_1(\mathbf{r}, \mathbf{c}_1, t) f_2(\mathbf{r}, \mathbf{c}_2, t) v b d b d \epsilon d^3 c_2.$$

粒子 j との衝突による f_i の減少量 Γ_{ij}^- も, 添字を単純に置き換えた同様の表現によって与えられる.

次に Γ_{12}^+ の表式を求めたい. 衝突後の粒子 1 の速度が $d^3 c_1$ の範囲に入るには, 先ほどの衝突 $(\mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2) \rightarrow (\mathbf{c}_1', \mathbf{c}_2')$ と逆の衝突 $(\mathbf{c}_1', \mathbf{c}_2') \rightarrow (\mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2)$ を考えれば良い. [順の衝突 $(\mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2) \rightarrow (\mathbf{c}_1', \mathbf{c}_2')$ を時間反転した衝突 $(-\mathbf{c}_1', -\mathbf{c}_2') \rightarrow (-\mathbf{c}_1, -\mathbf{c}_2)$ に, さらに空間反転を施すと逆の衝突 $(\mathbf{c}_1', \mathbf{c}_2') \rightarrow (\mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2)$ が得られる [7, § 2]. そこで粒子 1 の静止系の図 116 において時間反転と空間反転を施すと,] 逆の衝突では粒子 2 は衝突パラメーターがもともとと同じく b から $b + db$ であり, 通過する断面積の方位角は原点に関して対称な位置 $-\epsilon$ から $-\epsilon - d\epsilon$ となる. これを踏まえると, 粒子 2 の通過する断面積の範囲を固定したとき, 短い時間 dt における位置と速度の範囲 $d^3 r, d^3 c_1'$ に含まれる粒子 1 と, 速度の範囲 $d^3 c_2'$ に含まれる粒子 2 の衝突回数は, これまでの議論より,

$$f_1(\mathbf{r}, \mathbf{c}_1', t) f_2(\mathbf{r}, \mathbf{c}_2', t) v b d b d \epsilon d^3 c_1' d^3 c_2' d^3 r dt$$

と表される. Liouville の法則をもちいると, これは対応する終状態の速度範囲 $d^3 c_1, d^3 c_2$ を用いて

$$f_1(\mathbf{r}, \mathbf{c}_1', t) f_2(\mathbf{r}, \mathbf{c}_2', t) v b d b d \epsilon d^3 c_1 d^3 c_2 d^3 r dt$$

^{*53} 気体が希薄であれば, 1 度衝突して相関を持った粒子が再び衝突する場合を確率的に無視できるから, この仮定が正当化される. このとき 1 粒子分布関数のみによって系を記述できる [6, pp.66-67].

と書き換えられる．粒子 2 との衝突によって時間 dt のうちに範囲 d^3r, d^3c_1 に飛び込む粒子 1 の総数 $\Gamma_{12}^+ d^3r, d^3c_1 dt$ は，上式を $\mathbf{c}_2, b, \varepsilon$ にわたって積分して得られるから，

$$\Gamma_{12}^+ = \int_{\mathbf{c}_2, b, \varepsilon} f_1(\mathbf{r}, \mathbf{c}_1', t) f_2(\mathbf{r}, \mathbf{c}_2', t) v b d b d \varepsilon d^3 c_2.$$

Boltzmann 方程式

以上から定まる衝突項を用いると，分布関数 f_i の時間発展方程式として Boltzmann 方程式

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{c}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} + \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{c}_i} \right) f_i = \sum_j \int (f_i' f_j' - f_i f_j) v b d b d \varepsilon d^3 c_j$$

が得られる．ここに

$$f_i \equiv f_i(\mathbf{r}, \mathbf{c}_i, t), \quad f_j \equiv f_j(\mathbf{r}, \mathbf{c}_j, t), \quad f_i' \equiv f_i(\mathbf{r}, \mathbf{c}_i', t), \quad f_j' \equiv f_j(\mathbf{r}, \mathbf{c}_j', t)$$

である．あるいは粒子 i の静止系において粒子 j が散乱される方向 (散乱角 χ) の立体角 $d\Omega$ に対応する微分断面積

$$d\sigma_{ij} = \sigma_{ij} d\Omega = b d b d \varepsilon$$

(それは入射速度 v と散乱角 χ の関数である) を用いると，

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{c}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} + \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{c}_i} \right) f_i = \sum_j \int (f_i' f_j' - f_i f_j) v \sigma_{ij} d\Omega d^3 c_j$$

を得る．[この結論はエネルギー・運動量保存則に基づく運動学 (および Boltzmann の仮定) だけから導かれており，具体的な物理 (相互作用の種類) は断面積の中に入る.]

最後に単一成分の気体を想定して Boltzmann 方程式を書くと，

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{c} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{c}} \right) f &= \int (f' f_1' - f f_1) v b d b d \varepsilon d^3 c_1, \\ \text{または} \quad \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{c} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{c}} \right) f &= \int (f' f_1' - f f_1) v \sigma d\Omega d^3 c_1 \end{aligned}$$

となる [ここでは分布関数の添字 1 は気体の種類ではなく，引数の速度の違いを表している].

J.2 量子論を援用した Boltzmann 方程式の導出

粒子の衝突 (反応) を古典的に記述する場合にも，量子力学的に記述する場合にも，Boltzmann 方程式は以下のように導出できる [7, § 2 § 3].

粒子系の分布関数 f が依存する変数のうち，空間座標を除いた変数の組を Γ で表す． Γ の周りの範囲 $d\Gamma$ に含まれる粒子と Γ_1 の周りの範囲 $d\Gamma_1$ に含まれる粒子が衝突して，それぞれ Γ の範囲 $d\Gamma', d\Gamma_1'$ に移るような反応 $\Gamma, \Gamma' \rightarrow \Gamma_1, \Gamma_1'$ を考える．空間の単位体積において単位時間にこの反応が起きる回数は，単位体積における始状態の粒子数 $f(t, \mathbf{r}, \Gamma) d\Gamma, f(t, \mathbf{r}, \Gamma_1) d\Gamma_1$ と終状態の範囲 $d\Gamma', d\Gamma_1'$ に比例するので，

$$w(\Gamma', \Gamma_1'; \Gamma, \Gamma_1) f f_1 d\Gamma d\Gamma_1 d\Gamma' d\Gamma_1'$$

と書ける (以降， $f_1 \equiv f(t, \mathbf{r}, \Gamma_1), f' \equiv f(t, \mathbf{r}, \Gamma')$ などと略記). [この式は $d\Gamma$ の因子が始状態と終状態に関して対称的となっており，すぐ後で見ると，このため逆の衝突の回数を容易に書き下すことができる.]

このとき与えられた Γ に対して, $\Gamma_1, \Gamma', \Gamma_1'$ の可能な全ての値に関して, 単位時間に体積 dV の中で起きる反応 $\Gamma, \Gamma_1 \rightarrow \Gamma', \Gamma_1'$ の総数は

$$dV d\Gamma \int w(\Gamma', \Gamma_1'; \Gamma, \Gamma_1) f f_1 d\Gamma_1 d\Gamma' d\Gamma_1'$$

で与えられる. (同じ条件で) 反応 $\Gamma', \Gamma_1' \rightarrow \Gamma, \Gamma_1$ の総数は

$$dV d\Gamma \int w(\Gamma, \Gamma_1; \Gamma', \Gamma_1') f' f_1' d\Gamma_1 d\Gamma' d\Gamma_1'$$

である. よって輸送方程式

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla f + \mathbf{F} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} = C(f) \quad (202)$$

における衝突項はひとまず

$$C(f) = \int (w' f' f_1' - w f f_1) d\Gamma_1 d\Gamma' d\Gamma_1', \quad w \equiv w(\Gamma', \Gamma_1'; \Gamma, \Gamma_1), \quad w' \equiv w(\Gamma, \Gamma_1; \Gamma', \Gamma_1') \quad (203)$$

と書ける.

衝突項をさらに書き換えるために, w に対するユニタリー性の条件を考慮する. 2つの分子を含む始状態 i と終状態 n を持つ反応の S 行列要素を S_{ni} と書くと^{*54}, S 行列のユニタリー性は

$$\delta_{ik} = \sum_n S_{in}^\dagger S_{nk} = \sum_n S_{ni}^* S_{nk}, \quad \delta_{ik} = \sum_n S_{in} S_{nk}^\dagger = \sum_n S_{in} S_{kn}^*$$

と表され, $i = k$ とおくと

$$1 = \sum_n |S_{ni}|^2, \quad 1 = \sum_n |S_{in}|^2$$

が得られる. 第1式は与えられた始状態 i から可能な全ての終状態 n への遷移確率の和が1になることを意味しており, 第2式によれば全ての可能な始状態 n から与えられた終状態 i への遷移確率の和も1となる. これら2式の最右辺を等置して, 共通して含まれる $n = i$ の項を除くと,

$$\sum_{n(\neq i)} |S_{ni}|^2 = \sum_{n(\neq i)} |S_{in}|^2$$

が成り立つことになる. これは w に対する条件

$$\int w(\Gamma', \Gamma_1'; \Gamma, \Gamma_1) d\Gamma' d\Gamma_1' = \int w(\Gamma, \Gamma_1; \Gamma', \Gamma_1') d\Gamma' d\Gamma_1' \quad (204)$$

を意味する.

これを踏まえて衝突項 (203) にもどると, 被積分関数の第2項は f と f_1 が変数 Γ', Γ_1' に依らないから, Γ', Γ_1' に関する積分をとり出すと

$$- \int w d\Gamma' d\Gamma_1'$$

である. そこでユニタリー性の条件 (204) を用いてこれを書き換えると, 衝突項は

$$C(f) = \int w' (f' f_1' - f f_1) d\Gamma_1 d\Gamma' d\Gamma_1' \quad (205)$$

^{*54} 始・終状態は2粒子が十分に離れており, 相互作用を行っていないと見なせる時刻 $t = \pm\infty$ に設定される. 時刻 $t = -\infty$ から $t = \infty$ への時間発展演算子 S は S 演算子と呼ばれ, 始状態 $|i\rangle$ から時間発展した系の状態 $S|i\rangle$ を終状態 $|n\rangle$ に見出す確率振幅は行列要素 $S_{ni} = \langle n|S|i\rangle$ に他ならない. S_{ni} を要素に持つ行列 \hat{S} を S 行列と呼ぶ (しばしば演算子 S も単に S 行列と呼ばれる).

と書き換えられる。これを輸送方程式 (202) に代入して Boltzmann 方程式

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla f + \mathbf{F} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} = \int w'(f' f_1' - f f_1) d\Gamma_1 d\Gamma' d\Gamma_1'$$

を得る。

単原子の気体を考えると、衝突確率の時間反転と空間反転に関する対称性を用いて同じ結論にたどり着ける。単原子分子の状態は、空間座標と運動量 $\Gamma = \mathbf{p}$ だけで指定できる。ところで古典力学と量子力学の双方において、衝突確率は時間反転と空間反転に関して対称である。このとき衝突 $\mathbf{p}, \mathbf{p}_1 \rightarrow \mathbf{p}', \mathbf{p}_1'$ を時間反転した衝突 $-\mathbf{p}', -\mathbf{p}_1' \rightarrow -\mathbf{p}, -\mathbf{p}_1$ にさらに空間反転を施すと、逆の衝突 $\mathbf{p}', \mathbf{p}_1' \rightarrow \mathbf{p}, \mathbf{p}_1$ が得られるから、対称性は

$$w(\mathbf{p}', \mathbf{p}_1'; \mathbf{p}, \mathbf{p}_1) = w(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1; \mathbf{p}', \mathbf{p}_1')$$

と表される。よって衝突項 (203) は再び、上式 (205) の形

$$C(f) = \int w'(f' f_1' - f f_1) d^3 p_1 d^3 p' d^3 p_1' \quad (206)$$

になる。ここで $w' d^3 p' d^3 p_1' = v_{\text{rel}} d\sigma$ の関係によって、散乱に関する通常の微分断面積 $d\sigma$ を導入することができ (ただし v_{rel} は始状態の運動量 \mathbf{p}, \mathbf{p}_1 に対応する速度 \mathbf{v}, \mathbf{v}' に関する相対速度 $v_{\text{rel}} = |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1|$),

$$C(f) = \int (f' f_1' - f f_1) v_{\text{rel}} d\sigma d^3 p_1$$

が得られる。実際これは上式 (206) における余分な積分を実行し、 w' の含むエネルギー・運動量保存則を表すデルタ関数因子を消した結果にあたる。[Boltzmann 方程式の古典的な導出 (付録 J.1) で得た衝突項はこの形であった。]

J.3 H 定理 [23, pp.113–117]

はじめに以下の議論は M-B 粒子系を仮定しており、B-E 粒子系、F-D 粒子系には適用できないことに注意を促しておく。

Boltzmann 方程式 外力 \mathbf{F} の下での N 粒子系 (質量 m) を考え、Boltzmann 方程式を式 (202)、式 (206) の形

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} = C(f), \quad (207)$$

$$C(f)(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = \int d^3 v d^3 v' d^3 v_1 \sigma(\mathbf{v} \mathbf{v}_1 | \mathbf{v}' \mathbf{v}_1') (f' f_1' - f f_1) \quad (208)$$

に書こう。ここに各分布関数 (相空間 (\mathbf{r}, \mathbf{v}) の粒子数密度) は

$$f \equiv f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t), \quad f' \equiv f(\mathbf{r}, \mathbf{v}', t), \quad f_1 \equiv f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t), \quad f_1' \equiv f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1', t)$$

であり、係数 $\sigma(\mathbf{v} \mathbf{v}_1 | \mathbf{v}' \mathbf{v}_1')$ は対称性

$$\sigma(\mathbf{v} \mathbf{v}_1 | \mathbf{v}' \mathbf{v}_1') = \sigma(\mathbf{v}_1 \mathbf{v} | \mathbf{v}_1' \mathbf{v}') = \sigma(\mathbf{v}' \mathbf{v}_1' | \mathbf{v} \mathbf{v}_1) = \sigma(\mathbf{v}_1' \mathbf{v}' | \mathbf{v}_1 \mathbf{v}) \quad (209)$$

を満たす (付録 J.2, 図 117 参照)。

衝突不変量 衝突 $(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1) \rightarrow (\mathbf{v}', \mathbf{v}_1')$ に際して粒子数 [質量], 運動量, エネルギーが保存することは,
 $\varphi(\mathbf{v}) \equiv m, m\mathbf{v}, \frac{1}{2}m\mathbf{v}^2$ が

$$\varphi(\mathbf{v}) + \varphi(\mathbf{v}_1) = \varphi(\mathbf{v}') + \varphi(\mathbf{v}_1')$$

を満たす衝突不変量であることを意味する. このことは式 (208) の衝突項 $C(f)$ に対して,

$$\int d^3v C(f) \varphi = 0 \quad (210)$$

と等価である (証明は下記).

理由 $\sigma(\mathbf{v}_1\mathbf{v}|\mathbf{v}'_1\mathbf{v}')$ の対称性 (209) を用いると, 式 (208) の衝突項 $C(f)$ に対して

$$\begin{aligned} & \int d^3v C(f) \varphi(\mathbf{v}) \\ &= \frac{1}{4} \int d^3v d^3v_1 d^3v' d^3v'_1 \sigma(\mathbf{v}_1\mathbf{v}|\mathbf{v}'_1\mathbf{v}') (f'_1 f' - f_1 f) (\varphi(\mathbf{v}) + \varphi(\mathbf{v}_1) - \varphi(\mathbf{v}') - \varphi(\mathbf{v}_1')) \end{aligned} \quad (211)$$

となることによる.

エントロピーの密度

$$s(\mathbf{r}, t) = -k_B H(\mathbf{r}, t), \quad H \equiv \int d^3v f \ln f : H \text{ 関数} \quad (212)$$

(本稿下記にて補足) およびその流れ

$$\mathbf{J}_S = -k_B \mathbf{J}_H, \quad \mathbf{J}_H \equiv \int d^3v \mathbf{v} f \ln f$$

を定義する. Boltzmann 方程式 (207) を用いると, 連続の式

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_S = \left(\frac{ds}{dt} \right)_{\text{irr}} \quad (213)$$

が導かれ, 右辺のエントロピー増加速度 (不可逆過程によるものと見なせる) は

$$\left(\frac{ds}{dt} \right)_{\text{irr}} = -k_B \int d^3v (\ln f) C(f) \quad (214)$$

と表される (導出は下記). [ここから Boltzmann 方程式の衝突項 $C(f)$ がエントロピー生成をもたらすことが見て取れる.] 衝突項 (208) を用いてこれを評価すると,

$$\left(\frac{ds}{dt} \right)_{\text{irr}} \geq 0 \quad (215)$$

$$\mathbf{v} \leftrightarrow \mathbf{v}_1 \quad \mathbf{v}' \leftrightarrow \mathbf{v}'_1 \quad \because \text{同種粒子系}$$

$$\boxed{\mathbf{v} \quad \mathbf{v}_1} \leftrightarrow \boxed{\mathbf{v}' \quad \mathbf{v}'_1} \quad \because \text{可逆性}$$

$$\boxed{\mathbf{v} \leftrightarrow \mathbf{v}_1} \leftrightarrow \boxed{\mathbf{v}' \leftrightarrow \mathbf{v}'_1} \quad \because \text{上記の組合せ}$$

図 117 係数 $\sigma(\mathbf{v}\mathbf{v}_1|\mathbf{v}'\mathbf{v}'_1)$ の対称性 (209)

が示される (導出は下記)*55. これは Boltzmann の H 定理と呼ばれ, エントロピー増大則の力学的な基礎づけに当たる (非可逆性は衝突項の表式 (208) によって導入されている).

$\left(\frac{ds}{dt}\right)_{\text{irr}} = 0$ となるのは [詳細つり合いの原理]

$$ff_1 = f'f_1'$$

が成り立つ場合である. エネルギー・運動量保存則

$$\mathbf{v} + \mathbf{v}_1 = \mathbf{v}' + \mathbf{v}_1', \quad v^2 + v_1^2 = v'^2 + v_1'^2 \quad (216)$$

より, 局所平衡分布関数

$$f^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{m|\mathbf{v} - \mathbf{u}|^2/2}{k_B T} \right) \quad (217)$$

はこれを満たす [十分条件]. ただし各パラメータ $n(\mathbf{r}, t), T(\mathbf{r}, t), \mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$ は Boltzmann 方程式の解 $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ を用いて

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r}, t) &= \int d^3v f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t), \\ n(\mathbf{r}, t)\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) &= \int d^3v \mathbf{v} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t), \\ \frac{3n(\mathbf{r}, t)k_B T(\mathbf{r}, t)}{m} &= \int d^3v |\mathbf{v} - \mathbf{u}|^2 f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \end{aligned} \quad (218)$$

で与えられる [本稿下記にて補足]. しかし局所平衡分布関数 (217) は Boltzmann 方程式の解ではないことに注意する. [一様な静止流体を表す平衡分布関数 $f^{(0)} = n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{mv^2/2}{k_B T} \right)$ (ただし $n, T = \text{const}$) ならば解である. Boltzmann 方程式は非平衡状態で一般に成り立ち, この意味で平衡統計力学を含んでいる.]

式の導出など

■ エントロピーに対する連続の式 (213), (214) の導出

$$\begin{aligned} \frac{\partial H}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_H &= \int d^3v \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \right) (f \ln f) \\ &= \int d^3v (1 + \ln f) \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \right) f \\ &= \int d^3v (1 + \ln f) \left(C(f) - \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} \right) \quad (\because \text{ Boltzmann 方程式 (207)}) \\ &= \int d^3v (1 + \ln f) C(f) \\ &\quad \left(\text{発散項 } \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \cdot \left(\frac{\mathbf{F}}{m} f \right) \text{ の積分は速度空間の表面積分に変換して落とせる [7, § 4]} \right) \end{aligned}$$

*55 式 (213) の両辺を空間全体で積分すると, 無限遠で $f = 0$ より $\mathbf{J}_S = 0$ なので,

$$S = \int s dV : \text{全エントロピー}, \quad \left(\frac{dS}{dt} \right)_{\text{irr}} \equiv \int \left(\frac{ds}{dt} \right)_{\text{irr}} dV$$

に対して

$$\frac{dS}{dt} = \left(\frac{dS}{dt} \right)_{\text{irr}} (\geq 0)$$

となる.

となる。最右辺の $(1 + \ln f)$ における “1” は、衝突不変量である：

$$\int d^3v C(f) = 0. \quad (\text{式 (210) 参照})$$

よって H 関数に対する連続の式

$$\frac{\partial H}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_H = \int d^3v (\ln f) C(f)$$

が得られる。各項を $(-k_B)$ 倍したものが、式 (213), (214) である。

■ H 定理 (215) の導出 衝突項 (208) を用いると、エントロピー増加速度 (214) における積分は

$$\int d^3v (\ln f) C(f) = \int d^3v d^3v_1 d^3v' d^3v_1' \sigma(\mathbf{v}\mathbf{v}_1 | \mathbf{v}'\mathbf{v}_1') (f'f_1' - ff_1) \ln f$$

と表される。これは図 117 に示した 3 通りの積分変数の入れ替えを行うと、

$$\begin{aligned} \int d^3v (\ln f) C(f) &= \int d^3v d^3v_1 d^3v' d^3v_1' \sigma(\mathbf{v}_1\mathbf{v} | \mathbf{v}_1'\mathbf{v}') (f_1'f' - f_1f) \ln f_1, \\ \int d^3v (\ln f) C(f) &= \int d^3v d^3v_1 d^3v' d^3v_1' \sigma(\mathbf{v}'\mathbf{v}_1' | \mathbf{v}\mathbf{v}_1) (ff_1 - f'f_1') \ln f', \\ \int d^3v (\ln f) C(f) &= \int d^3v d^3v_1 d^3v' d^3v_1' \sigma(\mathbf{v}_1'\mathbf{v}' | \mathbf{v}_1\mathbf{v}) (f_1f - f_1'f') \ln f_1' \end{aligned} \quad (219)$$

と書き換えられる^{*56}。よってこれら 4 通りの表現を平均した

$$\int d^3v (\ln f) C(f) = \frac{1}{4} \int d^3v d^3v_1 d^3v' d^3v_1' \sigma(\mathbf{v}_1\mathbf{v} | \mathbf{v}_1'\mathbf{v}') (f_1'f' - f_1f) (\ln f + \ln f_1 - \ln f' - \ln f_1') \quad (220)$$

$$= \frac{1}{4} \int d^3v d^3v_1 d^3v' d^3v_1' \sigma(\mathbf{v}_1\mathbf{v} | \mathbf{v}_1'\mathbf{v}') (f_1'f' - f_1f) \ln \left(\frac{ff_1}{f'f_1'} \right) \quad (221)$$

が成り立つ^{*57}。ここで $[x, y > 0$ に対して] 不等式

$$(x - y) \ln \frac{y}{x} \leq 0 \quad (222)$$

が恒等的に成り立つ [確認は本稿次節]。これを $x = f_1'f', y = f_1f$ とおいて適用すると (式 (221)) ≤ 0 となるので、

$$\left(\frac{ds}{dt} \right)_{\text{irr}} = -k_B \times (\text{式 (221)}) \geq 0 : (215)$$

が見出される。

補足

■ エントロピー密度の式 (212) について 相空間 (μ 空間) を微小な位相体積 $d^3x d^3v$ の胞 (セル) に分割し、胞 i (中心の座標 (\mathbf{r}, \mathbf{v})) に含まれる

- 粒子数を $N_i = f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3x d^3v$

^{*56} 文献 [23] の式 (3.104) の第 3 式における $\sigma(\mathbf{v}'\mathbf{v}_1' | \mathbf{v}\mathbf{v}_1)$ は式 (219) の第 3 式のように、正確には $\sigma(\mathbf{v}_1'\mathbf{v}' | \mathbf{v}_1\mathbf{v})$ となると考えられる。しかし対称性 (209) より $\sigma(\mathbf{v}'\mathbf{v}_1' | \mathbf{v}\mathbf{v}_1)$ と書いても間違いとは言えず、得られる結果 (220) に変わりはない。

^{*57} 式 (220) において $\ln f$ を代わりに $\varphi(\mathbf{v})$ で置き換えたのが式 (211) である。

- 微視状態の数を $G_i = \frac{d^3x d^3v}{(h/m)^3}$
- 個々の粒子のエネルギーを ε_i (G_i 個の微視状態に共通)
- 平均粒子数を $n_i \equiv \frac{N_i}{G_i} = f(h/m)^3$

と書こう。ここでミクロカノニカル集団を考えると、 N 粒子系の全エネルギーは $E = \sum_i \varepsilon_i N_i$ と表されるので、エネルギーが E となる状態数は、各胞 i に粒子を N_i 個ずつ配る場合の数

$$W(E, N) = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots} G_1^{N_1} G_2^{N_2} \dots$$

で与えられる。よってエントロピーは

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln W \simeq k_B \ln \left(\frac{N^N}{N_1^{N_1} N_2^{N_2} \dots} G_1^{N_1} G_2^{N_2} \dots \right) \quad (\text{Stirlingの公式}) \\ &= k_B \left(N \ln N - \sum_i N_i \ln \frac{N_i}{G_i} \right) \end{aligned}$$

と計算される。同種粒子の補正 $W \rightarrow W/N! \simeq W/(N^N e^{-N})$ を行うと、最右辺の第 1 項 $k_B \times N \ln N$ は落ちるので、

$$S = -k_B \sum_i G_i n_i \ln n_i = -k_B \int \frac{d^3x d^3v}{(h/m)^3} \{(h/m)^3 f\} \ln \{(h/m)^3 f\}$$

と書ける。このため実空間のエントロピー密度は

$$s = -k_B \int d^3v f \ln \{f(h/m)^3\}$$

と同定できる。式 (212): $s = -k_B \int d^3v f \ln f$ と比べて余計な因子 $(h/m)^3$ は、真数を無次元化するためにぜひとも必用である。ただしこれを無視したときのおつりの項

$$-k_B \left(\int d^3v f \right) \ln \{(h/m)^3\} = -k_B n \ln \{(h/m)^3\}$$

は、全粒子数 $N = \int d^3x n$ が一定なので全エントロピー $S = \int d^3x s$ の変化に寄与しないから、 H 定理の結論 $\frac{dS}{dt} \geq 0$ には影響しない。

なお非平衡状態を含め、一般に微視状態 r の出現確率 w_r に対して、系のエントロピーは式 (212) の形

$$S = -k_B \sum_r w_r \ln w_r$$

で定義される。これを Gibbs のエントロピーという。ミクロカノニカル集団に対して、これは $w_r = 1/W$ より Boltzmann の関係式 $S = k_B \ln W$ を再現する。平衡統計力学において、Gibbs のエントロピーはカノニカル集団からも導くことができる。実際カノニカル分布 $w_r = \frac{1}{Z} e^{-E_r/kT}$ と自由エネルギーの表式 $F = -kT \ln Z$ より

$$\ln w_r = -\ln Z - \beta E_r = \beta(F - E_r)$$

であり、両辺のカノニカル分布による平均をとると

$$\sum_r w_r \ln w_r = \beta \left(F \sum_r w_r - \sum_r E_r w_r \right) = \beta(F - E) = -\frac{S}{k_B}$$

となる (最後の等号では $F = E - TS$ を用いた)。

■不等式 (222): $(x - y) \ln \frac{y}{x} \leq 0$ の確認 まず仮定 $x, y > 0$ より真数条件 $\frac{y}{x} > 0$ は満たされている。

- $x \geq y > 0$ のとき, $x - y \geq 0$ および $0 < \frac{y}{x} \leq 1$, $\therefore \ln \frac{y}{x} \leq 0$ より成り立つ.
- $y \geq x > 0$ のとき, $x - y \leq 0$ および $1 \leq \frac{y}{x}$, $\therefore \ln \frac{y}{x} \geq 0$ より成り立つ.

■局所平衡分布関数 (217) について

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = C \exp(Av^2 + \mathbf{B} \cdot \mathbf{v} + E)$$

とおくと [f の次元を担う係数 C (\mathbf{v} に依らない定数) を補った],

$$ff_1 = C^2 \exp\{A(v^2 + v_1^2) + \mathbf{B} \cdot (\mathbf{v} + \mathbf{v}_1) + 2E\}$$

なので, エネルギー・運動量保存則 (216) の下で詳細つりあいの原理 $ff_1 = f'f_1'$ が満たされる. 係数を

$$A \equiv \frac{m/2}{k_B T}, \quad \mathbf{B} \equiv \frac{-m\mathbf{u}/2}{k_B T}, \quad E \equiv \frac{mu^2/2}{k_B T}$$

[および $C \equiv n(m/2\pi k_B T)^{3/2}$: \mathbf{v} に依らない定数] と選べば, これは局所平衡分布関数 (217) に一致する.

■ $n(\mathbf{r}, t), T(\mathbf{r}, t), \mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$ の式 (218) について 第 1 式の $n(\mathbf{r}, t)$ は粒子数密度である. 第 2 式は $n(\mathbf{r}, t)$ をゼロでないと仮定して右辺に移項すると, 単位体積における粒子の平均速度の定義式

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{n(\mathbf{r}, t)} \int d^3v \mathbf{v} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$$

になる. 第 3 式 (局所的な温度 $T(\mathbf{r}, t)$ の式) は, 内部エネルギー密度の定義式

$$e = \int d^3v \frac{1}{2} m |\mathbf{v} - \mathbf{u}|^2 f$$

[局所的な流体静止系で見た熱運動のエネルギー] より, 両辺 $m/2$ 倍すると見慣れたエネルギー等分配則

$$\frac{3}{2} n k_B T = e$$

になる.

参考文献

- [1] ファインマンほか, 2012, ファインマン物理学 II (富山小太郎訳), 株式会社岩波書店, 東京.
- [2] 矢野健太郎, 石原繁, 2013, 基礎解析学 (改訂版), 株式会社裳華房, 東京.
- [3] 小野寺嘉孝, 2014, 物理のための応用数学, 株式会社裳華房, 東京.
- [4] W. グライナー他, 2002, 熱力学・統計力学 (伊藤伸泰, 青木圭子訳), シュプリンガー・フェアラーク東京株式会社, 東京.
- [5] ファインマンほか, 2014, ファインマン物理学 I (坪井忠二訳), 株式会社岩波書店, 東京.
- [6] 香取眞理, 2016, 裳華房テキストシリーズ-物理学, 非平衡統計力学, 株式会社裳華房, 東京.
- [7] ランダウ=リフシツ 『物理的運動学』
- [8] 内山龍雄, 2014, 相対性理論 物理テキストシリーズ 8, 株式会社岩波書店, 東京.
- [9] エリ・デ・ランダウ, イェ・エム・リフシツ, 2013, ランダウ=リフシツ理論物理学教程 力学 (増訂第 3 版)(広重徹, 水戸巖訳), 東京図書株式会社, 東京.
- [10] 今井功, 2003, 流体力学 物理テキストシリーズ 9, 株式会社岩波書店, 東京.
- [11] エリ・デ・ランダウ, イェ・エム・リフシツ, 2015, ランダウ=リフシツ理論物理学教程 場の古典論 (原書第 6 版)(恒藤敏彦, 広重徹訳), 東京図書株式会社, 東京.
- [12] B. ツヴィーバッハ, 2013, 初級講座 弦理論《基礎編》(樺沢宇紀訳), 丸善プラネット株式会社, 東京.
- [13] 宮下精二, 2020, 基幹講座物理学 統計力学, 東京図書株式会社, 東京.
- [14] B. ツヴィーバッハ, 2018, 初級講座 弦理論《発展編》(樺沢宇紀訳), 丸善プラネット株式会社, 東京.
- [15] 宮下精二, 今田正俊, 2019, 東京大学 工学教程 基礎系物理学 統計力学 I, 丸善出版株式会社, 東京.
- [16] L.D. ランダウ, E.M. リフシツ, 2019, 量子力学 ランダウ=リフシツ物理学小教程 (好村滋洋, 井上健男訳), 株式会社筑摩書房, 東京.
- [17] F. マンドル, G. ショー, 2011, 場の量子論 第 1 巻 量子電磁力学 (樺沢宇紀訳), 丸善プラネット株式会社, 東京.
- [18] ランダウ=リフシツ 『統計物理学 第 1 部』.
- [19] M. ストーン, 2012, 量子場の物理〔新装版〕(樺沢宇紀訳), 丸善プラネット株式会社, 東京.
- [20] 御子柴宣夫, 1995, 半導体工学シリーズ 2 半導体の物理, 株式会社培風館, 東京.
- [21] シュツツ, 2010, 第 2 版シュツツ 相対論入門 (江里口良治, 二間瀬敏史訳), 丸善株式会社, 東京.
- [22] 沙川貴大, 2022, 非平衡統計力学——ゆらぎの熱力学から情報熱力学まで——, 共立出版株式会社, 東京.
- [23] 北原和夫, 吉川研一, 1994, 非平衡系の科学 I 反応・拡散・対流の現象論, 講談社サイエンティフィック, 東京.
- [24] J.H. デイヴィス, 2023, 低次元半導体の物理 (樺沢宇紀訳), 丸善株式会社, 東京.
- [25] ゴールドスタインほか, 2008, 古典力学 (上) 原著第 3 版 (矢野忠ほか訳), 株式会社吉岡書店, 京都.
- [26] ハーベイ・ゴールド, ジャン・トボチニク, 2000, 計算物理学入門 (石川正勝, 宮島佐介訳), 株式会社ピアソン・エデュケーション, 東京.
- [27] ランダウ=リフシツ 『流体力学』
- [28] 前田京剛, 加藤雄介, 2007, 物性物理学演習——アシュクロフト・マーミンの問題解説, 株式会社吉岡書店, 京都.
- [29] 北原和夫, 1997, 非平衡系の統計力学 岩波基礎物理シリーズ 8, 株式会社岩波書店, 東京.

- [30] J.J.Sakurai, 2017, 現代の量子力学 (上)(桜井明夫訳), 株式会社吉岡書店, 京都.
- [31] 寺沢徳雄, 2013, 振動と波動 物理テキストシリーズ 7, 株式会社岩波書店, 東京.