統計力学I

都倉康弘 数理物質系 物理学専攻 tokura.yasuhiro.ft@u.tsukuba.ac.jp Version 1.0

2022年4月10日

前書き

本講義では、巨視的な現象を記述する微視的な理論体系である統計力学の基本的な考え方を学ぶ。熱力学との関係を示し、また基礎的な具体例について詳しく説明する。さらに最後に量子統計力学に関しても導入を行う。

具体的には、第1章で基本的な考え方と統計の基礎、量子論の基礎を導入し、また後で重要な概念となる状態数について議論する。第2章では、統計力学の三つの統計モデルである、ミクロカノニカル・アンサンブル、カノニカル・アンサンブル、グランドカノニカル・アンサンブルを導入し、それぞれ具体的な物理モデルに沿って説明していく。第3章は、量子統計力学について入門的な説明を行う。

第1章 導入

1.1 本講義の構成について

この「統計力学 I」は、**高校の物理や「熱物理学」で学んだ熱力学の知識を前提として** 1 、統計力学の基本的な考え方を理解することを目指す。これをもとに、主要な物理系の熱力学的性質を統計力学の観点から議論する。また沢山のフェルミ粒子やボース粒子からなる系の性質について説明する。ゆらぎの性質や臨界現象、線形応答理論などは「統計力学 II」で議論される。

まずお勧めする参考書を紹介しておく。

- 統計力学 I,II、田崎晴明、培風館 (2008)
- ◆ 大学演習 熱学・統計力学、久保亮五、裳華房(修訂版 1998)
- だれが原子をみたか、江沢洋、岩波現代文庫 (2013)
- 高橋秀俊の物理学講義 物理学汎論、高橋秀俊・藤村靖、ちくま学芸文庫 (2011)

本講義の教科書として田崎氏の「統計力学 I,II」を採用し、この内容に沿って進める予定である。この本の特徴は、微視的物理系は量子力学に従うこととし、巨視的系の熱平衡状態の性質から導かれる「等重率の原理」を基礎としている点である。²そのほか適宜、久保氏の演習書を用いて各自予習・復習をするとよいと思う。また、講義の内容とは直接関係はないが「原子」の存在を人類が確かめるまでの永い道のりを分かりやすく説明した、江沢氏の「だれが原子をみたか」を強くお勧めする。統計力学の基礎となる考え方が原子の検証の鍵となっていることが理解できるだろう。最後の高橋・藤村氏の「物理学汎論」もお勧めである。統計力学のみならず、非常に多くの科学の分野が共通の考え方で理解できることを明確に議論したものである。後の二つは文庫本なので安く手に入れることができるはずである。

講義の様々な情報は manaba に置く。講義の内容はこの講義ノートにまとめていくので、最低限の知識はオンデマンド講義と、講義ノートだけで得られるだろう。講義の途中 7 回演習問題を課す予定であり、必ず〆切りまでに提出すること。演習問題の解説もリアルタイムの遠隔講義で丁寧に行う予定である。これ以外にも、ぜひ自分でも基本的な関係式の導出を確認したり、上に挙げた教科書の練習問題を解いて理解を深めてほしい。講義の内容や演習についてご不明の点があれば、講師に連絡して質問して欲しい。皆さんからのフィードバックは大歓迎である。

 $^{^1}$ これを機会に熱力学について一通り復習しておくことをお勧めする。個人的にお勧めする熱力学の教科者は後ほど紹介する

²いわゆる「エルゴート仮説」には依存しない議論を進めている。

1.2 統計力学とはどの様な学問か

1.2.1 熱力学と熱平衡状態

海水や大気、地殻、さらには遠くの天体など我々をとりまく環境は驚く程の多様性を持っている。しかし、これらが高々100種類余りの元素(原子種)の組み合わせに過ぎないことを思い出すと、改めて驚かされる。どのような元素が組み合わされて物質が作られているのかを説明するのが、材料物質科学である。注意すべきなのは、与えられた物質に対して、それを構成する元素に分解してその構成比率を調べただけではその物質のほんの一部の特徴しか捉えられないことである。例えば炭素 C という \mathbf{i} の元素のみから作られる物質には、宝石になるダイヤモンド、鉛筆の芯として使われる黒鉛(グラファイト)、さらにはカーボン・ナノチューブとよばれる非常の細い繊維状の物質から、フラーレンとよばれる非常に小さなサッカーボール状の物質まで非常に幅広い。それらの物質の物理的性質を明らかにするのは物性物理学とよばれる学問である。特に興味深いのは、同じ元素の組み合わせからなる物質でも様々な環境の影響により著しく異なる性質を持つことである。その典型的な例は、 H_2O すなわち水である。常圧の条件のもとで、水は温度の変化に伴い水蒸気、水、そして氷と変化する。これら気体、液体、固体といった様々な「相」の性質は、「熱力学」により非常に精密に説明される。熱力学の理論体系は、個々の元素によらない共通の性質を議論することが可能で、高い普遍性を持っていることが特徴である。

経験的に知られている事実として、孤立した系 3 を準備して長い時間そのままにしておくと、やがて巨視的には 4 全くその性質が変化しない状態に落ち着く。この状態のことを**熱平衡状態**とよぶ。熱力学は熱平衡状態における圧力 (P)、温度 (T)、容器の体積 (V)、物質量(モル数、 n_{mol})などの巨視的な物理量の間に成り立つ関係についての経験則である。熱力学で扱う巨視的な物理量には自由エネルギー、エントロピー、体積やモル数などの様な「示量性」物理量(示量変数: つまり同じ系を二つ持ってきて合わせたら 2 倍になる量)と温度、圧力や化学ポテンシャルなどの様な「示強性」物理量(示強変数: 同じ系を二つ持ってきて合わせても変わらない量)がある。また熱力学は系が一つの熱平衡状態から別のどの様な熱平衡状態に移ることができるのか、の条件を厳密に与える。

風船やピストンにおいて議論される気体が持つ圧力 P の性質に注目してみよう。ご存知のように我々の周りの透明な空気は微視的に見ると膨大な数の原子や分子から構成されている。気体を構成する原子や分子が風船の膜やピストンの壁面に衝突して運動量を変えることが圧力の起源である。もし一つ一つの原子や分子の衝突を識別できる微視的な測定が可能なら、「圧力」は時間とともにゆらいでいるのを確認できるかもしれない。しかしながら、巨視的なスケールではこの様なゆらぎはほとんど無視することができる。むしろ、巨視的な系ではこのようなゆらぎを実験により確認することは不可能である。熱力学では、巨視的な物理量の値のゆらぎは考慮しない。一方で、たとえ巨視的な系であったとしても、竜巻や台風における暴風、乱流などの様な様々なスケールのゆらぎが顕著となる特殊な状態そのもの、を説明することは熱力学をもってしても大変困難である。学生諸君はすでに熱力学を学んできたことと思うが、ここで改めて最近出版された熱力学に関す

る優れた日本語の教科書を紹介したいと思う。

 $^{^4}$ 我々観測者と同じ程度の空間的スケール、つまり 1 cm とか 1 m 程度のこと。

- 熱力学 現代的な視点から、田崎晴明、培風館 (2000)
- 熱力学の基礎 第2版 I,II、清水明、東京大学出版会 (2021)
- 熱力学入門、佐々真一、共立出版 (2000)

どれも独自の観点から、熱力学の考えたかを丁寧に説明しているだけでなく、相転移の様な高度な内容まで議論している。田崎の教科書の特徴は、保存量でも力学量でもないエネルギーの一種の変化分である熱をあらわに議論することを避け、ピストンの運動の様な巨視的な力学を元に Helmholtz の自由エネルギー F[T;V,N] を議論の中心に据えている。エントロピー (S) という熱力学特有の示量変数は、等温操作で調べられる Helmholtz の自由エネルギーと断熱操作で保存される内部エネルギーU の違いとして導入される。その他、多成分系の熱力学から、強磁性体などの相転移と臨界現象、スケーリング仮説まで筆者の専門を遺憾なく発揮したテーマが紹介されている。一方清水の教科書は、示量変数のみから定義される完全な熱力学的関数 S[U,V,N] を出発点としている。この関数の解析的性質から熱平衡状態にある系の重要な特徴が見事に導出されるのである。逆に温度の様な示強変数は大分後になって熱力学的関数から「定義」される。示強変数の測定方法や、熱力学的極限の物理的意味についても詳しく説明されている。佐々の「熱力学入門」もオススメである。100 ページ余りとコンパクトにまとまっていて、熱力学の全体を俯瞰するのには適している。また筆者の独自の視点、つまり「自然の変化の方向性には規則がある」という見方が貫かれていて、面白い。

1.2.2 統計力学の目指すところ

前節で述べた様に、熱力学は熱平衡状態にある系に関する完成した学問である。しかし、なぜ特定の物質の相が特定の熱容量を持つのか?ある系がなぜ特定の状態方程式に従うのか?少し小さな系、例えば水に浮かぶ花粉から出てきた微粒子が不規則に運動するのはなぜだろうか?5これらの質問には熱力学は答えてくれない。

そもそも、物質、すなわち気体、液体、固体はみな原子から出来ている、ということは 19 世紀半ばにはほぼ一般に信じられるようになった。このあたりの歴史は最初に紹介した、江沢洋さんの「だれが原子をみたか」に詳しく説明されている。そこで、その頃には産業革命の礎として理論的に確立した熱力学を、原子の従う運動方程式を使って構築できるのではないか?という素朴な期待が持たれた。運動方程式とは、その時代では Newton の運動方程式である。ある原子を質点とみなしその位置ベクトルを r_1 とする。全ての原子 (N 個とし、質量はすべて m とする) の位置ベクトルをまとめて $r=(r_1,r_2,\ldots,r_N)$ と書くと、Newton の運動方程式は次の二階の微分方程式である:

$$m\frac{d^2}{dt^2}\boldsymbol{r}(t) = \boldsymbol{F}(t), \tag{1.1}$$

ここで $F(t) = (F_1(t), F_2(t), \dots, F_N(t))$ であり、 F_1 は原子 1 に働く力を表すベクトルで一般に他のすべての原子の位置の関数である。

⁵これは Brown 運動と呼ばれ、後ほど議論する。

この方程式は二階の微分方程式なので、初期値としてある瞬間の全ての原子の位置と速度がわかればその後の原子の軌道は完全に与えらる。つまり、この事実からは未来は完全に決定されている、かのように思える。このような決定論的な世界の概念は「ラブラスの悪魔」とよばれる。Pierre-Simon Laplace は 18 世紀のフランスの数学者、物理学者である。

Newton の運動方程式やそれを一般化した「解析力学」に従う力学系は**古典力学**とよばれる。一方、20 世紀初頭に花開いた**量子力学**は、原子や素粒子のような微視的世界を正しく記述する。そこでは粒子は Newton の運動方程式ではなくむしろ **Schrödinger 方程式**に従う。量子力学については改めて後で説明する。

次節で紹介する予定の James C. Maxwell による古典的な気体の分子運動論は、この期待に応える形で、ある程度の成功を収めた。さらにこの方向の議論を徹底的に押し進めたのが Ludwig E. Boltzmann である。 6 しかし残念ながら、上で述べた期待は未だ達成されていない。またこれからも達成されないかもしれない。つまり、微視的理論から出発して熱力学を直接構築することは出来そうにない。その理由は、関わる自由度が巨視的スケールでは多すぎるからである。(原子の数: Abogadro 定数程度 $\sim 10^{23}$ 個のオーダーである)仮に Newton の方程式が使えるとして、原子の間には力が働くため、膨大な数の運動方程式を連立して解かなければならない。さらに、そもそも微分方程式を解くために必要な初期条件(それぞれの原子の初期位置と初速度)を知ることは不可能である。 7

実は、巨視的な自由度を持つ系でも少数の物理量で精度よく議論することが可能な場合がある。それは、「剛体」の力学である。8また極低温の固体や量子液体、あるいは超伝導体の様な非常に高い秩序を持った状態も、巨視的な系ではあるけれど、少数の物理量で議論することが可能な、特殊な例である。この様な特殊な例を除くと、室温での水や空気の様に、それを構成する原子・分子はまったくデタラメな運動をしているとしか考えられない。ものすごい数の粒子のデタラメな運動について、何か確定的なことが言える熱力学は非常な驚きであり、人類の偉大な成果とも言える。

ところで、このデタラメも積もり積もれば、逆に規則を生むことがある。例えば、ある小学校の 六年生の一クラスの平均身長を調べたとすると、その結果は日本全国の小学六年生の平均身長とそ れほど変らないだろう。つまり、デタラメな集団のある特徴的な性質だけを取り出すと、とても扱 いやすくはっきりした性質を持っているのである。これを活用するのが**統計的方法**である。

統計力学という物理理論は、微視的な物理法則を出発として、統計的手法を活用することにより、熱力学で重要となる物理量を予想することを可能にする。また熱力学では無視されていた「ゆらぎ」が扱える、という特徴を持っている。言い換えれば、統計力学は微視的なスケールと巨視的なスケールを結びつけることのできる、唯一無二の学問である。ただこの微視的スケール/巨視的スケールという区分は相対的なものである、ということに注意してほしい。最近では、宇宙の銀河のスケールの熱力学も議論されている。その場合の「微視的」なスケールの物理系は、恒星や惑星である。したがって、Newtonの運動方程式や相対性理論を出発点として、銀河の様なスケールの熱力学の性質を議論する、という様な場合も統計力学は有効となるであろう。

⁶Boltzmann の時代の運動方程式は Newton の運動方程式であった。しかし現代物理学の視点では、原子の様な微視的領域では運動方程式として量子力学の Schrödinger 方程式を使うべきである。これについては後で説明する。

⁷この困難な状況は、巨視的な量子系を Schrödinger 方程式を用いて解く場合も同様である。

 $^{^8}$ 剛体を構成している原子どうしは強く、かつ一定の規則で結びついているため、個々の原子の性質は「凍結」されている。そのため、剛体の運動は全質量、慣性モーメント、重心の位置、速度や角速度等の少数のパラメタで完全に記述できる。もちろん、強烈な撃力を受けた場合は剛体は歪むし、高い温度では剛体を構成する原子はもはや一定の相対位置にはじっとしていない。その場合にはやはり熱力学による扱いが必要となって来る。

先ほど述べた様に、熱平衡状態を特徴づける物理量は非常に少ない。例えば単原子分子理想気体であれば、「内部エネルギーU、体積V、モル数 n_{mol} 」の3つを与えれば一意に決まってしまう。統計力学でも、熱力学と同様に巨視的なスケールの原子集団のごく一部の物理的特徴のみを吟味し、その他のものすごい量/種類の情報は全く無視してしまうのである。そして、この残された少数の巨視的物理量の期待値、およびそのゆらぎに関する情報、を与える処方箋を統計力学は提供してくれる。しかしながら、Newtonの運動方程式や Schrödinger 方程式の様な微視的方程式だけから出発してこの結果を得ることはできない。後ほど説明するが、どうしても、熱力学の議論を一部借りる必要がある。だからといって、統計力学は不完全な学問であると早とちりしてもらっては困る。熱力学と統計力学、それと統計力学の基礎となる量子力学、はお互いに補いあって、興味ある物理に対する深い理解を与えてくれるのである。

ところで、現在までに確立している統計力学は「熱平衡状態」自体かそれから僅かに外れた状態 しか扱うことに成功していない。参考までに、表 1.1 に物理の基礎的な理論の分類と現状をまとめ ておく(清水、「熱力学の基礎」から引用)。

表 1.1: 物理の基礎的な理論の分類。下線部分はまだ限られた場合にしか定式化されていない。

微視的な系の理論	微視的-巨視的を繋ぐ 理論	巨視的系の平衡状態 とその間の遷移の理 論	巨視的系の非平衡状 態の理論
力学、真空中の電磁気	平衡系の統計力学、	平衡系の熱力学	流体力学、物質
学、量子力学、場の量	非平衡系の統計力学		中の電磁気学、
子論等			非平衡系の熱力学

この章の以下では、まず 1.3 節で高校物理の復習であるが、古典気体運動論を通じて熱力学と微視的考察がどのように結びついているかを説明する。次に 1.4 節で、統計力学の議論を展開するのに必要な、確率・統計の考え方を導入する。最後に 1.5 節で、この講義の統計力学の議論の基礎となる量子論の簡単な説明を行い、その過程で統計力学の基本的な概念である**状態数**を導入する。

- ここまでのまとめ ―

統計力学は、熱力学と補い合って、微視的な運動方程式の知見から巨視的な物理量を扱うことができる。また統計力学は、物理量のゆらぎも議論できる。熱力学がなぜ成立するのかを将来説明することができるかもしれない。

1.3. 古典気体運動論 第 1. 導入

1.3 古典気体運動論

本講義でこれから何度も現れる次の物理系を考えよう。ある体積 V の容器に閉じ込められた単一種類の原子からなる気体を考える。(単原子分子気体)気体の分量は**モル数**で測り、 n_{mol} であるとする。 9

1.3.1 熱力学的考察

上で述べた気体を、外界(環境)と熱のやりとりのない容器に閉じ込めてしばらく待つ。すると、**熱平衡状態**が実現するであろう。熱平衡状態では、系の**温度** T が定義できる。温度は系の状態をほとんど乱すことのない温度計を挿入して決定できる。

別の状況として、体積Vの容器に閉じ込められた気体が、外界と粒子のやり取りを許さないが温度 T_R に保たれた外部の環境とエネルギーのやりとりが可能であるとする。容器の中の気体は、任意の初期条件から出発して充分長い時間が経過すると温度 $T=T_R$ の熱平衡状態に落ち着く。

その気体の圧力 P は次の経験式(**状態方程式**)に従うことが知られている:

$$P = P(T, V; A, n_{\text{mol}}), \tag{1.2}$$

ここで A は物質(原子)の種類を表すパラメタである。

もしこの気体が理想気体とみなせるとすると 10 、熱力学の知識から、気体の圧力PはAによらず

$$P = \frac{n_{\text{mol}}RT}{V},\tag{1.3}$$

に従う。ただし $R=8.314 \mathrm{J~K}^{-1}\mathrm{mol}^{-1}$ は**気体定数**である。また、この式に現れる温度 T は理想気体温度(熱力学温度あるいは絶対温度と等価)であり、単位は K (ケルビン)である。セルシウス温度(摂氏)の零度が、 $T=273.15~\mathrm{K}$ に相当する。

1.3.2 微視的考察

熱平衡状態にある気体を微視的に見ると、自由に飛び回る質量 m の多数の同一種の原子から構成されている。原子の総数 n は $\mathbf{Abogadro}$ 定数 $N_{\mathrm{A}}=6.02214076\times10^{23}\mathrm{mol}^{-1}$ を用いて、 $n=N_{\mathrm{A}}n_{\mathrm{mol}}$ である。 11 容器に閉じ込められた気体は外部と粒子のやり取りをしないので、原子の総数 n は自然数であり、時間とともに変化することはない。 12 前節でこの系に熱力学を適用したことからわかる通り、この系は巨視的と見なすことができるとする。したがって、n は膨大な数である。それぞれの原子に $i=1,2,\ldots,n$ で番号付けしておこう。 13 ある時刻 t でそれぞれの原子 i は、位置ベクトル

 $^{^9}$ この節の議論は、高校の物理でも取り上げられたかもしれない。しかし、ここで改めて説明する目的は、熱力学の結果と、微視的議論から出発した結果がどのように整合するかについて理解してもらうことにある。

 $^{^{10}}$ 沸点より十分高温で、希薄であれば近似的に成り立つ。このときボイルの法則 (T-定で) $V\propto 1/P$, シャルルの法則 (P-定で) $V\propto T$, デイ・リュサックの法則 (V-定で) $P\propto T$ 、アボガドロの法則 (P,T-定で) $V\propto n_{\mathrm{mol}}$ の知見から 11 これは等号で「定義」である。つまり N_{A} は 60,221,407,600,000,000,000,000 mol^{-1} という整数である。これは、2019 年 5 月 20 日、国際単位系(SI)で定義された。

 $^{^{12}}$ ここでは、壁に吸着されたり、そこから放出されることはないとする。また原子同士が衝突して分子を形成するようなこともないとする。

¹³量子力学ではこの様なことは原理的にできない。この重要な性質の帰結については後ほど議論される。ここでは、この章のタイトルにあるように「古典気体」を考えるのでこのような番号付けは許されるとする。

 $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ に存在し、速度 $\mathbf{v}_i = (v_{ix}, v_{iy}, v_{iz})$ で運動している。これらの位置ベクトル、速度は 3 次元ベクトル量である。これら $2 \times 3n$ 個のパラメタがあれば系は完全に記述できる。

まず、時刻 t における各原子 i の位置ベクトル r_i の情報について考えてみよう。もし、重力などの外力が無視できて、温度が高くまた原子間の相互作用が充分弱ければ、原子の位置 r_i は体積 V の容器の内部で全くデタラメに分布していると考えてよいだろう。言い換えれば、体積 V の容器内のある位置 r の近傍で原子を見つけ出す確率は、r によらず一様であるとも言える。(一様性) これが、「デタラメ」からある「秩序」が生まれる一つの例である。単位体積中に存在する原子の平均数が気体の密度 $\rho \equiv n/V$ である。つまり、3n 個の位置を表すパラメタの代わりに一つの密度 ρ というパラメタで済んでしまったというわけである。

もう一つの重要な仮定として、i 番目の原子の位置 r_i とその速度 v_i は統計的に独立であると考える。 14,15 例えば、もし気体が渦を成していたら、渦の中心に対してある位置の原子の速度は平均として右を向き、別の位置の原子の速度は平均として左を向く。つまり、この場合原子の位置と速度ベクトルは無関係とは言えない。しかし熱平衡状態の場合には渦はないと考え、以下では位置と速度が統計的に独立であると仮定して議論を進める。したがって、気体の状態は 3n(速度の情報)+1(気体の密度)のパラメタで完全に決まる。でもまだ多すぎる。次の節で、この膨大な数のパラメタから巨視的な一つのパラメタ、すなわち圧力(と、ある考察によりもう一つのパラメタ温度)を導いてみよう。

1.3.3 微視的考察による圧力

簡単のために、容器は一辺が長さ L の立方体であるとする。したがって $V=L^3$ である。L は原子の大きさ~ 10^{-10} m に比べて十分大きいとし、以下の議論において原子の大きさを無視し「点」と見なしてよいとする。 6 つの閉じ込めの壁は、座標軸を適当に取って x=-L, x=0, y=0, y=L, z=0, z=L で定義される面である。では、この容器内の原子群が x=0 の平面に沿って広がる壁に加える \mathbf{E} 力 P を見積もってみよう。系の内側が x<0 であるので、壁と衝突する原子はその速度の x 成分が正 $(v_{ix}>0)$ のものだけである。ある時刻 t で v_{ix} は(正も負も含め)色々な値を取り得るだろう。先ほどのデタラメの仮説を適用することにより、速度が正の原子数と負の原子数はほぼ同じと考えてよいだろう。正の値を持つ x 方向の速度 v_{ix} は、0 から無限大のいずれの値も取り得る。 16 そこで、速度の大きさの区間 $[0,\infty)$ を一定の区分幅 δ を用いて、細かく刻むことにしよう。すると一つの速度区間は、 $[V_k,V_{k+1}]$ $(k=0,1,\ldots)$ と表される。ただし、 $V_0=0$ であり、 $V_{k+1}-V_k=\delta$ である。原子の数 n は膨大であるが、ある時刻 t において v_{ix} が区間 $[V_k,V_{k+1}]$ に含まれる原子の数を数えることは(原理的に)可能である。この数を n(k,t) とする。同様に負の値を持つ x 方向の速度が区間 $[V_k,V_{k+1}]$ $(k=-1,-2,\ldots)$ に含まれる粒子の数も調べて、同様にn(k,t) としよう。全原子数は変化しないので、時間によらず $\sum_{k=-\infty}^{\infty}n(k,t)=n$ が成立する。

ある時刻 t で調べたこの分布 $\{n(k,t)\}$ は k の関数として一般にとても複雑な構造を持つだろう。 別の時刻 t'>t において分布 $\{n(k,t')\}$ を調べ直すと、細かく見ると $\{n(k,t)\}$ とは異なるものとな

 $^{^{14}}$ この節では、統計や確率の言葉を定義無しに使うが、正しい定義は次回以降に説明するので、ここでは大体の雰囲気を感じてもらえばよいと思う。

 $^{^{15}}i$ 番目の原子の位置 $m{r}_i$ と、i とは異なる原子 j の位置 $m{r}_j$ と速度 $m{v}_j$ も統計的に独立であると考える。

¹⁶ここでは簡単のために相対論の効果は無視できるとする。

1.3. 古典気体運動論 第 1. 導入

る。しかし、系は熱平衡状態にあるのだから、この二つの時刻で観測される巨視的な物理量(例えばこれから考える圧力)はほとんど同じになるだろう。我々は巨視的な物理量だけに興味があるので、ある代表的な分布 $\{\tilde{n}(k)\}$ を定義して 17 これを用いて統計平均を調べることにしよう。

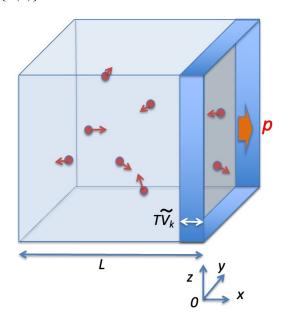


図 1.1: 一辺の長さが L の立方体中の原子がもたらす圧力の原理。

ある有限の時間間隔 T(>0) を考える。また、まず $k\geq 0$ を一つ固定する。速度区間 $[V_k,V_{k+1}]$ に含まれる $\tilde{n}(k)$ 個の原子のうち、時間間隔 [t,t+T] の間に x=0 の壁に衝突する数 n_{Tk} はどれ位だろうか?時間間隔 T が小さければ、 $k\geq 0$ の区間にある原子のみが壁と衝突する可能性がある。 δ を充分小さく取れば、速度区間 $[V_k,V_{k+1}]$ に含まれる原子の速度は x 方向に $\tilde{V}_k\equiv (V_{k+1}+V_k)/2$ であると近似してしまっても問題ないだろう。時間間隔 T で $\tilde{n}(k)$ の原子のうち x=0 の壁と衝突するのは、壁から $T\tilde{V}_k$ の距離以下にあるものである。図 1.1 からわかる通り、壁から $T\tilde{V}_k$ の距離までの領域の体積は、 $T\tilde{V}_kL^2$ である。原子の位置は一様であると仮定したので、この領域に含まれる原子の割合はこの領域の体積を全体積で割った、 $T\tilde{V}_kL^2/L^3$ である。したがって、 $\tilde{n}(k)$ 個の原子のうち壁と衝突する原子の数は

$$n_{Tk} = \tilde{n}(k) \cdot \frac{T\tilde{V}_k L^2}{L^3},\tag{1.4}$$

であることが分かる。 18 ただし、 $k \ge 0$ である。

それぞれの原子は、壁に衝突したあと弾性反射すると仮定すると、運動量が $m\tilde{V}_k$ から $-m\tilde{V}_k$ に変化する。ゆえに壁は一つの原子から x の正の方向に $2m\tilde{V}_k$ の運動量(**力積**)を受ける。これは壁が時間間隔 T の間に原子から受ける平均的な力を積分したものとみなすことができる。したがっ

 $^{^{17}}$ 特別なことをする必要はなく、系が熱平衡状態となっている適当な時刻 t の分布 $\{n(k,t)\}$ を $\{\tilde{n}(k)\}$ とすればよい。 18 この式からわかる通り、 n_{Tk} は自然数ではないので、厳密に言えばこれは原子の数ではない。

て、壁と衝突する n_{Tk} 個の原子が与える運動量の総量 $n_{Tk} \cdot 2m\tilde{V}_k$ を時間 T で割ったものが**平均的な力**となる。先ほどの議論の通り、原子の位置と速度は統計的に独立なので、x=0 の壁の面内に加わる力はどこでも同じ(一様)となる筈である。したがってこの力を壁の面積 L^2 で割ったものが、速度区間 $[V_k,V_{k+1}]$ に含まれる原子により壁が受ける圧力で、これを P_k と定義しよう。以上の議論と (1.4) 式を使って

$$P_k = \frac{n_{Tk}}{L^2} \left(\frac{2m\tilde{V}_k}{T} \right) = \frac{\tilde{n}(k)}{L^3} 2m\tilde{V}_k^2, \tag{1.5}$$

と整理できる。

全ての原子が壁に及ぼす圧力を求めるには、全ての正の速度区間について P_k の和を取ればよい:

$$P = \sum_{k=0}^{\infty} P_k = \frac{2m}{L^3} \sum_{k=0}^{\infty} \tilde{n}(k) \tilde{V}_k^2 = \frac{2m}{L^3} \sum_{i=1}^n v_{ix}^2 \bigg|_{v_{ix} > 0} = \frac{m}{L^3} \sum_{i=1}^n v_{ix}^2.$$
 (1.6)

ただし3つ目の等号でx方向のk番目の速度区間に関する和をx方向に正の速度を持つ原子に関する和に置き換えた。4つ目の等号は、正の速度を持つ原子と負の速度を持つ原子は同じ程度存在すると考えて得られる。これらの扱いに疑問を持つ人も多いと思う。なぜなら、微視的な個々の原子の速度のx成分 v_{ix} は時間とともに非常に複雑に変化する量であり、先ほど導入した時間によらない代表的な分布 $\{\tilde{n}(k)\}$ とは直接関係はない筈である。

ここでn 個の要素を持つ微視的な物理量s の集合 $\{s_1,s_2,\ldots,s_n\}$ に対する**平均** $^{19}\langle s\rangle=\frac{1}{n}\sum_{i=1}^n s_i$ 、という巨視的な量を導入する。つまり $\langle\cdots\rangle$ はたくさんの原子に対する平均を表す。これを用いると(1.6) 式は

$$P = \frac{m}{L^3} n \left\langle v_x^2 \right\rangle = \rho \ m \left\langle v_x^2 \right\rangle, \tag{1.7}$$

となる。微視的な個々の物理量 v_{ix}^2 は時間と共に激しく変化するが、この期待値という量 $\left\langle v_x^2 \right\rangle$ は熱平衡状態では時間によらず一定であると考えてよいのである。

最後に、原子の速度の向きも「デタラメ」だと考える。(等方性)すると $\left\langle v_x^2 \right\rangle = \left\langle v_y^2 \right\rangle = \left\langle v_z^2 \right\rangle = \frac{1}{3} \left\langle v^2 \right\rangle$ が成り立つ。ただし $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$ は速度の大きさである。これを理解するには、次の節で議論する統計の基本的性質の一つ、確率変数 20 の期待値の和は、確率変数の和の期待値と等しいという性質を使う。つまり、 $\left\langle v^2 \right\rangle = \left\langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \right\rangle = \left\langle v_x^2 \right\rangle + \left\langle v_y^2 \right\rangle + \left\langle v_y^2 \right\rangle = 3 \left\langle v_x^2 \right\rangle$ である。これを変形して上の関係が理解できる。以上の手続きにより、次の様に圧力が全て微視的に定義される量で表された:

$$P = \frac{\rho \, m}{3} \left\langle v^2 \right\rangle. \tag{1.8}$$

力学(統計力学)による考察ではこれ以上議論を進めることはできない。つまり、微視的な量の期待値 $\langle v^2 \rangle$ と巨視的な圧力 P の間の関係をつけただけで、 $\langle v^2 \rangle$ 自体は直接測定により求めることはできないのでその物理的意義は少ない様に思われる。しかし、ここで熱力学の知見を借りること

 $^{^{19}}$ 統計・確率の分野では**期待値**という名称が使われるので、以下はこちらを用いる

 $^{2^{0}}$ 「確率変数」は定義していないが、次節で説明する。ここでは速度の二乗のようにデタラメな値を取りうる物理量のことと理解すればよい。

1.3. 古典気体運動論 第 1. 導入

により一気に我々の理解を前に進めることが可能となる。理想気体の状態方程式 (1.3) と比較することにより

$$\frac{1}{3}m\left\langle v^{2}\right\rangle =\frac{P}{\rho}=\frac{V}{n}\frac{n_{\mathrm{mol}}R}{V}T=\frac{n_{\mathrm{mol}}R}{n}T=k_{\mathrm{B}}T,$$

が得られる。ただし、 $k_{\rm B}$ は $R/N_{\rm A}=1.38\times 10^{-23}{
m J~K}^{-1}$ で定義される **Boltzmann 定数**である。x 方向の速度 v_x を持つ一つの原子の x 方向の**運動エネルギー**は $E_x\equiv mv_x^2/2$ である。この量の期待値を考えると、上の式を用いて

$$\langle E_x \rangle \equiv \left\langle \frac{mv_x^2}{2} \right\rangle = \frac{m}{2} \left\langle v_x^2 \right\rangle = \frac{m}{6} \left\langle v^2 \right\rangle = \frac{1}{2} k_{\rm B} T,$$
 (1.9)

これは一自由度当たり(つまり一つの原子のx方向)の平均の運動エネルギーは $k_BT/2$ であることを示している。(これをエネルギー等分配則とよぶ) 温度が上昇する程原子の運動エネルギーは平均として増大することがわかる。逆に絶対零度 (T=0) では、運動エネルギーはゼロ、すなわち全ての原子は静止する。この式 (1.9) は、微視的な力学的物理量である一つの原子の持つ運動エネルギーの期待値と、熱力学的物理量である温度 T を結びつける重要な関係である。Boltzmann 定数 k_B はその橋渡しの役割を担っている。

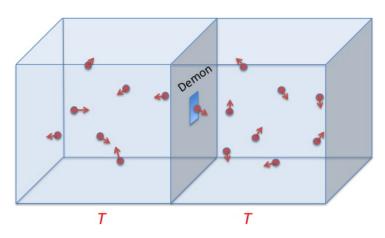


図 1.2: Maxwell の悪魔の構成図。ふたつの領域の境界に小さな可動式扉が配置され、仕事零で開閉できる。

1.3.4 Maxwell の悪魔

気体運動論に関係して、Maxwell が行った思考実験を紹介しよう。図 1.2 の様に、単原子分子気体を入れた二つの隣り合った箱を考える。どちらも温度 T の熱平衡状態にあるとし、周囲の環境とはエネルギーのやり取りはないとする。この様な系は全体として閉じている、と言う。熱力学第二法則によると**閉じた系ではエントロピーは減少しない**。ここで二つの箱の間には、仕事をすることなしに開閉できる扉が配置されている、とする。さらに、この扉には一つ一つの原子の動きを観

1.3. 古典気体運動論 第 1. 導入

察できる架空の悪魔(または天使)がいて、高速の原子が左から扉に近づいた時か、逆に低速の原子が右から扉に近づいた時にのみ扉を開けるとする。すると、右の部分の温度は上昇し、左の温度は下がるだろう。

これは、明らかに熱力学第二法則を破っている。なぜなら、全体として系のエントロピーは減少していくからである。例えば、右の温度が T_1 、左の温度が T_2 となったとする。 $(T_1>T_2)$ 二つの箱の間には熱 Q(>0) の移動があるが、閉じた系なので右は熱が増大 $Q_1=Q$,左は減少 $Q_2=-Q$ する。全系のエントロピーの変化は

$$\Delta S = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = Q\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) < 0, \tag{1.10}$$

と負になる。実現した二つの系の間の温度差を使って、有限の仕事を取り出すことができてしまう。この様な魅力的な存在は Maxwell の悪魔と呼ばれ、一世紀以上に渡り様々な角度から研究が行われて来た。巨視的な系ではこの様なことを実現するのは困難であるが、最近微細な系で熱的なエネルギーを仕事に転換することを実験的に検証したと報告され大きな話題になった。 21 この系は確かに外界とエネルギーのやり取りはないが、しかしよく考えてみると閉じた系と見なすことは出来ない。この「悪魔」は原子の速度の情報をいったん記憶してから扉を操作するため、悪魔が持つ情報を消去しない限りその情報はどんどん増加して行く。この情報の消去には有限のエントロピーの増大が伴う。これは Landauer の原理と呼ばれている。実は悪魔が蓄積した情報のもつエントロピーも考慮にいれると、全系(気体+悪魔)のエントロピーは増大するので、熱力学第二法則は破れていないのである。この様な、情報も含めた熱力学の議論は情報熱力学とも呼ばれ最近活発に研究されている。

・ここまでのまとめ -

単一種類の原子からなり体積Vの容器に閉じ込められた熱平衡状態にある気体の圧力を、熱力学的考察と、微視的考察により導いた。その際に原子の運動の「デタラメ」さ、つまりその位置の一様性と速度の等方性を用いた。気体が壁に加える圧力は、壁と垂直方向の原子の速度の二乗の期待値と関係がある。熱力学の知見を加えることにより、原子の運動エネルギーの期待値と温度の関係が導かれ、その比例係数は Boltzmann 定数 $k_{\rm B}$ である。

²¹S. Toyabe, et al., Nature Phys. **6**, 988 (2010).

1.4 統計に関する基礎知識

この節では統計力学の議論を展開する上で必要となる、確率・統計について必要な定義、用語などを整理しておく。

1.4.1 デタラメについて

統計で扱うと都合がよいのは、「デタラメ」な現象である。「デタラメ」すなわち、**ランダム**な事象の例として、試合の前に先攻/後攻を決める際に行われるコイン投げや、すごろくに使うサイコロの目などがあるだろう。「理想的な」サイコロを例に取って、「デタラメ」を確率論で扱うための条件を整理しておこう。

- 1. **何度も繰り返し観測した時に、1から6の目がほぼ等しい割合で出現する**。ここで使った「ほぼ」の意味は、後ほど「大数の法則」の説明で明らかになる。
- 2. **繰り返して観測したとき、1から6の目が何の規則性もなく出現する**。目が出る割合が同じでも、ある規則にしたがって出現するとしたら、結果を予想することができランダムとは言えないだろう。²²

1.4.2 確率

統計を考える対象を簡単に**系**と呼ぼう。例えば、「箱の中の単原子分子気体の原子の速度」や「サイコロをふって出た目」などのことである。一つの系において、その系がとりうる状態(これを 基本状態とよぶことにする)を列挙できるとして、それに適当に番号を割り当てて $i=1,2,\ldots,\Omega$ とする。 Ω は基本状態の個数であり、サイコロの目なら $\Omega=6$ ($\{1,2,3,4,5,6\}$)、コイン投げなら $\Omega=2$ ($\{$ 表、裏 $\}$) である。この様に基本状態の個数が有限個の場合のほか、コイン投げをして表が出るまでの試行 $\{$ 表、裏表、裏裏表、裏裏表、… $\}$ の様に基本状態が無限個 ($\Omega=\infty$) の場合もある。単原子気体の速度分布のように、基本状態が連続変数で表される場合もあり、これについては後ほど考察する。デタラメな値を取りうる物理量 \hat{f} を確率変数と呼ぶ。(たとえば、サイコロの目の数。)確率変数は基本状態を一つ (例えば i とする) 選んだ時に f_i という値に確定する 23 。

一つの基本状態に対して複数の物理量がついて来る場合もあり得る。(たとえば、サイコロの目の数という物理量とサイコロの目の色という物理量(1 なら赤、それ以外なら黒)など。)

確率 p_i は、「基本状態 i が出現する確からしさ」を表し、次の性質を持つ:

- (非負性) 全ての i について、 $p_i \ge 0$.
- (規格化条件)必ず全ての基本状態のいずれかが実現する: $\sum_{i=1}^{\Omega} p_i = 1$.

 $^{2^2}$ コンピュータを使ってサイコロ(あるいは確率的事象)を「シミュレート」することがよく行われる。その際には、デジタル疑似乱数がよく用いられる。これは、一見乱数列のように見えるが、実際は確定的な計算によって求めた疑似乱数列のことであり、使用にあたっては注意が必要である。ごく最近では、量子力学において観測値が確率的であることを利用した物理乱数発生器なども用いられている。

²³以下では、確率変数、すなわち測定される前のまだ確定していない物理量を表す変数は $^{\circ}$ の記号をつけることにする。それに対し、 f_i の様に $^{\circ}$ がついていない変数は、実際に我々が測定して得られる物理量である。

この Ω 個の確率を並べた $\mathbf{p} = (p_1, p_2, \dots, p_{\Omega})$ を**確率分布**とよぶ。

事象とは Ω 個の基本状態のどれが「真」でどれが「偽」であるかを与える写像のことで、A,B 等の記号で表す。例えば A= 「出た目が偶数である」等である。事象 A の特性関数 $\chi_i[A]$ は、基本状態 i に対し A が真なら 1 を取り、A が偽なら 0 をとる関数である。すると、事象 A が生じる確率は次で定義される:

$$\operatorname{Prob}_{\boldsymbol{p}}[A] = \sum_{i=1}^{\Omega} p_i \chi_i[A]. \tag{1.11}$$

ちょっとわかりずらいかもしれないので、A =「出た目が偶数である」について具体的に書くと

$$\operatorname{Prob}_{\mathbf{p}}[A] = \sum_{i=1}^{6} p_i \chi_i[A] = p_2 + p_4 + p_6 = 3 \times \frac{1}{6} = \frac{1}{2}.$$
 (1.12)

この確率 $\operatorname{Prob}_{\pmb{p}}[A]$ がほぼ 1 なら、ほぼ確実に事象 A は起こり、これがほぼ 0 なら、ほぼ確実に事象 A は起こらない。 24

さて確率を用いると、任意の物理量 \hat{f} の期待値が得られる。これは次で定義される:

$$\left\langle \hat{f} \right\rangle_{\mathbf{p}} \equiv \sum_{i=1}^{\Omega} f_i p_i.$$
 (1.13)

期待値は物理量を $\langle \bullet \rangle$ のように括弧で括り、用いる確率分布 p を右下につけると約束しよう。例えば、サイコロの目という物理量 \hat{f} を考える。この場合、 $i=1,2,\ldots,6$ に対して、 $f_i=i$ である。したがって、理想的なサイコロ $(p_i=1/6)$ に対して期待値は

$$\left\langle \hat{f} \right\rangle_{\boldsymbol{p}} = \sum_{i=1}^{6} i \times \frac{1}{6} = \frac{7}{2}.$$

しかし、注意が必要なのは期待値が同じだからといって、確率分布が同じとは限らないことである。例えば、 $p'=(\frac{1}{6},\frac{1}{6},\frac{1}{4},0,\frac{1}{4},\frac{1}{6})$ とすると、 $\left\langle \hat{f} \right\rangle_{p'}=\frac{7}{2}$ の様に期待値は同じである。

基本状態に対応する物理量が二つ \hat{f},\hat{g} あったとする。さらにこれらは、同じ次元を持つ物理量とする。例えば、特定の粒子のある時刻における運動エネルギー \hat{K} とポテンシャル・エネルギー \hat{U} の二つの物理量などが考えられる。任意の二つの実定数 α,β を用いて新しい物理量 $\alpha\hat{f}+\beta\hat{g}$ を定義すると、基本状態 i において、これは $\alpha f_i+\beta g_i$ という値を取る。期待値の定義式 (1.13) から、

$$\left\langle \alpha \hat{f} + \beta \hat{g} \right\rangle_{\mathbf{p}} = \alpha \left\langle \hat{f} \right\rangle_{\mathbf{p}} + \beta \left\langle \hat{g} \right\rangle_{\mathbf{p}},$$
 (1.14)

が成り立つことがわかる。この様な、期待値が持つ**線型性(二つの確率変数の和の期待値は、それぞれの期待値の和である**こと)は基本的な性質であり、これから何度も出てくるであろう。

系が幾つかの部分からできている場合を考えよう。まずは簡単のために、二つの部分からなる系を考えてみよう。この二つの部分を系 1 と系 2 と呼び、それぞれの基本状態を $i=1,2,\ldots,\Omega_1$ 、 $j=1,2,\ldots,\Omega_2$ とする。例えば、小学生を一人任意に選んでみて、その小学生の学年(という基

 $^{^{-24}}$ 事象 A=「出た目が 1 から 6 のどれかである」なら、 $\operatorname{Prob}_{m p}[A]=1$ で確実に起こり、事象 B=「出た目が 7 である」なら、 $\operatorname{Prob}_{m p}[B]=0$ で絶対起こらない。

本状態)は 6 種類、ABO 型の血液型(という基本状態)は 4 種類ある。したがって、全系は学年と血液型の組からなり、全部で $6\times 4=24$ 種類の基本状態があるだろう。あるいは大きさの異なる二つのサイコロを用意し、二つのサイコロを振ったときの目を調べると、全部で 36 種類の基本状態がある。25 この様に全系の基本状態は (i,j) の様な組で表され,全部で $\Omega \equiv \Omega_1 \times \Omega_2$ 個ある。この基本状態の確率を $p_{(i,j)}$ の様に書く。確率の条件から、 $p_{(i,j)} \geq 0$ かつ

$$\sum_{(i,j)} p_{(i,j)} = \sum_{i=1}^{\Omega_1} \sum_{j=1}^{\Omega_2} p_{(i,j)} = 1, \tag{1.15}$$

が成立する必要がある。

系 1 のみに依存する物理量を \hat{f} としてみよう。例えば上の二つのサイコロの例で、大きなサイコロの目にのみ注目する様な場合だ。基本状態 (i,j) における物理量 \hat{f} の値は $f_{(i,j)}=f_i$ である。この物理量の期待値は

$$\left\langle \hat{f} \right\rangle_{\boldsymbol{p}} = \sum_{(i,j)} f_i p_{(i,j)} = \sum_i f_i \tilde{p}_i^{(1)} = \left\langle \hat{f} \right\rangle_{\tilde{\boldsymbol{p}}^{(1)}}, \tag{1.16}$$

ここで $\tilde{p}_i^{(1)} \equiv \sum_j p_{(i,j)}$ は**系 2 の条件に関わらずに、系 1 の状態** i **が成立する確率**である。これを確率とよぶことができるのは、 $\tilde{p}_i^{(1)} \geq 0$ かつ $\sum_i \tilde{p}_i^{(1)} = 1$ が成立するからである。(確かめてみよ)一方、系 2 のみに依存する物理量を \hat{g} とする。上と同様にして、この物理量 \hat{g} の期待値は、

$$\langle \hat{g} \rangle_{\mathbf{p}} = \sum_{(i,j)} g_i p_{(i,j)} = \sum_j g_j \tilde{p}_j^{(2)} = \langle \hat{g} \rangle_{\tilde{\mathbf{p}}^{(2)}}, \qquad (1.17)$$

ここで $\hat{p}_j^{(2)} \equiv \sum_i p_{(i,j)}$ は系 1 の条件に関わらずに、系 2 の状態 j が成立する確率である。この二つの物理量の積 \hat{f} \hat{g} という物理量に関心がある場合 26 、その期待値はつぎの様になる:

$$\left\langle \hat{f}\hat{g}\right\rangle_{\boldsymbol{p}} = \sum_{i=1}^{\Omega_1} \sum_{j=1}^{\Omega_2} f_i g_j p_{(i,j)}. \tag{1.18}$$

ただし一般には

$$\left\langle \hat{f}\hat{g}\right\rangle_{\mathbf{p}} \neq \left\langle \hat{f}\right\rangle_{\mathbf{p}} \cdot \left\langle \hat{g}\right\rangle_{\mathbf{p}},$$
 (1.19)

であることに注意しよう。つまり、一般に物理量の積の期待値は、期待値の積とは等しくない。(等しくなる場合を次で議論する。)

1.4.3 独立な部分からなる系

統計力学で重要なのは、系が幾つかの部分からできていて、各部分どうしが**統計的に独立**である場合である。二つの部分系が独立であるとは、全ての $i=1,\ldots,\Omega_1$ と $j=1,\ldots,\Omega_2$ にたいして

$$p_{(i,j)} = p_i^{(1)} p_j^{(2)}, (1.20)$$

²⁵二つのサイコロが同じ大きさで区別ができないとすると、二つのサイコロを振ったときの目に関する基本状態の和は 21 種類となる。これを確かめよ。

 $^{^{26}}$ 例えば、 \hat{f} , \hat{g} として、それぞれ、ある原子の x 軸方向の速度 \hat{v}_x と y 軸方向の速度 \hat{v}_y を考えてみる。前節で議論した様に、 $\hat{v}_x \times \hat{v}_x$ は x 方向の運動エネルギーに比例する量である。一方 $\hat{v}_x \times \hat{v}_y$ は x と y 方向の速度の相関に関係する物理量となる。さらに原子の位置 \hat{x} , \hat{y} を用いて $m(\hat{x}\hat{v}_y - \hat{y}\hat{v}_x)$ は原点まわりの角運動量の z 成分という物理量となる。

が成立することである。ただし $p_i^{(1)}, p_j^{(2)} \geq 0$ かつ $\sum_{i=1}^{\Omega_1} p_i^{(1)} = 1, \sum_{j=1}^{\Omega_2} p_j^{(2)} = 1$ が成り立つとする。前節で導入した、別の系の条件に関わらずある系の状態が実現する確率は(この場合) $\tilde{p}_i^{(1)} = p_i^{(1)}, \ \tilde{p}_i^{(2)} = p_j^{(2)}$ である。系 1 のみに依存する物理量 \hat{f} に対しては、

$$\left\langle \hat{f} \right\rangle_{\mathbf{p}} = \sum_{(i,j)} f_i p_{(i,j)} = \sum_{i=1}^{\Omega_i} f_i p_i^{(1)} \sum_{j=1}^{\Omega_2} p_j^{(2)} = \left\langle \hat{f} \right\rangle_{\mathbf{p}^{(1)}},$$
 (1.21)

系 2 のみに依存する物理量 \hat{g} に対しては、

$$\langle \hat{g} \rangle_{\mathbf{p}} = \sum_{(i,j)} g_j p_{(i,j)} = \sum_{i=1}^{\Omega_i} p_i^{(1)} \sum_{j=1}^{\Omega_2} g_j p_j^{(2)} = \langle \hat{g} \rangle_{\mathbf{p}^{(2)}}.$$
 (1.22)

これら二つの物理量の積の期待値 (1.18) 式はつぎの様になる:

$$\left\langle \hat{f}\hat{g}\right\rangle_{\mathbf{p}} = \sum_{i=1}^{\Omega_1} f_i p_i^{(1)} \sum_{j=1}^{\Omega_2} g_j p_j^{(2)} = \left\langle \hat{f}\right\rangle_{\mathbf{p}^{(1)}} \left\langle \hat{g}\right\rangle_{\mathbf{p}^{(2)}}.$$
 (1.23)

つまり、統計的に独立な系のそれぞれの物理量の積の期待値はそれぞれ系での物理量の期待値の積となる。ただし、この様な物理量の積に関する関係が成立するのは、それぞれの物理量が定義される系が統計的に独立である場合に限られることに注意が必要である。繰り返しになるが、一般には(統計的に独立でない場合には)

$$\left\langle \hat{f}\hat{g}\right\rangle_{\mathbf{p}} \neq \left\langle \hat{f}\right\rangle_{\tilde{\mathbf{p}}^{(1)}} \left\langle \hat{g}\right\rangle_{\tilde{\mathbf{p}}^{(2)}}$$
 (1.24)

である。

以上の結果を N 個の統計的に独立な系の集まりに拡張することは容易である。全系の基本状態は N 個の組 $\pmb{i} \equiv (i_1, i_2, \ldots, i_N)$ で表され、その出現確率を $p_{\pmb{i}}$ とする。独立性の条件は

$$p_{i} = \prod_{j=1}^{N} p_{i_{j}}^{(j)}, \tag{1.25}$$

である。 $j \neq k$ のとき、 \hat{f} が系 j にのみ依存する物理量、 \hat{g} が系 k のみに依存する物理量とすると、

$$\left\langle \hat{f}\hat{g}\right\rangle_{\boldsymbol{p}} = \left\langle \hat{f}\right\rangle_{\boldsymbol{p}^{(j)}} \left\langle \hat{g}\right\rangle_{\boldsymbol{p}^{(k)}},$$
 (1.26)

となる。²⁷

1.4.4 連続変数の統計

連続的に変化する確率変数 \hat{x} が取り得る範囲を**標本空間** Ω とよぶ。物理量 \hat{x} がある範囲 x と x+dx の間にある確率が p(x)dx で与えられる場合、p(x) を**確率密度関数**とよぶ。 28 確率密度関数

 $^{^{27}}j=k$ の時、系 j のみに依存する物理量 $\hat{f},\,\hat{g}$ に対し、一般には $\left\langle \hat{f}\hat{g}\right\rangle_{m{p}}=\left\langle \hat{f}\hat{g}\right\rangle_{m{p}^{(j)}}
eq \left\langle \hat{f}\right\rangle_{m{p}^{(j)}}\left\langle \hat{g}\right\rangle_{m{p}^{(j)}}$ であることに注意。

 $^{^{28}}$ 確率 p(x)dx は無次元量である。もし \hat{x} が次元を持つ確率変数の場合、p(x) も次元を持つ量となる。物理量 \hat{x} の持つ次元を形式的に $[\hat{x}]$ とすると、p(x) の次元は $[\hat{x}]^{-1}$ となる。例えば x の単位を \mathbf{m} (メートル)として位置を表す物理量であれば、p(x) の次元は長さの逆数で、単位は \mathbf{m}^{-1} である。

には、正値 $p(x) \ge 0$ 条件と、規格化条件

$$\int_{\Omega} dx \ p(x) = 1,\tag{1.27}$$

が要請される。積分の記号につけた Ω は、積分範囲が Ω で制限されていることを示す。確率変数 \hat{x} の任意の関数 f(x) に対応する物理量 \hat{f} の期待値は、

$$\left\langle \hat{f} \right\rangle_{\mathbf{p}} = \int_{\Omega} dx \ p(x)f(x),$$
 (1.28)

である。あきらかに線形性

$$\left\langle \alpha \hat{f} + \beta \hat{g} \right\rangle_{\mathbf{p}} = \alpha \left\langle \hat{f} \right\rangle_{\mathbf{p}} + \beta \left\langle \hat{g} \right\rangle_{\mathbf{p}},$$
 (1.29)

は常に成立する。

今標本空間が $\Omega = [-\infty, \infty]$ であるとする。次で定義される正定値関数 P(x)

$$P(x) = \int_{-\infty}^{x} dx' p(x'), \tag{1.30}$$

を**累積分布関数**とよぶ。 $P(-\infty)=0$ であり、規格化条件から $P(\infty)=1$ が成立し、また x の関数 として単調増加関数であることがわかる。また、

$$p(x) = \frac{dP(x)}{dx},\tag{1.31}$$

が成立することも明らかである。

 $N~(\geq 1)$ 個の系を考えそれぞれが連続確率変数 $\hat{x}_1,\hat{x}_2\dots,\hat{x}_N$ を持ち、標本空間は $\Omega^N=\prod_{i=1}^N\Omega_i$ のように定義されているとする。上の一変数の場合と同様に $\hat{x}=(\hat{x}_1,\hat{x}_2,\dots,\hat{x}_N)$ に対する確率密度関数 p(x) も定義することができる。この場合、系 1 の確率変数 \hat{x}_1 のみに依存する物理量 $\hat{f}(x_1)$ の期待値は

$$\left\langle \hat{f} \right\rangle_{\mathbf{p}} = \int_{\Omega^{N}} dx^{N} f(x_{1}) p(\mathbf{x})$$

$$= \int_{\Omega_{1}} dx_{1} f(x_{1}) \tilde{p}^{(1)}(x_{1}) = \left\langle \hat{f} \right\rangle_{\tilde{\mathbf{p}}^{(1)}}.$$
(1.32)

ここで $\tilde{p}^{(1)}(x_1)$ は系 1 以外の部分は積分した関数

$$\tilde{p}^{(1)}(x_1) \equiv \int_{\prod_{i=1}^{N} \Omega_i} \prod_{i=1}^{N} dx_i p(\mathbf{x}). \tag{1.33}$$

特に、二つの確率変数 \hat{x}_1 と \hat{x}_2 の確率密度関数 $p(x_1, x_2)$ が

$$p(x_1, x_2) = p_1(x_1)p_2(x_2), (1.34)$$

を満たす場合、 \hat{x}_1 と \hat{x}_2 は統計的に独立であると言う。この場合、 $\tilde{p}^{(1)}(x_1)=p_1(x_1)$ などが成立する。

1.4.5 Maxwell 分布

さて、1.3 節の議論で熱平衡状態にある単一種類の原子からなる古典的な気体の運動エネルギーの期待値を調べた。では、具体的に運動エネルギーはどのような分布を取るだろうか?以前 i 番目の原子の x 方向の速度 v_{ix} を考え、これが区間 $[V_k,V_{k+1}]$ に含まれる原子数 $\tilde{n}(k)$ を考えた。そこで $f_k=\tilde{n}(k)/n$ を定義してみよう。(n は容器の中の原子の総数である。) これは規格化条件

$$\sum_{k=-\infty}^{\infty} f_k = 1,\tag{1.35}$$

を満たす。 $f_k/\delta \equiv f(V_k)$ を定義しよう。ここで区間の幅 δ を充分小さくしていくと、 $f(V_k)$ は x 方向の速度 v_x を持つ原子の割合を表す関数 $f(v_x)$ に近づくとする。すると式 (1.35) は次の規格化条件

$$\int_{-\infty}^{\infty} dv_x f(v_x) = 1, \tag{1.36}$$

に帰着する。この様な関数 $f(v_x)$ は速度 v_x に関する標本空間 $\Omega = [-\infty, \infty]$ での確率密度関数であることが理解できる。この関数は連続で微分可能と考える。

James Clerk Maxwell は、熱平衡状態に関する限られた仮定から、この確率密度関数が次の Maxwell 分布とよばれる

$$f(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_{\rm B}T}} e^{-\frac{mv_x^2}{2}/(k_{\rm B}T)},$$
(1.37)

となることを導いた。ここで $m,T,k_{\rm B}$ はそれぞれ原子の質量、絶対温度、Boltzmann 定数である。これを以下に説明しよう。

既に 1.3.3 節で外力の無い熱平衡状態では速度分布が**等方性**を持つことを要請した。 29 したがって v_x と直交する二つの方向の速度 v_y , v_z も同じ分布を持ち、 $f(v_y)$, $f(v_z)$ の様に書き表されるとする。さらに v_x , v_y , v_z は統計的に独立であると考えられるので、前節の (1.34) 式より原子が速度 $\mathbf{v}=(v_x,v_y,v_z)$ を取る確率密度関数は各方向の確率密度関数の積 $f(v_x)f(v_y)f(v_z)$ となる。すなわち、原子の速度が $[v_x,v_x+dv_x]$, $[v_y,v_y+dv_y]$, $[v_z,v_z+dv_z]$ の微小な速度領域に属する確率は $f(v_x)f(v_y)f(v_z)dv_xdv_ydv_z$ で表される。さて、 $v\equiv |\mathbf{v}|=\sqrt{v_x^2+v_y^2+v_z^2}$ で定義される速度の大きさは 0 から無限大まで様々な値を取る。この v のみに依存する関数 F(v) を考え、等方性から次の対応関係

$$F(v) = f(v_x)f(v_y)f(v_z), \tag{1.38}$$

が成り立つとする。 30 さらに F(v) は、 $f(v_x)$ などと同様に連続で微分可能であるとする。

 $^{^{29}}$ 我々は $L \times L \times L$ の立方体の容器を考えているので、等方性が本当に成り立つか疑問にもつ人もいるだろう。しかし、ここでの議論は $L \to \infty$ となる巨視的な条件を考えており、その場合には容器の形状は速度分布には影響を与えないと考えるのが妥当である。

 $^{^{30}}$ この関数 F(v) は、次で示される様に規格化条件を満たしていないので v に関する確率密度関数ではない。式 (1.38) と確率密度関数 $f(v_x)$ などの規格化条件から $1=\int_{-\infty}^{\infty}dv_xf(v_x)\int_{-\infty}^{\infty}dv_yf(v_y)\int_{-\infty}^{\infty}dv_zf(v_z)=\int_{-\infty}^{\infty}dv_x\int_{-\infty}^{\infty}dv_y\int_{-\infty}^{\infty}dv_zF(v)=4\pi\int_0^{\infty}dv_vv^2F(v)$ となるからである。その意味で、 $4\pi v^2F(v)$ は速度の大きさの標本空間 $[0,\infty]$ での確率密度関数である。

この両辺を v_x で微分してみる。 $\frac{\partial v}{\partial v_x} = \frac{v_x}{v}$ であることを用いて、

$$\frac{v_x}{v}\frac{dF(v)}{dv} = \frac{df(v_x)}{dv_x}f(v_y)f(v_z),$$

が得られる。この両辺を $v_x F(v) = v_x f(v_x) f(v_y) f(v_z)$ で割って、整理すると

$$\frac{1}{v}\frac{d\ln F(v)}{dv} = \frac{1}{v_x}\frac{d\ln f(v_x)}{dv_x},$$

となる。右辺は v_x のみの関数であることに注意。式 (1.38) に対する全く同じ操作を、 v_y と v_z に対しても行うと、結局

$$\frac{1}{v_x} \frac{d \ln f(v_x)}{dv_x} = \frac{1}{v_y} \frac{d \ln f(v_y)}{dv_y} = \frac{1}{v_z} \frac{d \ln f(v_z)}{dv_z},$$
(1.39)

が得られる。これらはそれぞれ、 v_x , v_y , v_z のみの関数であるが、今 v_x , v_y , v_z は特定していなかったので、任意の v に対して成立する筈である。その様なことが成り立つのは、この式が v に依らない共通の定数 $(=\gamma)$ である時に限られる。では、 v_x に対する微分方程式を解いてみよう:

$$\frac{1}{v_x} \frac{d\ln f(v_x)}{dv_x} = \gamma,\tag{1.40}$$

から、

$$\frac{d\ln f(v_x)}{dv_x} = \gamma v_x,$$

さらに不定定数 a を用いて

$$\ln f(v_x) = \frac{\gamma}{2}v_x^2 + a,$$

が得られる。したがって、 v_x に関する確率密度関数は

$$f(v_x) = e^{\frac{\gamma}{2}v_x^2 + a},\tag{1.41}$$

の様になる。もし $\gamma \geq 0$ であると、速さ $|v_x|$ の大きい原子程いくらでも沢山存在する、ということになり物理的に考えて不合理である。(規格化条件式 (1.36) も満たされない)したがって、 $\gamma < 0$ であることが要請される。a は規格化条件

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} dv_x f(v_x) = e^a \int_{-\infty}^{\infty} dv_x e^{-\frac{|\gamma|}{2}v_x^2},$$

から決定する。右辺は Gauss 積分なので実行できて、 31 その結果 $1=e^a\sqrt{2\pi/|\gamma|}$ が得られる。 したがって、確率密度関数は

$$f(v_x) = \sqrt{\frac{|\gamma|}{2\pi}} e^{-\frac{|\gamma|}{2}v_x^2},\tag{1.43}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \ e^{-ax^2} = \sqrt{\frac{\pi}{a}}.$$
(1.42)

 $^{^{31}}$ Gauss 積分公式はしばしば出て来るので、覚えておいた方がよいだろう:a>0 にたいして

となる。これを用いて、1.3.3 節で調べた v_x^2 の期待値を見積もってみよう。部分積分を用いて

$$\begin{split} \left\langle v_x^2 \right\rangle &\equiv \int_{-\infty}^{\infty} dv_x \ v_x^2 f(v_x) = \sqrt{\frac{|\gamma|}{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dv_x \left[-\frac{v_x}{|\gamma|} \frac{\partial}{\partial v_x} e^{-\frac{|\gamma|}{2} v_x^2} \right] \\ &= \sqrt{\frac{|\gamma|}{2\pi}} \left[-\frac{v_x}{|\gamma|} e^{-\frac{|\gamma|}{2} v_x^2} \right]_{-\infty}^{\infty} + \frac{1}{|\gamma|} \int_{-\infty}^{\infty} dv_x e^{-\frac{|\gamma|}{2} v_x^2} \right] = \frac{1}{|\gamma|}. \end{split} \tag{1.44}$$

これを式 (1.9) と比較すると、未知のパラメタを $|\gamma|=m/(k_{\rm B}T)$ と決定することができる。したがって、式 (1.37) の Maxwell 分布が得られた。導出に当たっては、熱平衡状態における原子の空間分布の一様性、速度分布の等方性、異なる方向の速度分布の独立性しか用いていないことに注意して欲しい。これを図示すると、図 1.3(a) の様になる。この分布の幅は、温度 T と関係がある。温度が高い程、この分布の幅は広い。

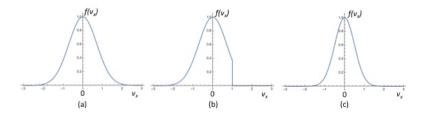


図 1.3: (a) 熱平衡状態の気体の速度の Maxwell 分布 $f(v_x)$. (b) 右の壁に穴をあけて原子が流出した直後の分布。(c) (b) の後断熱条件で充分時間が経過した後の分布。ピークの幅が (a) に比べ狭くなっていて、温度が低下したことを示す。(a-c) の確率密度関数の縦軸は正しくないことに注意。

Maxwell 分布を使ってx方向の運動エネルギー $E_x=\frac{m}{2}v_x^2$ の確率密度関数 $f_{Kx}(E_x)$ を調べてみよう。運動エネルギーと速度の関係式を逆に解くと、 $v_x=\pm\sqrt{\frac{2E_x}{m}}$ となる。運動エネルギーが E_x+dE_x (ただし、 $dE_x\ll E_x$)の様に少し増えた時に相当する速度は、

$$v'_{x} = \pm \sqrt{\frac{2(E_{x} + dE_{x})}{m}} = \pm \sqrt{\frac{2E_{x}}{m}} \left(1 + \frac{dE_{x}}{2E_{x}} + o\left(\frac{dE_{x}}{E_{x}}\right)^{2} \right),$$
 (1.45)

ただし最後の項は高次の微小量である。運動エネルギーが $[E_x,E_x+dE_x]$ の範囲にある確率は、 $v_x>0$ の領域では、速度が $[v_x,v_x(1+\frac{dE_x}{mv_x^2})]=[v_x,v_x+\frac{dE_x}{mv_x}]$ の範囲にある確率に相当する。つまり、正負の寄与を考慮して

$$f_{Kx}(E_x)dE_x = 2f(v_x)\frac{dE_x}{mv_x},$$
(1.46)

の関係が成立する。したがって、この関係式から

$$f_{Kx}(E_x) = \frac{2}{mv_x} f(v_x) = \sqrt{\frac{2}{mE_x}} \sqrt{\frac{m}{2\pi k_{\rm B}T}} e^{-E_x/(k_{\rm B}T)} = \sqrt{\frac{1}{\pi k_{\rm B}TE_x}} e^{-E_x/(k_{\rm B}T)}, \qquad (1.47)$$

となる。この確率密度関数は規格化条件 $\int_0^\infty dE_x f_{Kx}(E_x) = 1$ を満たし、運動エネルギーの期待値は

$$\left\langle \hat{E}_x \right\rangle_{f_{Kx}} = \int_0^\infty dE_x E_x f_{Kx}(E_x) = \frac{1}{2} k_{\rm B} T, \tag{1.48}$$

の様にエネルギー等分配則を再現する。^{32,33}

環境からの影響を遮断した容器に閉じ込められた気体が温度 T に熱平衡状態にあるとする。例えば、容器の回りを断熱材で覆い、その外側を真空にするとしよう。その後短い時間の間 x=0 の壁に小さな穴をあけ、一部の原子が外の真空に漏れ出した後再び穴を閉じる。外に出て行くのは、穴の近傍の速度の速い $v_x>0$ の原子であるので、再び穴を閉じた直後の確率密度関数は図 1.3(b) の様になっているだろう。さらに、原子の速度分布と位置の分布は独立では無く、複雑に絡み合った(相関がある)状態である。しかし、そのまましばらく待つと、原子同士の(弱い)衝突や壁との反射により、再び熱平衡状態が実現し、新しい速度の確率密度関数 (図 1.3(c)) が実現すると考えられる。原子間の相互作用は全運動量を保存するが、壁との衝突を繰り返すうちに運動量の期待値は零の分布となる。速度の速い原子が優先的に逃げ出したので、得られた熱平衡状態はより温度の低い(分布の幅の狭い)状態となるだろう。この図 (c) は、 v_x の確率密度関数のみを示しているが、他の方向 v_y, v_z の確率密度関数も温度の低い同じ分布を示す。実はこの様な方法で系を冷却する実験が実際に行われている。蒸発冷却という手法で、高いエネルギーの原子だけを系の外に逃がすことで残りの系の温度を下げる。珈琲カップから湯気が立ち上るうちに珈琲が冷める現象や、アルコールを肌に塗ると冷んやりとするのと同じ原理である。

- ここまでのまとめ ---

離散・連続な確率変数は、標本空間 Ω で定義され、それらの出現する確率 p_i (p(x)) は、非負であり、全ての基本状態について加えると 1 となる規格化条件を満たす。これらの確率を並べたものを確率分布あるいは確率密度関数と呼び、これを用いて物理量の期待値が計算される。二つの物理量の和の期待値はそれぞれの物理量の期待値の和である。二つ以上の標本空間からなる基本状態の組の確率も定義される。もしその各部分が独立である場合は、基本状態が出現する確率はそれぞれの状態の確率の積となる。熱平衡状態の性質と確率の考えを用いて単一原子からなる古典的な気体の速度に関する確率密度関数である Maxwell 分布が導出された。

$$4\pi v^2 F(v) = 4\pi v^2 f(v_x) f(v_y) f(v_z) = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi k_{\rm B} T}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_{\rm B} T}}$$

である。従って、全運動エネルギー $\hat{E}=\hat{E}_x+\hat{E}_y+\hat{E}_z$ の期待値は、

$$\langle \hat{E} \rangle = \int_0^\infty dv \frac{m v^2}{2} 4 \pi v^2 \left(\frac{m}{2 \pi k_{\rm B} T} \right)^{3/2} e^{-\frac{m v^2}{2 k_{\rm B} T}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} k_{\rm B} T \int_0^\infty dx x^{3/2} e^{-x} = \frac{3}{2} k_{\rm B} T,$$

ただし途中で変数変換 $x=\frac{m}{2k_{\rm B}T}v^2$ をし、積分はガンマ関数を用いて評価した。この結果はエネルギー等分配速と矛盾しない。

 $^{^{32}}$ これらの関係式を確認するには、 $\int_0^\infty dx x^{n-1/2} e^{-x} = \Gamma[n+\frac{1}{2}]$ の関係を利用する。ここで n は非負の整数、 $\Gamma[x]$ は ガンマ関数で、 $\Gamma[\frac{1}{2}]=\sqrt{\pi}$, $\Gamma[n+\frac{1}{2}]=\frac{(2n-1)!!}{2^n}\sqrt{\pi}$ $(n\geq 1)$ を満たす。詳しくは講義の後半の説明を参照のこと。 $^{33}(1.38)$ の脚注で議論したように、速さ v の確率密度関数は

1.4.6 モーメント

再び離散的な系(標本空間) Ω における確率の話に戻る。物理量 \hat{f} のべき乗の関数も(意味があるかどうかは別として)物理量であり、その期待値

$$\left\langle \hat{f}^n \right\rangle_{\boldsymbol{p}} = \sum_{i=1}^{\Omega} f_i^n p_i, \tag{1.49}$$

も定義できる。これを n 次のモーメントとよぶ。n=1 の場合が物理量 \hat{f} の期待値に対応する。 様々な次数のモーメントの計算を計算できる関数として、次で定義されるモーメント母関数を導入する:

$$M_f(\chi) \equiv \left\langle e^{i\chi \hat{f}} \right\rangle_{\mathbf{p}} = \sum_{j=1}^{\Omega} e^{i\chi f_j} p_j. \tag{1.50}$$

ここで変数 χ はあるパラメタである。もしこのモーメント母関数が何らかの方法で得られたら、

$$\left\langle \hat{f}^n \right\rangle_{\mathbf{p}} = \left. \frac{\partial^n M_f(\chi)}{\partial (i\chi)^n} \right|_{i\chi = 0},$$
 (1.51)

により、任意の $n \ge 1$ 次のモーメントが計算できる。実際試してみると、

$$\frac{\partial^n M_f(\chi)}{\partial (i\chi)^n} \bigg|_{i\chi=0} = \sum_{j=1}^{\Omega} f_i^n e^{i\chi f_i} p_j \bigg|_{i\chi=0} = \sum_{j=1}^{\Omega} f_i^n p_j = \left\langle \hat{f}^n \right\rangle_{\mathbf{p}}.$$
 (1.52)

1.4.7 ゆらぎ

ある物理量 \hat{f} の期待値からのずれも物理量であり、これを改めて $\hat{\delta}_f \equiv \hat{f} - \left<\hat{f}\right>_p$ と定義する。この物理量の期待値は、

$$\left\langle \hat{\delta}_f \right\rangle_{\mathbf{p}} = \left\langle \hat{f} \right\rangle_{\mathbf{p}} - \left\langle \left\langle \hat{f} \right\rangle_{\mathbf{p}} \right\rangle_{\mathbf{p}} = 0,$$
 (1.53)

である。期待値は確率変数ではなくただの数であるから、期待値 $\left\langle \hat{f} \right\rangle_p$ の期待値は、 $\left\langle \hat{f} \right\rangle_p$ と等しいことに注意する。実際

$$\left\langle \left\langle \hat{f} \right\rangle_{\mathbf{p}} \right\rangle_{\mathbf{p}} = \left\langle \hat{f} \right\rangle_{\mathbf{p}} \sum_{j=1}^{\Omega} p_j = \left\langle \hat{f} \right\rangle_{\mathbf{p}}. \tag{1.54}$$

この物理量 $\hat{\delta}_f$ の二乗の期待値(2次のモーメント)は重要な統計的意味を持つ:具体的に計算すると

$$\left\langle \hat{\delta}_{f}^{2} \right\rangle_{\mathbf{p}} = \left\langle \hat{f}^{2} - 2\hat{f} \left\langle \hat{f} \right\rangle_{\mathbf{p}} + \left(\left\langle \hat{f} \right\rangle_{\mathbf{p}} \right)^{2} \right\rangle_{\mathbf{p}} = \left\langle \hat{f}^{2} \right\rangle_{\mathbf{p}} - \left(\left\langle \hat{f} \right\rangle_{\mathbf{p}} \right)^{2}. \tag{1.55}$$

この値は物理量 \hat{f} の分散と呼ぶ。またその平方根を「ゆらぎ」あるいは「標準偏差」と呼び、 $\sigma_p[\hat{f}]$ という記号を用いる。すなわち

$$\sigma_{\mathbf{p}}[\hat{f}] \equiv \sqrt{\left\langle \hat{\delta}_{f}^{2} \right\rangle_{\mathbf{p}}} = \sqrt{\left\langle \left(\hat{f} - \left\langle \hat{f} \right\rangle_{\mathbf{p}} \right)^{2} \right\rangle_{\mathbf{p}}}.$$
(1.56)

この量は、その名称から分かる様に物理量 \hat{f} がその期待値 $\left\langle \hat{f} \right\rangle_p$ の周辺でどれくらい広がった分布を持つかを特徴付ける。ゆらぎが小さいということは、次にこの物理量を測定したら、ほぼ間違いなく期待値に近い値が得られる、ということである。この直感的な解釈を、次の節以降でもう少し定量的にしていく。

1.4.8 Chebyshev の不等式

この節では、後の議論で大変重要となる Chebyshev **の不等式**を導く。物理量 \hat{f} の絶対値 $|\hat{f}|$ の $n \ (\geq 1)$ 次のモーメントを調べる。このとき物理量 \hat{f} と同じ次元を持つある正の定数 ε を定義して、 $|f_i|$ が ε に比べて大きい場合と小さい場合を区別する。定義から

$$\left\langle |\hat{f}|^n \right\rangle_{\boldsymbol{p}} = \sum_{i=1}^{\Omega} |f_i|^n p_i$$

$$= \sum_{i:|f_i| \ge \varepsilon} |f_i|^n p_i + \sum_{i:|f_i| < \varepsilon} |f_i|^n p_i. \tag{1.57}$$

ここで事象 A は $|f_i|\geq \varepsilon$ なら真、それ以外は偽であるとしよう。すなわち $|f_i|\geq \varepsilon$ なら特性関数 $\chi_i[A]=1$ 、それ以外は $\chi_i[A]=0$ である。これを用いて (1.57) 式の第一項は次の様に下から抑えられる:

$$\sum_{i:|f_i|>\varepsilon} |f_i|^n p_i \ge \varepsilon^n \sum_{i:|f_i|>\varepsilon} p_i = \varepsilon^n \operatorname{Prob}_p[A]. \tag{1.58}$$

(1.57) 式の第二項は正または零なので、

$$\left\langle |\hat{f}|^n \right\rangle_{\mathbf{p}} \ge \varepsilon^n \operatorname{Prob}_p[A].$$
 (1.59)

 $\varepsilon > 0$ より、両辺を ε^n で割ることにより

$$\frac{1}{\varepsilon^n} \left\langle |\hat{f}|^n \right\rangle_{p} \ge \operatorname{Prob}_{p}[A] = \operatorname{Prob}_{p}[|\hat{f}| \ge \varepsilon]. \qquad \text{(Chebyshev)}$$
(1.60)

左辺は $n \ (\ge 1)$ に依存するのに対して、右辺は n によらないことに注意しよう。つまりどのような $n \ge 1$ に対しても成立する不等式である。

Chebyshev の不等式 (1.60) において、n=2 として、 $\hat{f} \rightarrow \hat{\delta}_f$ とすると

$$\operatorname{Prob}_{\boldsymbol{p}}\left[\left|\hat{f} - \left\langle\hat{f}\right\rangle_{\boldsymbol{p}}\right| \ge \varepsilon\right] \le \frac{1}{\varepsilon^2} \left\langle\left|\hat{\delta}_f\right|^2\right\rangle_{\boldsymbol{p}} = \left(\frac{\sigma_{\boldsymbol{p}}[\hat{f}]}{\varepsilon}\right)^2,\tag{1.61}$$

が得られる。これはゆらぎの意味を明確にしてくれる。物理量 \hat{f} の測定精度を ε とすると、もしゆらぎ $\sigma_p[\hat{f}]$ が測定精度 ε よりはるかに小さい場合には (1.61) 式は $\operatorname{Prob}_p\left[\left|\hat{f}-\left\langle\hat{f}\right\rangle_p\right|\geq\varepsilon\right]\ll 1$ となる。つまり、測定精度の範囲を逸脱するような事象が起こる確率は非常にまれである。

1.4.9 大数の法則

系の確率分布がpであるとし、系のある物理量 \hat{f} , \hat{f}^2 の期待値をそれぞれ μ , ν とする。したがって物理量 \hat{f} のゆらぎは $\sigma_p[\hat{f}]=\sqrt{\nu-\mu^2}$ である。この系と等価な系(コピー)をN 個用意して、それらの系 \hat{f} (\hat{f}) を \hat{f} のはた状計的に独立であるとする。実験的には、物理系を同じ初期状態に準備してなんども繰り返して(例えば別の日に)測定する事、あるいはたくさんの「ほぼ」同等の物理系を準備して平行して測定をする、という状況を考える。全系の確率分布を \hat{p} とする。 \hat{f} とする。 \hat{f} 他の系は統計的に独立であるので、 \hat{f} = \hat{f} の。また \hat{f} 他の系は全て等価なのでそれぞれの確率分布は \hat{f} \hat{f} \hat{f} となる。

系jの物理量を $\hat{f}^{(j)}$ とし、N 個の系の物理量 $\hat{f}^{(j)}$ の算術平均を表す新しい物理量 $\hat{m} \equiv \sum_{j=1}^N \hat{f}^{(j)}/N$ を考える。このような状況はよく現れる。ある測定を(何日かにわたって、あるいは複数の装置で同時に)何度も繰り返したとして、得られるデータはさまざまな要因(微妙な初期設定の違いや測定装置の条件の不確定さなど)でまったく同じではない。どれが「正しい」結果かについてはなんとも言えないが、実験者は得られたたくさんの値の算術平均を調べて、より正しい結果に迫ろうとする。この量 \hat{m} 自体も確率分布 \hat{p} に従う確率変数である。その統計的性質を調べてみよう。期待値は、

$$\langle \hat{m} \rangle_{\tilde{\boldsymbol{p}}} = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{j=1}^{N} \hat{f}^{(j)} \right\rangle_{\tilde{\boldsymbol{p}}} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^{N} \left\langle \hat{f}^{(j)} \right\rangle_{\boldsymbol{p}} = \mu,$$
 (1.62)

である。

同様に \hat{m}^2 の期待値を計算してみる。

$$\langle \hat{m}^{2} \rangle_{\tilde{p}} = \left\langle \left(\frac{1}{N} \sum_{j=1}^{N} \hat{f}^{(j)} \right)^{2} \right\rangle_{\tilde{p}} = \frac{1}{N^{2}} \left[\sum_{j=1}^{N} \left\langle \left(\hat{f}^{(j)} \right)^{2} \right\rangle_{\tilde{p}} + \sum_{j=1}^{N} \sum_{k=1, \neq j}^{N} \left\langle \hat{f}^{(j)} \hat{f}^{(k)} \right\rangle_{\tilde{p}} \right]$$

$$= \frac{1}{N^{2}} [N\nu + N(N-1)\mu^{2}], \qquad (1.63)$$

となる。途中 j=k の和と、 $j\neq k$ の和を区別して調べた。最後の等式では、 $j\neq k$ の時、統計的独立性から $\left\langle \hat{f}^{(j)}\hat{f}^{(k)}\right\rangle_{\mathbf{p}}=\left\langle \hat{f}^{(j)}\right\rangle_{\mathbf{p}}\left\langle \hat{f}^{(k)}\right\rangle_{\mathbf{p}}$ の関係を用いた。したがって、 \hat{m} のゆらぎは

$$\sigma_{\tilde{\boldsymbol{p}}}[\hat{m}] = \sqrt{\langle \hat{m}^2 \rangle_{\tilde{\boldsymbol{p}}} - (\langle \hat{m} \rangle_{\tilde{\boldsymbol{p}}})^2} = \sqrt{\frac{1}{N^2} (N\nu - N\mu^2)} = \sigma_{\boldsymbol{p}}[\hat{f}] \frac{1}{\sqrt{N}}, \tag{1.64}$$

である。したがって、コピーの数 N の増大とともに物理量 \hat{m} のゆらぎは $1/\sqrt{N}$ の様に減少することが分かる。より定量的には、Chebyshev の不等式 (1.61) から、任意の正値 ε について

$$\operatorname{Prob}_{\tilde{\boldsymbol{p}}}\left[\left|\hat{m} - \langle \hat{m} \rangle_{\tilde{\boldsymbol{p}}}\right| \ge \varepsilon\right] \le \left(\frac{\sigma_{\boldsymbol{p}}[\hat{f}]}{\varepsilon}\right)^2 \frac{1}{N} \to 0 \text{ for } N \to \infty. \tag{1.65}$$

これは**大数の法則**とよばれる。したがって、 $N \to \infty$ とともに、どんな正値 ε についても、上で定義される \hat{m} の期待値からのずれはほとんど零である。

これは、たくさんの実験を繰り返したり、平行して実施することにより、その実験データの平均値は物理量の真の期待値にいくらでも近くという事である。ただし、この結果を得るために重要な

のはそれらのたくさんの実験が全て同じ条件であり、またお互いに統計的に独立であるという事である。例えば、ある月の実験に使った材料はそれを供給するメーカーの問題により、条件の違うものが納品されていた、という場合は同じ条件とは言えない。またどこか故障している測定装置を使って行った一連の実験の結果は、それぞれが独立とは言えないだろう。

一つの系で任意の事象 A を考え、それが起こる確率を

$$p = \operatorname{Prob}_{\mathbf{p}}[A], \tag{1.66}$$

と置こう。事象 A が起これば 1 を取り、起こらなければ 0 となる物理量(特性関数)を $\hat{\chi} \equiv \chi[A]$ と定義する。この期待値は

$$\langle \hat{\chi} \rangle_{\mathbf{p}} = p \cdot 1 + (1 - p) \cdot 0 = p, \tag{1.67}$$

である。N 個の等価でかつ統計的に独立な系を考えて、その j 番目の系で $\hat{\chi}$ に対応する物理量を $\hat{\chi}^{(j)}$ と定義する。

$$\hat{N}_A \equiv \sum_{j=1}^N \hat{\chi}^{(j)},\tag{1.68}$$

は N 個の系のうち事象 A が起こった系の個数を表す物理量である。式 (1.65) で $\hat{f}^{(j)} \to \hat{\chi}^{(j)}$ とすると、 $\hat{m}=\hat{N}_A/N$ であり、 $\langle \hat{m} \rangle_{\tilde{p}}=p$, これに Chebyshev の不等式を適用する。その結果、任意の正値 ε に対し

$$\lim_{N \to \infty} \operatorname{Prob}_{\tilde{p}} \left[\left| \frac{\hat{N}_A}{N} - p \right| \ge \varepsilon \right] = 0.$$
 (1.69)

これが、ある系で非常に多くの実験を繰り返したとき(あるいは非常に多くの系で実験を行ったとき)、ある事象が起こる割合 \hat{N}_A/N が限りなく p に近づくということである。

1.4.10 相関

系が二つの部分、系 1 (Ω_1) ,系 2 (Ω_2) からできているとし、系 1 に依存する物理量 \hat{f} ,系 2 に依存する物理量 \hat{g} を考える。物理量 \hat{g} の期待値からのずれを $\hat{\delta}_g \equiv \hat{g} - \langle \hat{g} \rangle_p$ として、次の共分散という量が定義される:

$$\sigma_{\mathbf{p}}\left[\hat{f},\hat{g}\right] \equiv \left\langle \hat{\delta}_{f}\hat{\delta}_{g}\right\rangle_{\mathbf{p}} = \left\langle \left(\hat{f} - \left\langle \hat{f}\right\rangle_{\mathbf{p}}\right) \left(\hat{g} - \left\langle \hat{g}\right\rangle_{\mathbf{p}}\right) \right\rangle_{\mathbf{p}}$$

$$= \sum_{i,j} p(i,j) \left(f_{i} - \left\langle \hat{f}\right\rangle_{\mathbf{p}}\right) \left(g_{j} - \left\langle \hat{g}\right\rangle_{\mathbf{p}}\right). \tag{1.70}$$

この量は、二つの物理量の積の次元を持つ。これまで議論してきた分散 $\sigma_{p}\left[\hat{f}\right]$ とは異なり、正の値も負の値もとり得る量である。さらに、二つの物理量 \hat{f} と \hat{g} がどれくらい関係があるか(相関

しているか)を特徴づける無次元量:相関係数は

$$r_{\mathbf{p}}\left[\hat{f},\hat{g}\right] \equiv \frac{\sigma_{\mathbf{p}}\left[\hat{f},\hat{g}\right]}{\sigma_{\mathbf{p}}\left[\hat{f}\right]\sigma_{\mathbf{p}}\left[\hat{g}\right]} = \frac{\left\langle \hat{\delta}_{f}\hat{\delta}_{g}\right\rangle_{\mathbf{p}}}{\sqrt{\left\langle \hat{\delta}_{f}^{2}\right\rangle_{\mathbf{p}}\left\langle \hat{\delta}_{g}^{2}\right\rangle_{\mathbf{p}}}},\tag{1.71}$$

で定義される。特に二つの部分系が独立である場合、すなわち $i=1,\dots,\Omega_1, j=1,\dots,\Omega_2$ にたいして

$$p(i,j) = p_i^{(1)} p_j^{(2)}, (1.72)$$

を満たすとする。この場合、式 (1.23) で示したように二つの物理量 $\hat{f},\,\hat{g}$ について

$$\left\langle \hat{f}\hat{g}\right\rangle_{\boldsymbol{p}} = \left\langle \hat{f}\right\rangle_{\boldsymbol{p}^{(1)}} \left\langle \hat{g}\right\rangle_{\boldsymbol{p}^{(2)}},$$
 (1.73)

である。したがって共分散は $\sigma_{\pmb p}\left[\hat f,\hat g\right]=0$ となり、相関係数は $r_{\pmb p}[\hat f,\hat g]=0$ である。一方、 $\Omega_1=\Omega_2$ の場合、二つの物理量 $\hat f$ と $\hat g$ が同一(常に同じ値を取る)であるなら、明らかに $r_{\pmb p}[\hat f,\hat g]=1$ である。また一般に $r_{\pmb p}[\hat f,\hat g]>0$ の時は二つの物理量は**正の相関**を持つ、と言う。逆に $r_{\pmb p}[\hat f,\hat g]<0$ の時は二つの物理量は**負の相関**を持つ。一般に $\left|r_{\pmb p}[\hat f,\hat g]\right|\leq 1$ であることが示せる。

1.4.11 キュムラント

ここで、1.4.6 節で定義したモーメント母関数 $M_f(\chi)$ の対数によって定義される**キュムラント母 関数**を導入する:

$$C_f(\chi) \equiv \ln M_f(\chi). \tag{1.74}$$

すると、物理量 \hat{f} の期待値からのずれの二乗の期待値(分散)は次に示すように、キュムラント母 関数の二階微分で表される:

$$\frac{\partial^{2} C_{f}(\chi)}{\partial (i\chi)^{2}}\Big|_{i\chi=0} = \left[\frac{\partial}{\partial (i\chi)} \left\{\frac{\partial \ln M_{f}(\chi)}{\partial (i\chi)}\right\}\right]\Big|_{i\chi=0} = \left[\frac{\partial}{\partial (i\chi)} \left\{\frac{1}{M_{f}(\chi)} \frac{\partial M_{f}(\chi)}{\partial (i\chi)}\right\}\right]\Big|_{i\chi=0} \\
= \left[\frac{1}{M_{f}(\chi)} \frac{\partial^{2} M_{f}(\chi)}{\partial (i\chi)^{2}} - \frac{1}{\{M_{f}(\chi)\}^{2}} \left(\frac{\partial M_{f}(\chi)}{\partial (i\chi)}\right)^{2}\right]\Big|_{i\chi=0} \\
= \left\langle \hat{f}^{2} \right\rangle_{\mathbf{n}} - \left\langle \hat{f} \right\rangle_{\mathbf{n}}^{2}, \tag{1.75}$$

ただし最後の等式で式 (1.51) を用い、 $[M_f(\chi)]|_{i_{\chi=0}}=1$ に注意しよう。一般に

$$\left\langle \hat{f}^n \right\rangle_{pc} = \left. \frac{\partial^n C_f(\chi)}{\partial (i\chi)^n} \right|_{i\gamma=0},$$
 (1.76)

で定義される関数をn次のキュムラントとよばれる。上で示したように、2次のキュムラントは分散を与える。3次以上のキュムラントは本講義では現れないが、最近の統計力学では系のより詳細な情報を与える重要な物理量と認識されてきている。

1.4.12 連続変数のモーメント

離散的な確率変数のモーメントの結果を連続確率変数へ拡張するのは容易である。さらに N 変数からなる連続確率変数 $x=(x_1,x_2,\ldots,x_N)$ の確率密度関数 p(x) に拡張してみよう。標本空間は Ω^N となる。その中の 1 変数 x_i 自体を物理量 \hat{x}_i とし、その期待値

$$\mu_i = \langle \hat{x}_i \rangle_{\mathbf{p}} = \int_{\Omega^N} d\mathbf{x} \ p(\mathbf{x}) x_i, \tag{1.77}$$

であり、分散 $(\sigma_p[\hat{x}_i])^2$ は

$$(\sigma_{\mathbf{p}}[\hat{x}_i])^2 = \langle (\hat{x}_i - \mu_i)^2 \rangle_{\mathbf{p}}, \qquad (1.78)$$

で定義される。さらに**共分散**は $i \neq j$ に対し

$$\sigma_{\mathbf{p}}[\hat{x}_i, \hat{x}_j] \equiv \langle (\hat{x}_i - \mu_i)(\hat{x}_j - \mu_j) \rangle_{\mathbf{p}}, \qquad (1.79)$$

で定義される 34 。二つの確率変数 \hat{x}_i と \hat{x}_j がどれだけ似ているか、を特徴づける無次元量**:相関係** 数は

$$r_{\mathbf{p}}[\hat{x}_i, \hat{x}_j] \equiv \frac{\sigma_{\mathbf{p}}[\hat{x}_i, \hat{x}_j]}{\sigma_{\mathbf{p}}[\hat{x}_i]\sigma_{\mathbf{p}}[\hat{x}_j]},\tag{1.80}$$

で定義される。二つの確率変数 \hat{x}_i と \hat{x}_j が統計的に独立である場合、二つの物理量 $\hat{f}(x_i)$ と $\hat{g}(x_j)$ について

$$\left\langle \hat{f}(x_i)\hat{g}(x_j)\right\rangle_{\mathbf{p}} = \left\langle \hat{f}(x_i)\right\rangle_{\mathbf{p}} \left\langle \hat{g}(x_j)\right\rangle_{\mathbf{p}},$$
 (1.81)

が成り立つ。 $\hat{f}=\hat{x}_i,\hat{g}=\hat{x}_j$ として、この場合相関係数は $r_{m p}[\hat{x}_i,\hat{x}_j]=0$ となる。一般に $|r_{m p}[\hat{x}_i,\hat{x}_j]|\leq 1$ である。

N 個の実数パラメタからなるベクトル変数 $\mathbf{k}=(k_1,k_2,\ldots,k_N)$ を考え、形式的に確率変数自身の物理量 \hat{x} との内積 $\mathbf{k}\cdot\hat{x}=k_1\hat{x}_1+k_2\hat{x}_2+\cdots+k_N\hat{x}_N$ を考えよう。この内積の値は次元を持たない数である、すなわちパラメタ k_i はそれぞれ (物理量 \hat{x}_i の次元) $^{-1}$ の次元を持つとする。離散変数で説明したのと同様にモーメント母関数は次で定義される:

$$M_{\mathbf{x}}(\mathbf{k}) \equiv \left\langle e^{i\mathbf{k}\cdot\hat{\mathbf{x}}} \right\rangle_{\mathbf{p}} = \int_{\Omega^N} d\mathbf{x} \ p(\mathbf{x})e^{i\mathbf{k}\cdot\hat{\mathbf{x}}}.$$
 (1.82)

これは確率密度関数の Fourier 変換の様なものである。これを用いると様々な期待値が母関数の微分により導かれる。例えば \hat{x}_i の期待値は

$$\langle \hat{x}_i \rangle_{\boldsymbol{p}} = \frac{\partial}{\partial (ik_i)} M_{\boldsymbol{x}}(\boldsymbol{k}) \bigg|_{\boldsymbol{k} \to \boldsymbol{0}},$$
 (1.83)

で与えられる。最後の $\bullet|_{k\to 0}$ は、 k_i について微分した後に k を零とする操作を表す。物理量の 2 次モーメントは

$$\left\langle \hat{x}_{i}^{2} \right\rangle_{p} = \left. \frac{\partial^{2}}{\partial (ik_{i})^{2}} M_{x}(\mathbf{k}) \right|_{\mathbf{k} \to \mathbf{0}},$$
 (1.84)

である。一般に m 個の物理量 $\hat{x}_{\ell 1}, \hat{x}_{\ell 2}, \dots \hat{x}_{\ell m}$ (これらの中に重複があってもよい)の積のモーメントは

$$\langle \hat{x}_{\ell 1} \hat{x}_{\ell 2} \cdots \hat{x}_{\ell m} \rangle_{\mathbf{p}} = \frac{\partial^{m}}{\partial (ik_{\ell 1}) \partial (ik_{\ell 2}) \cdots \partial (ik_{\ell m})} M_{\mathbf{x}}(\mathbf{k}) \bigg|_{\mathbf{k} \to \mathbf{0}}, \tag{1.85}$$

である。

最後に**キュムラント母関数**をモーメント母関数から定義する:

$$C_{\boldsymbol{x}}(\boldsymbol{k}) \equiv \ln M_{\boldsymbol{x}}(\boldsymbol{k}). \tag{1.86}$$

これを用いて一般に m 次のキュムラントは

$$\langle \hat{x}_{\ell 1} \hat{x}_{\ell 2} \cdots \hat{x}_{\ell m} \rangle_{pc} = \left. \frac{\partial^{m}}{\partial (ik_{\ell 1}) \partial (ik_{\ell 2}) \cdots \partial (ik_{\ell m})} C_{\boldsymbol{x}}(\boldsymbol{k}) \right|_{\boldsymbol{k} \to \boldsymbol{0}}, \tag{1.87}$$

で定義される。離散変数のところで説明したように、物理量の2次のキュムラントは分散を与える。

1.4.13 Gauss 分布

少し抽象的な議論となってしまったので、この節では特に標本空間 $\Omega = [-\infty, \infty]$ の確率変数 xの確率密度関数が 1 変数 Gauss 分布

$$p_{\rm G}(x) \equiv \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}},\tag{1.88}$$

である場合に、モーメント母関数とキュムラント母関数を計算してみよう。ここで正の値を持つ σ と実数 μ は Gauss 分布を特徴づけるパラメタである。まずモーメント母関数を計算してみる。

$$M_{x}(k) = \left\langle e^{ikx} \right\rangle_{p_{G}}$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} dx \ p_{G}(x)e^{ikx}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} dx' e^{-\frac{x'^{2}}{2\sigma^{2}}} e^{ik(x'+\mu)}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{ik\mu} \int_{-\infty}^{\infty} dx' \ e^{-\frac{1}{2\sigma^{2}}[x'^{2}-2i\sigma^{2}kx']}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{ik\mu} \int_{-\infty}^{\infty} dx' \ e^{-\frac{1}{2\sigma^{2}}(x'-i\sigma^{2}k)^{2}-\frac{1}{2}\sigma^{2}k^{2}}$$

$$= e^{ik\mu-\frac{1}{2}\sigma^{2}k^{2}}, \tag{1.89}$$

ただし途中で変数変換 $x' = x - \mu$ を行い、Gauss 積分の公式 (1.42) を用いた。この結果を用いて、 キュムラント母関数は

$$C_x(k) \equiv \ln M_x(k) = ik\mu - \frac{1}{2}\sigma^2 k^2,$$
 (1.90)

となる。ではこれを用いてキュムラントを計算してみよう:

$$\langle x \rangle_{p_{G}c} = \left. \frac{\partial C_x(k)}{\partial (ik)} \right|_{k=0} = \left[\mu + i\sigma^2 k \right]_{k=0} = \mu,$$
 (1.91)

$$\langle x^2 \rangle_{p_{GC}} = \left. \frac{\partial^2 C_x(k)}{\partial (ik)^2} \right|_{k=0} = \left. \frac{\partial}{\partial (ik)} [\mu + i\sigma^2 k] \right|_{k=0} = \sigma^2,$$
 (1.92)

$$\left\langle x^3 \right\rangle_{nec} = 0. \tag{1.93}$$

つまり μ , σ はそれぞれ Gauss 分布の期待値とゆらぎを表す。直ぐチェックできるように、**3次以上のキュムラントはすべて零となる**が、これは Gauss 分布の大きな特徴である。

1.4.14 ブラウン運動

Guass 分布の例として、Einstein のブラウン運動に対する考察を紹介しよう。花粉を水に溶かすと浸透圧のために微小な粒子が水に溶け出す。この粒子の運動を詳細に観察すると、時間とともにゆらゆらとランダムな運動をしていて、これが**ブラウン運動**であり、原子の存在の証拠の一つとなった。以下簡単のために、1次元のブラウン運動を考えてみよう。つまり、粒子は一つの方向 (x 軸)のみ移動できるとする。ある粒子が時刻 t=0 で原点 x=0 に観察されたとする。その後の時刻 t>0 での粒子の位置 x(t) は「デタラメ」であり確率変数とみなせる。時刻 t をパラメタとした確率密度関数を $\rho(x,t)$ としよう。確率密度関数の定義から $\rho(x,t) \ge 0$ かつ全ての $t \ge 0$ で $\int_{-\infty}^{\infty} dx \rho(x,t) = 1$ である。Einstein は理論的な考察から、 $\rho(x,t)$ は次の時間と空間に関する微分方程式に従うことを示した。

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(x,t) = D\frac{\partial^2}{\partial x^2}\rho(x,t),\tag{1.94}$$

ここで D は拡散定数とよばれる正の物理量で、

$$D = k_{\rm B} T \mu_{\nu},\tag{1.95}$$

で与えられる。(T は絶対温度)ここで μ_v は水中で粒子に力 f が働いている時、その速度が $v=\mu_v f$ となることから、実験的に求められる物理量である。(理論的には水の粘性に反比例し、粒子の大きさなどに依存する。)式 (1.94) の特解は

$$\rho(x,t) = \frac{1}{4\pi Dt} e^{-\frac{x^2}{4Dt}},\tag{1.96}$$

である。(確かめてみよ)t=0では、x=0に無限に鋭いピークを持つ関数であるので、今考えている初期条件に対応していると考えてよいだろう。

時刻 t を固定すると、(1.96) 式は、x に関する Gauss 分布となっていることが分かるだろう。粒子の運動は顕微鏡で詳細に調べることができる。たくさんの測定を繰り返すことにより、実験的にこの確率密度関数を見積もることができるだろう。その結果、拡散定数 D を実験的に決定できる。すると、独立に決めた定数 μ_v の知識と温度 T の値から、Boltzmann 定数 k_B を決定することができるのである。気体定数の値は知られているので、それを用いて $N_A=R/k_B$ より、原子の存在を証拠づける Abogadro 定数 N_A が導かれる。微小な粒子は原子に比べればまだ桁違いに大きく、巨

視的なスケールに近い。その運動を観測することにより、原子に関する情報を導き出したのはまさに Einstein の慧眼と言えよう。

- ここまでのまとめ ---

物理量のべき乗の関数である物理量の期待値はモーメントとよばれる。特に物理量の期待値からのずれの二乗の期待値は分散と呼ばれ、その平方根がゆらぎである。一般的に Chebyshev の不等式が証明され、それを用いてゆらぎの意味が説明された。また統計的に独立な同等な系を沢山用意して、それぞれの系の物理量から得られる算術平均のゆらぎは非常に小さくなる。これは大数の法則とよばれる。連続変数のモーメントも同様に定義され、分散や異なる確率変数の間の共分散、相関係数、さらにはモーメント母関数・キュムラント母関数も紹介した。

1.5 量子論の準備と状態数

この節では統計力学に必要な量子論の簡単な導入を行う。特に後の説明で何度も議論される、箱の中の単原子分子気体、磁場中の電子スピン、調和振動子について説明する。また、統計力学の議論でとても重要な**状態数**を導入し、この節で導入した量子系についてその性質を議論する。

1.5.1 固有状態と固有エネルギー

1.2 節で説明した様に、統計力学は微視的な物理法則を出発として、熱力学で扱う巨視的な物理量を予想することを目指す。我々が日常触れ合う巨視的なスケール (1 m 程度) と対比される微視的なスケールでは原子・分子が舞台となる。したがって、本講義で扱う微視的な物理法則は量子論に支配されると考える必要がある。そこで本節では、統計力学で扱う基本的な量子論を導入する。

1.4 節で議論した様に、統計を議論するにはまず系とそれに対応する基本状態、およびその確率を(様々な仮定のもとで)決めることが必要である。すでに述べたように、ある巨視的な系の個々の基本状態の確率を実験により決定することは非常に困難である。しかし、系が熱平衡状態にある場合には、微視的な(量子力学の)運動方程式である Schrödinger 方程式を出発として、巨視的な物理量を統計的にうまく与えることのできる「確率モデル」を導入できる。

我々が扱う系は、巨視的であるが有限の大きさであるとする。さらに、まずはこの系は外界から 孤立した物理系であると仮定しよう。また時間に依存する外場も存在しないとする。すると、この 系は幾つかの保存量を持つ。例えば、粒子数や全エネルギー、全運動量、全角運動量などである。 その中で全運動量と全角運動量は零となる場合に限定して話を進める。 35 また化学反応などは(当面)考慮しないので、系を構成する粒子数(とその種類や分布)は変化しない。以下の議論で最も 重要となるのは、エネルギーという物理量である。有限な孤立した量子系は、とびとびのエネルギー固有値を持つエネルギー固有状態で特徴付けられる。 36 したがって平衡統計力学では、量子論 から出発して次の二つを行う必要がある:

- エネルギー固有状態を求め、それに名前をつけて列挙する
- それぞれに対応するエネルギー固有値を求める

量子論においては、物理的状態はヒルベルト空間 \mathcal{H} のベクトル $|\psi\rangle$ (状態ベクトル) と対応している。 37 このベクトルの大きさは 0 では無く、ベクトルの向きだけが物理的意味を持つ。物理量はヒ

 $^{^{35}}$ 全運動量が零でない場合は、単にその運動量に相当する速度で移動する座標系(ガリレイ変換)で考えれば零とした場合と同じである。一方全角運動量が零でない場合は、遠心力やコリオリカ、回転中心の特異性などを消し去ることができないので扱いが厄介である。

³⁶量子力学をまだ履修していない人は、「何を言っているのか?」理解できないかと思う。古典力学(Newton 力学)では物理系のエネルギーはどんな値も取ることが可能である。しかし量子力学では有限な孤立した系のエネルギーは厳密に定められたとびとびの値しか取ることができない。実現可能な系の中には、異なるエネルギー固有値を持つ複数のエネルギー固有状態を**重ね合わせた状態**も考えられ、その場合には系の全エネルギーが定まらない場合もある。しかし、熱平衡状態にある系のエネルギーの期待値の様な巨視的量の議論にはエネルギー固有状態の知識があれば充分である。

 $^{^{37}}$ ここで用いた $|\psi\rangle$ という記号は、Dirac の記法とよばれるちょっと抽象的なものであるが、ここでは深入りはせず、単に物理的状態を表すルールと思えばよい。このヒルベルト空間では次の様な**内積**が定義されている: $\langle \varphi|\psi\rangle$ 。ここで $\langle \varphi|$ は、対応する状態ベクトル $|\varphi\rangle$ のエルミート共役として定義される。特に、 $\langle \psi|\psi\rangle$ は状態ベクトルの大きさを表す正の量である。以下の議論ではこの量が 1 となる様に $|\psi\rangle$ を定義しておく。これを**規格化条件**とよぶ。

ルベルト空間で定義されたエルミート行列(**自己共役な線形演算子**) 38 で表され、その固有値が実際に観測される物理量の値である。例えば位置の物理量 (演算子) \hat{r} を考える。位置の固有状態 $|r\rangle$ は、固有値方程式 \hat{r} $|r\rangle = r$ $|r\rangle$ を満たし、この固有値 r はこの状態の位置が観測された時の値を表す。特に、エネルギーに対応する演算子が Hamiltonian \hat{H} である。エネルギー固有状態 $|\psi_i\rangle$ は固有値方程式を満たし、

$$\hat{H} |\psi_i\rangle = E_i |\psi_i\rangle \,, \tag{1.97}$$

固有値 E_i が対応する系のエネルギーである。

量子論の非常に特異な性質は、我々が得る物理量が確定的でないということである。従って、原理的に確率論として扱うべきである。ある物理量を表す演算子 \hat{O} を考える。この物理量の規格化された固有状態 $|O_i\rangle$ は一般に複数個 ($i=1,2,\ldots,n_O$) ある。(簡単のため離散的な固有値を持つ場合に限定する。また n_O はヒルベルト空間の次元を表す自然数である。)それぞれの固有状態 $|O_i\rangle$ には対応する固有値 O_i が対応し、これが観測される物理量である。以下簡単のため、 n_O 個の固有値は全て異なるとする。量子力学ではこの物理量を測定した時に、これら n_O 種類の測定結果のどれかが必ず測定されるが、どれが測定されるかは(特殊な状態を除き)(原理的に)分からないのである。

今注目する量子系が $|\psi\rangle$ という(純粋)状態にある時 39 、ある一つの値 (固有値) O_i が観測される確率は、

$$p_i = \left| \langle O_i | \psi \rangle \right|^2, \tag{1.98}$$

である。(Born の確率規則) $\langle O_i|\psi\rangle$ は、二つの状態ベクトル $|O_i\rangle$ と $|\psi\rangle$ の内積を表し、一般には複素数であり、 $\langle O_i|\psi\rangle^*=\langle \psi|O_i\rangle$ を満たす。(1.98) 式より p_i は正の実数または零であり、また

$$\sum_{i=1}^{n_O} p_i = \sum_{i=1}^{n_O} |\langle O_i | \psi \rangle|^2 = \sum_{i=1}^{n_O} \langle \psi | O_i \rangle \langle O_i | \psi \rangle = \langle \psi | \psi \rangle = 1, \tag{1.99}$$

の関係が成立する。ここで固有状態の完全性 $\sum_{i=1}^{n_O}|O_i\rangle\langle O_i|=\hat{1}$ ($\hat{1}$ は恒等演算子、つまりどの様な状態ベクトルに作用してもその状態を変化させない演算子) と状態ベクトル $|\psi\rangle$ の規格化条件を用いた。以上から p_i は確率と解釈することが可能である。したがって前節で導入した統計の考えを用いて、物理量の期待値やゆらぎなどを議論することができる。量子系が $|\psi\rangle$ という状態にある時、観測される物理量 \hat{O} の期待値は

$$\langle \hat{O} \rangle_{\psi} \equiv \sum_{i=1}^{n_O} p_i O_i, \tag{1.100}$$

となる。⁴⁰

$$\langle \hat{O} \rangle_{\psi} = \sum_{i=1}^{n_O} \langle \psi | O_i \rangle \langle O_i | \psi \rangle O_i = \sum_{i=1}^{n_O} \langle \psi | O_i | O_i \rangle \langle O_i | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle, \tag{1.101}$$

 $^{^{38}}$ 以下、量子力学の演算子については \hat{A} の様に(ハット)を上につけた記号で表すことにする。また、演算子はその右側に位置する状態ベクトルに作用すると約束しておく。行列 \hat{M} が列ベクトル \vec{v} に作用し、新しい列ベクトル \vec{u} が得られるという関係: $\hat{M}\vec{v}=\vec{u}$ と同等であると考えてよい。この場合固有値方程式は、 $\hat{M}\vec{v}=\lambda\vec{v}$ となる。ここで \vec{v} は固有ベクトル、 λ は対応する固有値である。

 $^{^{39}}$ 量子系の状態は一つの状態ベクトル $|\psi\rangle$ で表される純粋状態の他、混合状態とよばれる状態となる場合もある。混合状態は状態ベクトルでは表現されず、密度行列 $\hat{
ho}$ で表される。詳しくは後ほど議論する予定である。

 $^{^{40}}$ さらに、固有値方程式の性質を用いて、 $\sum_{i=1}^{n_O}O_i\left|O_i
ight
angle\left\langle O_i\right|=\hat{O}\sum_{i=1}^{n_O}\left|O_i
ight
angle\left\langle O_i\right|=\hat{O}$ と表されることを使うと

系のエネルギー E は、Hamiltonian \hat{H} の固有値であり、固有値方程式

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle, \qquad (1.102)$$

で決定される。この式を特に Schrödinger 方程式と呼ぶ。有限な孤立系では、離散的な $i=1,2,\ldots$ について $\hat{H} \mid \psi_i \rangle = E_i \mid \psi_i \rangle$ を満たすエネルギー固有状態 $\mid \psi_1 \rangle, \mid \psi_2 \rangle,\ldots$ と、それに対応するエネルギー固有値 E_1,E_2,\ldots が(原理的に)決定される。エネルギー固有値の数は、有限の場合も無限にある場合も考えられる。以下、 $E_1 \leq E_2 \leq \ldots$ の様にエネルギーの低いものから順番に番号 i をつけることにしておく。したがって、 $\mid \psi_1 \rangle$ と E_1 がそれぞれ基底状態とそのエネルギーを表す。 41 ある $i \neq j$ の二つの状態 $\mid \psi_i \rangle$ と $\mid \psi_j \rangle$ が偶然同じエネルギー固有値 $E_i = E_j$ を持つ場合もある(エネルギー縮退状態 図 1.4 の赤に見られる)。 42

図 1.4 にこれから説明する三つの量子系のエネルギー固有値の模式図を示す。エネルギー固有値の値が飛び飛びであるので、特にこれらをエネルギー準位と呼ぶ事にする。箱の中の一粒子のエネルギー準位(赤 1.5.2 節)と調和振動子のエネルギー準位(青 1.5.4 節)は無限個のエネルギー準位が存在するが、磁場中の電子スピンのエネルギー準位(緑 1.5.3 節)は二つだけである。

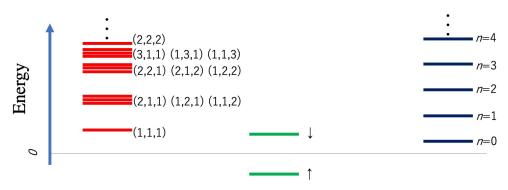


図 1.4: (左) 赤 箱の中の一粒子のエネルギー準位, (中) 緑 磁場中の電子スピンのエネルギー準位, (右) 青 調和振動子のエネルギー準位。横棒がエネルギー固有値の値を表す。横棒の横につけた記号がその状態を表す記号であるが、それらは以下の節で説明する。赤のエネルギーでは3重に縮退した状態がある。

1.5.2 箱の中の一粒子

まずはじめに $L \times L \times L$ の大きさの立方体の箱に閉じ込められた一粒子の問題を考えよう。立方体の各面に垂直な軸を x,y,z 軸としておく。粒子の座標を表す演算子 $\hat{r}=(\hat{x},\hat{y},\hat{z})$ とその運動量を表す演算子 $\hat{p}=(\hat{p}_x,\hat{p}_u,\hat{p}_z)$ を導入する。これらの間には**正準交換関係** $[\hat{r}_{\nu},\hat{p}_{\mu}]=i\hbar\delta_{\nu\mu}$ が成り立

と表すことができる。しかし、この表式は後の章までは使用しないので当面は不要である。

 $^{^{41}}$ 量子力学の知見から、異なるエネルギー固有値に属するエネルギー固有状態どうしは直交する(つまり、内積が零である)。

 $^{^{42}}$ この場合は、 $|\psi_i\rangle$, $|\psi_j\rangle$ から二つの適当な線形結合状態 $(|\tilde{\psi}_i\rangle$, $|\tilde{\psi}_j\rangle)$ を作り、直交条件 $\langle \tilde{\psi}_j|\tilde{\psi}_i\rangle = \delta_{ij}$ が満たされるようにしておく。 $(\delta_{ij}$ は Kronecker のデルタ)

つ。 43 ここで $\nu,\mu=x,y,z$ ($\hat{r}_y\equiv\hat{y}$ 等と定義する) であり、また $\delta_{\nu\mu}$ は Kronecker のデルタ記号である。 \hbar は Planck 定数 \hbar を 2π で割った(Dirac) 定数であり、その値は $1.05457...\times10^{-34}$ J·s である。重力などの外場は無視すると、粒子の Hamiltonian は運動エネルギーの部分だけ考慮すればよく、次で与えられる:

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m},\tag{1.103}$$

ただしm は粒子の質量である。Schrödinger 方程式は、 $\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$ である。

Schrödinger 表現を用いると、ある瞬間の波動関数は $\psi(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \psi \rangle$ の様に表され、位置演算子 $\hat{\mathbf{r}}$ は \mathbf{c} 数(つまり普通の数)である位置ベクトル \mathbf{r} となり、運動量演算子は $\hat{p}_{\nu} = -i\hbar d/dr_{\nu}$ で表される微分演算子となる。このような対応づけができることを理解するため、任意の位置の関数 $f(r_{\nu})$ を考える。

$$[r_{\nu}, \hat{p}_{\nu}] f(r_{\nu}) = r_{\nu} \left(-i\hbar \frac{d}{dr_{\nu}} \right) f(r_{\nu}) - \left(-i\hbar \frac{d}{dr_{\nu}} \right) \left\{ r_{\nu} f(r_{\nu}) \right\}$$

$$= -i\hbar r_{\nu} \frac{df(r_{\nu})}{dr_{\nu}} + i\hbar \left\{ f(r_{\nu}) + r_{\nu} \frac{df(r_{\nu})}{dr_{\nu}} \right\}$$

$$= i\hbar f(r_{\nu}), \tag{1.104}$$

となるので、確かに正準交換関係が満たされている。波動関数 $\psi(\mathbf{r})$ の規格化条件は、状態ベクトルの規格化条件から

$$1 = \langle \psi | \psi \rangle = \int_{L^3} d^3 \mathbf{r} \, \langle \psi | \mathbf{r} \rangle \, \langle \mathbf{r} | \psi \rangle = \int_{L^3} d^3 \mathbf{r} \, |\psi(\mathbf{r})|^2 \,, \tag{1.105}$$

となる。ただし、位置演算子の完全性 $\int_{L^3} d^3 \boldsymbol{r} \, |\boldsymbol{r}\rangle \, \langle \boldsymbol{r}| = \hat{1}$ を用いた。 $|\psi(\boldsymbol{r})|^2$ は非負であり、かつ全 空間について積分すると 1 である。したがって $|\psi(\boldsymbol{r})|^2$ は位置 \boldsymbol{r} に存在する**粒子の確率**を表すと解釈できる。

Schrödinger 方程式は Schrödinger 表現のもとで

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \triangle \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \tag{1.106}$$

となる。ここで $\triangle \equiv \frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2}$ は Laplacian である。粒子に働く力には箱の壁と弾性反射するときの撃力以外はない。すると波動関数は壁 (x=0,x=L,y=0,y=L,z=0,z=L) において零となる境界条件を満たす。ここで波動関数を $\psi({\bf r})=\psi_x(x)\psi_y(y)\psi_z(z)$ の様に変数分離できると仮定する。すると波動関数の規格化条件 (1.105) は、 $1=\prod_{\nu=x,y,z}\int_0^L dr_\nu\,|\psi_\nu(r_\nu)|^2$ となる。x,y,z方向は同等なので、この条件は $1=\int_0^L dr_\nu\,|\psi_\nu(r_\nu)|^2$ $(\nu=x,y,z)$ としてもよい。変数分離した波動関数を Schrödinger 方程式 (1.106) に代入して、有限個の点で $\psi({\bf r})\neq 0$ となる条件を除き形式的に $\psi({\bf r})$ で割ると

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{\psi_x(x)} \frac{d^2 \psi_x(x)}{dx^2} + \frac{1}{\psi_y(y)} \frac{d^2 \psi_y(y)}{dy^2} + \frac{1}{\psi_z(z)} \frac{d^2 \psi_z(z)}{dz^2} \right) = E, \tag{1.107}$$

 $^{|\}hat{r}_{\nu}, \hat{p}_{\mu}| \equiv \hat{r}_{\nu}\hat{p}_{\mu} - \hat{p}_{\mu}\hat{r}_{\nu}$ が交換子 [,] の定義である。

となる。括弧内の各項はそれぞれ x,y,z 座標にしか依存しないので、それらは定数の筈である。その定数をそれぞれ $\lambda_x,\lambda_y,\lambda_z$ とすると、問題は一変数の微分方程式($\nu=x,y,z$)

$$\frac{d^2\psi_{\nu}(r_{\nu})}{dr_{\nu}^2} = \lambda_{\nu}\psi_{\nu}(r_{\nu}),\tag{1.108}$$

に帰着する。対応するエネルギー固有値は

$$E = -\frac{\hbar^2}{2m}(\lambda_x + \lambda_y + \lambda_z), \tag{1.109}$$

となる。(1.108) 式は二階の微分方程式であるから、一般解は二つの定数 a,b を用いて $(\lambda_{\nu}$ の符号が正負どちらかはまだ決まらない)

$$\psi_{\nu}(r_{\nu}) = ae^{\sqrt{\lambda_{\nu}}r_{\nu}} + be^{-\sqrt{\lambda_{\nu}}r_{\nu}}, \qquad (1.110)$$

である。境界条件 $\psi_{\nu}(0) = \psi_{\nu}(L) = 0$ から、未定定数 a, b の満たす条件は

$$a + b = 0, (1.111)$$

$$ae^{\sqrt{\lambda_{\nu}}L} + be^{-\sqrt{\lambda_{\nu}}L} = 0, (1.112)$$

となる。a=b=0 以外の条件で、上の 2 式を満たす解があるためには、 $e^{\sqrt{\lambda_{\nu}}L}=e^{-\sqrt{\lambda_{\nu}}L}$ が条件となる。すなわち n_{ν} を整数として $\sqrt{\lambda_{\nu}}=i\pi n_{\nu}/L$ が要請される。また b=-a の関係から、波動関数は正弦関数 $\psi_{\nu}(r_{\nu})=2ai\sin(\frac{\pi n_{\nu}}{L}r_{\nu})$ となる。最後に波動関数の規格化条件 $\int_0^L dr_{\nu}|\psi_{\nu}(r_{\nu})|^2=1$ から a が決定され、

$$\psi_{\nu,n_{\nu}}(r_{\nu}) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi n_{\nu}}{L} r_{\nu}\right), \qquad (1.113)$$

が得られる。上で n_{ν} は整数としたが、 $n_{\nu}=0$ であると波動関数 $\psi_{\nu,0}(r_{\nu})$ がいたるところ 0 となるため、 $\psi(\mathbf{r})=0$ となってしまう。これは物理的状態ではないので、 $n_{\nu}=0$ は除外する。また、負の整数 n_{ν} の波動関数は $-n_{\nu}$ の波動関数と全体の符号が異なるだけで、同じ状態を表す。したがって、 $n_{\nu}=1,2,\ldots$ のような正の整数(自然数)のみを取ると考える。以上の結果を、(1.109) 式に代入するとエネルギー固有値は

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 \left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2\right),\tag{1.114}$$

となり、対応する波動関数は

$$\psi_{n_r,n_y,n_z}(\mathbf{r}) = \psi_{x,n_z}(x)\psi_{y,n_y}(y)\psi_{z,n_z}(z), \tag{1.115}$$

である。

以下の議論を簡単にするためエネルギーの次元を持つ定数 $E_0\equiv\frac{\hbar^2}{2m}(\frac{\pi}{L})^2$ を定義する。このエネルギー E_0 が量子論での「とびとび」のエネルギー間隔を特徴付けるのだが、巨視的なスケールの箱を考える場合、その値自体は非常に小さいことに注意しよう。例えば、粒子として電子を考えると $m=9.10\times 10^{-31}{\rm kg}$ であるので、L=1 m では $E_0=(1.05\times 10^{-34}{\rm J~s})^2/2/(9.10\times 10^{-31}{\rm kg})\cdot(3.14/1{\rm m})^2=5.97\times 10^{-38}$ J となる。室温 (300 K) に対応する熱エネルギーは、 $k_{\rm B}T=$

 1.38×10^{-23} J/K \times 300 K = 4.14×10^{-21} J であるから、その小ささが理解できるであろう。以上をまとめると箱の中の一粒子のエネルギー固有状態は三つの自然数 (n_x,n_y,n_z) で指定され、そのエネルギー固有値は $E_{n_x,n_y,n_z}\equiv E_0\left\{n_x^2+n_y^2+n_z^2\right\}$ となる。固有エネルギーは $(n_x,n_y,n_z)=(1,1,1)$ で最小値 $3E_0$ を持つ。次の(励起状態の)エネルギーは、 $(n_x,n_y,n_z)=(2,1,1),(1,2,1),(1,1,2)$ の 3 つが同じ $6E_0$ を持ち縮退している。これらの様子を図示したものが、図 1.4 左の赤い横棒である。固有エネルギーの上限はない。

1.5.3 スピン系

電子は、もっとも簡単な大きさ $\hbar/2$ のスピンとよばれる角運動量を持っている。固体の磁性は主に電子のスピンにより担われている。巨視的な磁性は、ベクトル量である磁気モーメント M により表される。一様な磁場 H 中の磁気モーメントが持つ**静磁気エネルギー**は

$$E_m(\mathbf{M}) = -\mathbf{M} \cdot \mathbf{H},\tag{1.116}$$

で与えらえる。量子力学では、一様磁場 H での単一電子スピンのエネルギーを表す Hamiltonian は

$$\hat{H}_m = \frac{g\mu_B}{\hbar} \boldsymbol{H} \cdot \hat{\boldsymbol{S}},\tag{1.117}$$

ここで $\mu_B=e\hbar/(2m_e)$ はボーア磁子、g は電子の g-因子であり、真空中や金属では 2 程度である。 \hat{S} は電子のスピン演算子であり、 $\hat{S}=\frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}$ により、Pauli スピン行列ベクトルと関係付けられる。 44 $\mu_0\equiv g\mu_B/2$ と定義し、磁場と平行方向を z 軸とすると、

$$\hat{H}_m = \mu_0 H \hat{\sigma}_z = \mu_0 H \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix},$$
 (1.119)

ただし $H \equiv |{\bf H}|$ とした。エネルギー固有状態として、スピンの下向き、上向きを次の様に定義すると、

$$\psi_{\downarrow} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \, \psi_{\uparrow} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{1.120}$$

またエネルギー固有値は $E_{\sigma}=-\mu_0 H \sigma$ となる。ただし、 σ はスピンが下向きで (-1)、上向きで (1) を取る変数である。図 1.4 中で示す緑の 2 本が固有エネルギーである。以下、スピンの物理量として $\hat{\sigma}=-2\hat{S}_z\equiv\hat{\sigma}_z$ を定義して置く。

1.5.4 調和振動子

調和振動子は箱の中の自由粒子の問題と並び最も基本的な量子系である。まずは簡単な一自由度の調和振動子系を考える。一次元方向にのみ変化するバネ定数 κ (> 0) のバネに質量 m の粒子が

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \tag{1.118}$$

ついた系で、バネの自然長における位置からの粒子のずれをx(t)とする。古典的な運動方程式は

$$m\ddot{x}(t) = -\kappa x(t),\tag{1.121}$$

である。バネの固有角振動数 $\omega \equiv \sqrt{\kappa/m}$ を用いて、一般解は $x(t) = x_0 \cos(\omega t + \theta)$ である。 x_0 , θ は二階微分方程式の二つの初期条件に対応して、振動振幅と位相を表す。バネのポテンシャル・エネルギーは $V(x) = (\kappa/2)x^2 = (m\omega^2/2)x^2$ となる。したがって粒子の運動エネルギーと合わせ全エネルギーは $E = p^2/(2m) + (m\omega^2/2)x^2$ である。

この系を量子化すると、位置の演算子 \hat{x} と運動量演算子 \hat{p} を用いて Hamiltonian

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}\hat{p}^2 + \frac{m\omega^2}{2}\hat{x}^2,\tag{1.122}$$

が得られる。位置と運動量の演算子は交換関係 $[\hat{x},\hat{p}]=i\hbar$ を満たす。あとで出てくる議論との対応のために、 $\hat{\psi}=\hat{p}/\sqrt{m},\,\hat{\varphi}=\sqrt{m}\hat{x}$ の変数変換を行うと、(1.122) 式の Hamiltonian は

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \left\{ \hat{\psi}^2 + \omega^2 \hat{\varphi}^2 \right\},\tag{1.123}$$

となる。交換関係は変わらず $[\hat{\varphi},\hat{\psi}]=i\hbar$ である。天下り的ではあるが、このハミルトニアンを次のように形式的に因数分解する:

$$\hat{H} = \frac{\hbar\omega}{2} \left\{ \left(\sqrt{\frac{\omega}{2\hbar}} \hat{\varphi} + i \sqrt{\frac{1}{2\hbar\omega}} \hat{\psi} \right) \left(\sqrt{\frac{\omega}{2\hbar}} \hat{\varphi} - i \sqrt{\frac{1}{2\hbar\omega}} \hat{\psi} \right) + \left(\sqrt{\frac{\omega}{2\hbar}} \hat{\varphi} - i \sqrt{\frac{1}{2\hbar\omega}} \hat{\psi} \right) \left(\sqrt{\frac{\omega}{2\hbar}} \hat{\varphi} + i \sqrt{\frac{1}{2\hbar\omega}} \hat{\psi} \right) \right\},$$

ここで新しく二つの演算子 $\hat{a}\equiv\left(\sqrt{\frac{\omega}{2\hbar}}\hat{\varphi}+i\sqrt{\frac{1}{2\hbar\omega}}\hat{\psi}\right),\,\hat{a}^\dagger\equiv\left(\sqrt{\frac{\omega}{2\hbar}}\hat{\varphi}-i\sqrt{\frac{1}{2\hbar\omega}}\hat{\psi}\right)$ を定義しよう。ただし \hat{a}^\dagger は、演算子 \hat{a} のエルミート共役な演算子のことを表す。すると上の Hamiltonian は

$$\hat{H} = \frac{\hbar\omega}{2} \left(\hat{a}\hat{a}^{\dagger} + \hat{a}^{\dagger}\hat{a} \right), \tag{1.124}$$

のようになる。この二つの演算子は、次の交換関係を満たす:

$$[\hat{a}, \hat{a}^{\dagger}] = i\sqrt{\frac{1}{2\hbar\omega}}\sqrt{\frac{\omega}{2\hbar}}\left[\hat{\psi}, \hat{\varphi}\right] + \sqrt{\frac{\omega}{2\hbar}}\left(-i\sqrt{\frac{1}{2\hbar\omega}}\right)\left[\hat{\varphi}, \hat{\psi}\right]$$
$$= \frac{i}{2\hbar}(-i\hbar) - \frac{i}{2\hbar}i\hbar = 1. \tag{1.125}$$

この関係を使うと、

$$\hat{H} = \frac{\hbar\omega}{2} \left(\hat{a}\hat{a}^{\dagger} - \hat{a}^{\dagger}\hat{a} + 2\hat{a}^{\dagger}\hat{a} \right) = \hbar\omega \left(\hat{a}^{\dagger}\hat{a} + \frac{1}{2} \right), \tag{1.126}$$

となる。この系のエネルギー固有状態は非負の整数 $n=0,1,2,\ldots$ で指定され、対応するエネルギー固有値は

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \tag{1.127}$$

である 45 。n=0 の場合に現れる、 $E_0=\hbar\omega/2$ は**ゼロ点振動エネルギー**とよばれる。図 1.4 右の青棒で示されるように、等間隔のエネルギー準位となり、その間隔は $\hbar\omega$ である。また、エネルギー固有値に上限は無い。

- ここまでのまとめ **-**

量子論を導入し、量子準位の性質を導入した。電子スピン、調和振動子のエネルギー固有状態 とエネルギー固有値も説明した。

$$\epsilon = \langle \psi_{\epsilon} | \hat{\mathcal{N}} | \psi_{\epsilon} \rangle = \left(\langle \psi_{\epsilon} | \hat{a}^{\dagger} \right) (\hat{a} | \psi_{\epsilon} \rangle) = |\hat{a} | \psi_{\epsilon} \rangle|^2 \ge 0$$

となり、固有値 ϵ は**常に非負**である。次に交換関係

$$[\hat{\mathcal{N}}, \hat{a}] = \hat{a}^{\dagger} \hat{a}^2 - \hat{a} \hat{a}^{\dagger} \hat{a} = \hat{a}^{\dagger} \hat{a}^2 - (1 + \hat{a}^{\dagger} \hat{a}) \hat{a} = -\hat{a}$$

を使うと、 $[\hat{\mathcal{N}},\hat{a}]|\psi_{\epsilon}\rangle = -\hat{a}|\psi_{\epsilon}\rangle$ であるが、これを整理して

$$\hat{\mathcal{N}}\left(\hat{a}\left|\psi_{\epsilon}\right\rangle\right) = \left(\epsilon - 1\right)\left(\hat{a}\left|\psi_{\epsilon}\right\rangle\right)$$

が得られる。つまり $\hat{a} \mid \psi_{\epsilon} \rangle$ は、固有値 $\epsilon-1$ に対応する固有状態である。 この固有状態 $\mid \psi_{\epsilon-1} \rangle = \hat{a} \mid \psi_{\epsilon} \rangle$ は規格化されていない。そのために大きさを調べると、上ですでに見たように

$$\langle \psi_{\epsilon-1} | \psi_{\epsilon-1} \rangle = \langle \psi_{\epsilon} | \hat{a}^{\dagger} \hat{a} | \psi_{\epsilon} \rangle = \epsilon$$

である。もし ϵ が整数でないとすると、たとえ $\epsilon>0$ であったとしても、その固有状態に \hat{a} を何 (ℓ) 回か作用させること により、負の固有値 $\epsilon-\ell$ に対応する固有状態が作れてしまう。これは、 \hat{N} の固有値が非負であるということと矛盾する。一方 ϵ が正の整数 n の場合、 $|\psi_n\rangle$ に \hat{a} を n 回作用させると $|\psi_0\rangle$ が得られる。さらに \hat{a} を作用させた $|\psi_{-1}\rangle$ は、上で見たようにその大きさは $\langle\psi_{\epsilon-1}|\psi_{\epsilon-1}\rangle=0$ となり、もはや量子力学的状態とは言えない。このように \hat{a} $|\psi_0\rangle=0$ となる、n=0 の固有値に対応する固有状態 $|\psi_0\rangle$ は**真空**状態とよばれる。

 $^{^{45}}$ これは次のように示す。 $\hat{a}^{\dagger}\hat{a}$ という演算子の積を一つの演算子 \hat{N} と定義する。この演算子は次の固有値方程式を満たすとする: \hat{N} $|\psi_{\epsilon}\rangle=\epsilon$ $|\psi_{\epsilon}\rangle$. 左から $\langle\psi_{\epsilon}|$ を作用させると、

1.5.5 状態数

統計力学で巨視的な系の普遍的な性質を探る上で重要となるのが、**状態数**である。簡単な例として、N 個の粒子が入った一つの箱を考えよう。以下では、粒子数 N は偶数とする。この講義の最初の方で、系が熱平衡状態にある場合には、粒子の位置は「デタラメ」なのでその分布は一様であるだろう、と考えた。つまり体積 V の箱の中の任意の位置 r に見出される粒子の密度はだいたい N/V であろう、ということである。教室のある領域に突然酸素分子が全くなくなってしまい、窒息してしまうという状況が起こることは普通は起こらない。では、その様な状況がどれくらい**珍しい**のかを定量的に調べみよう。箱を半分に分け、左の箱に M (\geq 0) 個の粒子、右の箱に N-M (\geq 0) 個の粒子がいる場合の数を考える。粒子の区別をしないとすると、その場合の数は(それがすなわち状態数となるが)Combination NC_M を用いて

$$\Omega(M) = {}_{N}C_{M} \equiv \frac{N!}{M!(N-M)!}.$$

となる。これからの議論では状態数にはΩという記号を使うことにする。

試しに N=10 の場合を調べよう。 $\Omega(M)=\Omega(N-M)$ なので $0\leq M\leq 5$ を調べると、次の表のようになる:

M	0	1	2	3	4	5
Ω	1	10	45	120	210	252

つまり、左の箱が空であるというのは、左右の箱に同じ数の粒子が入る場合の数の $1/252\sim0.4\%$ 程度であるということ。ではもう少し粒子数を増やして N=100 とすると、

M	0	1	2	3	4	5	 50
Ω	1	100	4950	161700	3921225	75287520	 100891344545564193334812497256

左右の箱に 50 個ずつ入る状態数は $\Omega(50)\sim 10^{29}$ となる。つまり、左の箱が空になるのは 左右に 均等に入る場合の数に比べ 10^{-29} 程度である。

左右の箱に同数の粒子が入る場合にくらべ、左が空になるという様な状態はとても起こりにくい。熱平衡状態で粒子の密度が一様であるということと、その状態が起こりやすいということに関係をつけてみるのが統計力学の基本的な考え方である。その様な議論のために、状態数という量は役に立つ。

1.5.6 とてつもなく大きな数:Stirling 公式

前節で示した $\Omega(50)\sim 10^{29}$ は直接 $100!/(50!)^2$ からなんとか計算できた。しかし、N が Abogadro 定数 $N_{\rm A}\sim 6.0\times 10^{23}$ 程度の場合には、この状態数 Ω を計算するのは大変面倒である。

上の例でもわかる様に、統計力学では状態を数え上げる場合に、大きな自然数n の階乗がしばしば出て来る。この階乗をべき乗を用いて近似的に評価するのに使われる便利な式が Stirling 公式である。これを導いておく。n の階乗の自然対数は

$$\ln n! = \sum_{k=1}^{n} \ln k,\tag{1.128}$$

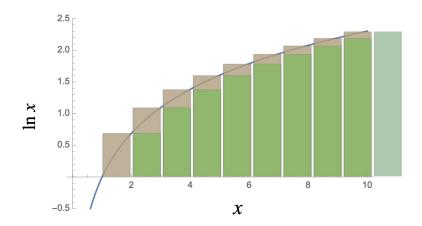


図 1.5: Stirling の公式の導出の説明図。

である。x を正の実数として、 $\ln x$ は x の単調増加関数である。したがって k を自然数として、

$$\ln k = \int_{k-1}^{k} dx \ln k > \int_{k-1}^{k} dx \ln x,$$

が成立することが分かる。図 1.5 は、この積分の模式図であり、左辺は茶色の棒グラフの面積である。この不等式を k=1 から n まで和を取ることにより、

$$\ln n! > \int_0^n dx \ln x = n \ln n - n,$$

が得られ、両辺をそれぞれ指数の肩に載せると

$$n! > e^{n(\ln n - 1)} = \left(e^{\ln n - 1}\right)^n = \left(\frac{n}{e}\right)^n.$$
 (1.129)

e は自然対数の底であるネイピア数 = $2.718\cdots$ である。同様にして次の関係も成り立つ:

$$\ln k = \int_{k}^{k+1} dx \ln k < \int_{k}^{k+1} dx \ln x,$$

この左辺は、図 1.5 の緑色の棒グラフの面積である。これを足し上げることにより

$$\ln n! < \int_{1}^{n+1} dx \ln x = (n+1)\ln(n+1) - n,$$

これを指数の肩に載せ

$$n! < e^{\ln(n+1) + n(\ln(n+1) - 1)} = e^{\ln(n+1)} \left(e^{\ln(n+1) - 1} \right)^n = (n+1) \left(\frac{n+1}{e} \right)^n, \tag{1.130}$$

となる。したがって

$$\left(\frac{n}{e}\right)^n < n! < (n+1)\left(\frac{n+1}{e}\right)^n,\tag{1.131}$$

と見積もられる。以上から 46 $n\gg 1$ の場合に、Stirling 公式

$$n! \sim \left(\frac{n}{e}\right)^n,\tag{1.133}$$

が得られた⁴⁷。

さて、二つの箱の中の粒子の状態数の問題に戻ろう。N, M (それに N-M も) が巨視的な数だとすると Stirling 公式を用いて

$$\Omega \sim \frac{(\frac{N}{e})^N}{(\frac{M}{e})^M (\frac{N-M}{e})^{N-M}} = \frac{1}{m^{Nm} (1-m)^{N(1-m)}} \equiv \Omega(m), \tag{1.136}$$

途中 $M/N\equiv m$ と置き換えをした。(ただし $0\leq m\leq 1$) $M,\ N$ が巨視的な整数なので、m は近似的に連続変数と見なすことができる。そこでこの状態数 $\Omega(m)$ の様子を調べるために、これを m で微分してみる:

$$\frac{d\Omega(m)}{dm} = -\frac{N}{m^{Nm}(1-m)^{N(1-m)}} [\ln m - \ln(1-m)].$$
 (1.137)

これが零となる条件(m=1/2 つまり M=N/2)で $\Omega(m)$ は極値を取るが、よく調べてみればそこで最大値を取ることが分かる。 48 その値は、

$$\Omega\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{1}{\left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{N}{2}}\left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{N}{2}}} = 2^{N},\tag{1.138}$$

となる 49 。例えば、N=100 なら $\Omega(1/2)=2^{100}\sim 1.27\times 10^{30},$ さらに $N=10^{23}$ なら $\Omega(1/2)\sim 2^{10^{23}}\sim 10^{0.3\times 10^{23}}$ と膨大な数となる。

46この最大値と最小値の比を調べると、

$$\frac{\left(n+1\right)\left(\frac{n+1}{e}\right)^n}{\left(\frac{n}{e}\right)^n} = (n+1)\left(1+\frac{1}{n}\right)^n \overset{n\to\infty}{\to} (n+1)e,\tag{1.132}$$

であり、この上限はあまりよい評価ではない。なぜなら、n より一つ大きな階乗 (n+1)! の下限は $\left(\frac{n+1}{e}\right)^{n+1}$ であるが、これは n! の上限よりも (e だけ) 小さくなってしまうからである。

 47 この導出から分かる様に、 8 Stirling 公式は $^{n!}$ の下限の見積もりである。後で出て来る $^{\Gamma}$ 関数の漸近型

$$\Gamma(x+1) \sim \sqrt{2\pi}e^{-x}x^{x+1/2} \text{ as } x \to \infty, \tag{1.134}$$

(ただしx は正の実数) において、x=n (自然数) とおくと、 $\Gamma(n+1)=n!$ を用いてより詳しい近似、

$$n! \sim \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n,\tag{1.135}$$

が得られる。

 $^{48}\Omega$ の m に関する二階微分を計算すると、

$$\frac{d^2\Omega(m)}{dm^2} = N\Omega(m) \left[N \left\{ \ln m - \ln(1-m) \right\}^2 - \frac{1}{m(1-m)} \right]$$

である。したがって m=1/2 では、 $\frac{d^2\Omega}{dm^2}=-4N\Omega(1/2)<0$ となり、上に凸の関数であることが確認できる。 49 これはおかしな結果だと感じるのはもっともなことである。箱の中の左に M 個、右に N-M 個入れる場合の数の総数は、

$$\sum_{M=0}^{N} {}_{N}C_{M} = (1+1)^{N} = 2^{N}, \tag{1.139}$$

である。最大数がその総数と一致するというのは明らかに変である。その原因は、この見積もりに用いた Stirling 公式の

このピークの幅を議論するのに便利なのが**半値全幅**である。ピークの高さの半分の位置での幅を ε とすると、次の関係式を満たす:

$$\frac{1}{2}\Omega\left(\frac{1}{2}\right) = \Omega\left(\frac{1}{2} + \frac{\varepsilon}{2}\right) \sim \Omega\left(\frac{1}{2}\right) + \frac{\varepsilon^2}{8} \left. \frac{d^2\Omega(m)}{dm^2} \right|_{m=1/2},\tag{1.141}$$

ここで最後は $\Omega(m)$ を 1/2 の周りで Taylor 展開し近似した。これを ε について解くことにより、

$$\varepsilon \sim 2\sqrt{\frac{\Omega\left(\frac{1}{2}\right)}{\left(-\frac{d^2\Omega(m)}{dm^2}\Big|_{m=1/2}\right)}} = \frac{1}{\sqrt{N}},\tag{1.142}$$

を得る。すなわち、 $N \gg 1$ ではその幅は非常に狭い。

先ほど求めた状態数 Ω を全状態数 2^N で割ることにより得られる M の関数: $P_M \equiv \frac{NCM}{2N}$ は、M 個の粒子が左の箱に入る**確率**を表していると解釈できる。なぜなら、 $P_M \geq 0$ であり、 $\sum_{M=0}^N P_M = 1$ が満たされるから。ここで形式的に、分母の 2^N を振り分けて次のように書き直す

$$P_M = {}_{N}C_M p^M (1-p)^{N-M}, (1.143)$$

ただし p=1/2 である。この 1/2 は何に起因するかといえば、左の箱の大きさは左右合わせた箱の大きさの半分であるから。すなわち、一つの粒子がある箱に入る確率が箱の相対的なサイズのみで決まっている、と考えるところに「デタラメ」の仮定がすでに使われている。(1.143) 式は確率 1/2 で M 個の粒子を左の箱に入れ、確率 1/2 で N-M 個の粒子を右の箱に入れる確率を表す式である。

この考え方を一般化することができる。今箱の 1/10 の領域 R を考える。ここに M 個の粒子が入る「確率」を考えてみよう。。それぞれの粒子がデタラメに分布していたら、一つの粒子がこの領域 R に入る確率は p=1/10 であるはず。したがって、前と同じ考えでこの領域 R に M 個の粒子が入る確率は (1.143) 式で与えられる。実際 P_M を N=100 の時に計算した結果は図 1.6 のようになる。半分に分けた時と同様、 P_M は M/N=1/10 に鋭いピークを持つ。領域 R にいる粒子の期待値は明らかに $\left\langle \hat{M} \right\rangle_{\Omega} = N/10$ である。

1.5.7 統計力学での状態数

統計力学の議論において、量子系の状態数 $\Omega(E)$ は、エネルギーが E 以下であるエネルギー固有状態の総数で定義される。量子論では、孤立系のエネルギー固有値はとびとびの値を取るので、

近似が荒いことにある。もう少し正確な近似式 (1.135) $n! \sim \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{\epsilon}\right)^n$ を使うと、N は偶数として

$${}_{N}C_{\frac{N}{2}} = \frac{N!}{\left\{ \left(\frac{N}{2} \right)! \right\}^{2}} \sim \frac{\sqrt{2\pi N} \left(\frac{N}{e} \right)^{N}}{\left\{ \sqrt{\pi N} \left(\frac{N}{2e} \right)^{N/2} \right\}^{2}} = \sqrt{\frac{2}{\pi N}} 2^{N} = 2^{N(1 - \frac{1}{2N \ln 2} \ln \frac{\pi N}{2})}, \tag{1.140}$$

であり、ピーク値は総数よりは小さい。実際、N=100 を代入すると、 $_{100}C_{50}\sim 2^{100(1-\frac{1}{200\ln 2}\ln 50\pi)}\sim 1.0\times 10^{29}$ と直接計算した結果とよく合う。しかしながら、 $N\gg 1$ の場合指数の因子 $\frac{1}{2N\ln}\ln\frac{\pi N}{2}$ は 1 に比べとてつもなく小さく、総数とほとんど変わらないことがわかる。 $(N=10^{23}$ なら、 $\frac{1}{2N\ln 2}\ln\frac{\pi N}{2}\sim 4\times 10^{-22})$ つまり、この関数 $\Omega(m)$ はものすごく幅の狭いピークを m=N/2 に持っていることになる。

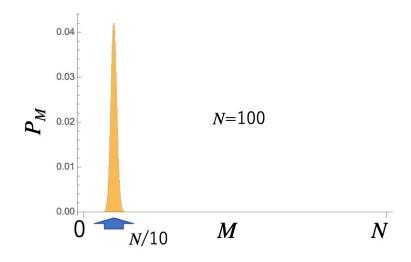


図 1.6: 領域 R に入る粒子数の確率分布。

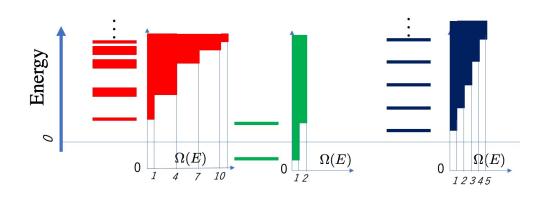


図 1.7: 三つの量子系における状態数のエネルギー依存性の概念図。

 $\Omega(E)$ は 0 または正の整数で、エネルギー E の増大とともに階段的に増えて行く。図 1.7 は、これまで導入した 3 つの量子系の状態数のエネルギー依存性を模式的に示したものである。

状態が二つしかない電子スピン(図 1.7 中、緑)は、状態数 Ω は 0,1,2 の三種類しかないので、 Ω のエネルギー依存性はステップが 2 段ある非常に単純なものである。

エネルギー固有値が等間隔である一次元調和振動子(図 1.7 右、青)では、状態数 Ω はエネルギー E がゼロ点振動エネルギー $\frac{1}{2}\hbar\omega$ 以上で、エネルギーと共に単調に(ほぼ線形に)増大する。

最後に、箱の中の一粒子の場合はかなり複雑で(図 1.7 左、赤)のようになる。しかし、エネルギーが大きくなるにつれ状態数は単純な挙動を示す。これを以下具体的に見ていくことにする。

1.5.8 箱の中の一粒子の状態数

箱の中の一粒子の問題では、状態数 $\Omega(E)$ は $E_{n_x,n_y,n_z} \leq E$ を満たす自然数の組の数で定義される。すなわち、 $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 \leq \frac{E}{E_0}$ を満たす自然数の組 (n_x,n_y,n_z) の数である。この 3 つの自然数の組は、3次元デカルト座標の第一象限の点と対応させることができる。その総数 $\Omega(E)$ は半径 $\sqrt{E/E_0}$ の球の内部でかつ第一象限にある点の数となる。図 1.8 を見てほしい。またこれは、この条件を満たす点を頂点とする一辺の長さが 1 の立方体の体積の和と等しい。これらの点が球の第一象限に含まれることから、

$$\Omega(E) \le \frac{1}{2^3} V_3 \left(\sqrt{\frac{E}{E_0}} \right) \equiv W_s, \tag{1.144}$$

の関係が成りたつ。ただし、 $V_3(R)$ は半径 R の球の体積 $\frac{4\pi}{3}R^3$ である。最初の $1/2^3$ の因子は、球の第一象限の部分を取り出すためである。一方この立方体の集合は半径 $\sqrt{E/E_0}-\sqrt{3}$ の球の第一象限の部分を完全に含むので、

$$\frac{1}{8} \times \frac{4\pi}{3} \left(\sqrt{\frac{E}{E_0}} - \sqrt{3} \right)^3 \le \Omega(E), \tag{1.145}$$

が成り立つ。 E_0 は極めて小さなエネルギーであるので、 $\sqrt{E/E_0}$ は $\sqrt{3}$ に比べて十分大きな数とみなしてよく上式の左辺は展開により

$$\frac{1}{8} \times \frac{4\pi}{3} \left(\left(\frac{E}{E_0} \right)^{3/2} - 3\sqrt{3} \frac{E}{E_0} \right) \sim W_s - \frac{\pi\sqrt{3}}{2} \frac{E}{E_0}, \tag{1.146}$$

となるが、第二項は第一項に比べ極めて小さいので(その比は $3\sqrt{3}\sqrt{E_0/E}$)結局良い近似で

$$\Omega(E) \sim W_s = \frac{\pi}{6} \left(\frac{2mL^2E}{\pi^2\hbar^2} \right)^{3/2} = \frac{(2m)^{3/2}}{6\pi^2\hbar^3} V E^{3/2},$$
(1.147)

となる。ここで系の体積 $V\equiv L^3$ を導入した。巨視的な系ではエネルギーのとび E_0 は非常に小さい量であり、状態数 $\Omega(E)$ はエネルギー E の関数として滑らかに $E^{3/2}$ の様に増加する関数と見なして良い。また系の体積 V に比例する。

1.5.9 箱の中の N 個の自由粒子の状態数

前節の結果を拡張して、箱の中に N (\gg 1) 個の質量 m の同種粒子が閉じ込められている場合を考える。また、N 個の粒子は互いに区別できるとして、 $j=1,2,\ldots,N$ と名前を付けておく。これらの粒子の間には何の相互作用もない、という理想的な仮定を課すと前節の結果を用いることが可能となる。全系のエネルギー固有状態は、 $\mathbf{n}\equiv(n_x^{(1)},n_y^{(1)},n_z^{(1)},n_x^{(2)},\ldots,n_z^{(N-1)},n_x^{(N)},n_y^{(N)},n_z^{(N)})$ の 3N 個の自然数で完全に特徴づけられる。これに対応する固有エネルギーは、N 個の粒子の固有エネルギーの和であるので

$$E_{n} = E_{0} \sum_{\nu=x,y,z} \sum_{j=1}^{N} \left(n_{\nu}^{(j)} \right)^{2}, \tag{1.148}$$

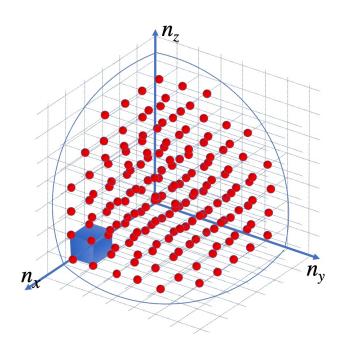


図 1.8: 箱の中の一粒子の状態数の見積もり。

である。固有エネルギーの最小値は全ての $n_{\nu}^{(j)}=1$ となる場合で、 $E_1=3NE_0$ である。波動関数 も式 (1.115) にしたがって書き下すことはできるが、統計力学の議論では不要であるのでここでは 示さない。

この場合の状態数を考えてみよう。エネルギー固有状態は 3N 個の自然数の成分の組 n で指定され、そのエネルギーが (1.148) 式で与えられる。したがって状態数 $\Omega(E)$ は $E_n \leq E$ を満たす自然数の組 n の総数となる。この条件を書き直すと、

$$\sqrt{\sum_{\nu=x,y,z} \sum_{j=1}^{N} \left(n_{\nu}^{(j)}\right)^{2}} \le \sqrt{\frac{E}{E_{0}}},\tag{1.149}$$

となる。前節の議論を拡張すると、この条件を満たす自然数の組の数は 3N 次元空間の半径 $\sqrt{E/E_0}$ の(超)球の第一象限の体積で近似できることが分かる。一般に ν 次元空間の半径 R の球の体積を $V_{\nu}(R)$ とする。その第一象限の体積は

$$\frac{1}{2^{\nu}}V_{\nu}(R)$$

となる。さらに自由粒子同士が区別できないとすると、それぞれの粒子に対応する自然数を入れ替えた状態は同じ状態であるので、状態数をN!(自然数N の階乗)で割っておく。50 したがって、

^{- 50}この扱いには多少問題がある。この節の後半でその理由を説明する。同種粒子の集合の量子統計の問題はこの講義の後半で導入するが、その場合はこの入れ替えの効果は自然に導入される。

状態数は

$$\Omega(E) \sim \frac{1}{N!} \frac{1}{2^{3N}} V_{3N} \left(\sqrt{\frac{E}{E_0}} \right), \tag{1.150}$$

となる。この ν 次元球の体積の表式は、この節の最後に導くが、その結果は (ν) が偶数のとき)

$$V_{\nu}(R) = \frac{\pi^{\nu/2}}{(\nu/2)!} R^{\nu}, \tag{1.151}$$

である。巨視的な粒子数 N が奇数か偶数かは、結果に大きく影響する筈はないので、ここでは簡単のため N は偶数とし、 $\nu=3N$ が偶数の場合の表式 (1.151) 式を用いると

$$\Omega(E) \sim \frac{1}{N!2^{3N}} \frac{\pi^{3N/2}}{(3N/2)!} \left(\frac{E}{E_0}\right)^{3N/2}
= \frac{E^{3N/2}}{N!(3N/2)!} \left(\frac{\pi^{3/2}}{2^3 E_0^{3/2}}\right)^N.$$
(1.152)

大括弧の中の定数因子を E_0 の定義 $(=\hbar^2(\pi/L)^2/(2m))$ を使って整理すると:

$$\frac{\pi^{3/2}}{2^3 E_0^{3/2}} = \frac{\pi^{3/2}}{2^3} \frac{(2m)^{3/2}}{\hbar^3} \left(\frac{L}{\pi}\right)^3 = \left(\frac{m}{2\pi}\right)^{3/2} \frac{V}{\hbar^3} \equiv \tilde{\alpha}V, \tag{1.153}$$

ここで正定数 $\tilde{\alpha}$ を定義した。(1.152) 式には、階乗が二つ出て来るが、N が大きな自然数として 1.5.6 節で説明した Stirling 公式 $(N! \sim (N/e)^N)$ を用いて近似する:

$$\Omega(E) \sim \left(\frac{e}{N}\right)^{N} \left(\frac{e}{3N/2}\right)^{3N/2} E^{3N/2} \tilde{\alpha}^{N} V^{N}
= \frac{e^{5N/2} \tilde{\alpha}^{N}}{(3/2)^{3N/2}} \frac{E^{3N/2} V^{N}}{N^{5N/2}}
= \left(e^{5/2} \left(\frac{2}{3}\right)^{3/2} \tilde{\alpha}\right)^{N} \left(\frac{E}{V}\right)^{3N/2} \left(\frac{N}{V}\right)^{-5N/2}.$$
(1.154)

巨視的な粒子 $N\sim 10^{23}$ からなる系では、**状態数** $\Omega(E)\propto E^{3N/2}$ はエネルギーの増加とともにとて つもない速さで増大することが分かる。ここでさらに新しく正定数 $\alpha\equiv e^{5/2}(2/3)^{3/2}\tilde{\alpha}$ を定義し、またエネルギー密度 $\epsilon\equiv E/V$ と粒子数密度 $\rho\equiv N/V$ を導入して整理すると、

$$\Omega(E) \sim \left\{ \alpha \epsilon^{3/2} \rho^{-5/2} \right\}^{V\rho} \equiv e^{V\sigma}, \tag{1.155}$$

が得られる。この表式の最後に現れる関数 σ は ϵ, ρ のみの関数で

$$\sigma(\epsilon, \rho) \equiv \rho \ln(\alpha \epsilon^{3/2} \rho^{-5/2}), \tag{1.156}$$

で定義される。後ほど明らかになるが、この量は系のエントロピー密度に対応している。

エネルギー密度と粒子数密度を一定に保ったまま(すなわち ϵ, ρ 一定で)体積 V を大きくすると、物理的には状態数 Ω は増大すると考えられる。(1.154) 式に注目すると、そのためには、関数

 $\sigma(\epsilon,\rho)$ は正であることが期待される。その条件を具体的に考えてみよう。定義式 (1.156) より、 σ が正であるために、次の条件が必要:

$$\begin{split} 1 & \leq \alpha \epsilon^{3/2} \rho^{-5/2} = e^{5/2} \left(\frac{2}{3}\right)^{3/2} \tilde{\alpha} \left(\frac{E}{V}\right)^{3/2} \left(\frac{V}{N}\right)^{5/2} \\ & = e^{5/2} \left(\frac{2}{3}\right)^{3/2} \frac{\pi^{3/2}}{2^3 E_0^{3/2} V} E^{3/2} \frac{V}{N^{5/2}} \\ & = \left(\frac{e}{N}\right)^{5/2} \left(\frac{\pi}{6} \frac{E}{E_0}\right)^{3/2}, \end{split}$$

これより1粒子あたりのエネルギー E/N の条件は

$$\frac{E}{N} \ge \frac{6}{\pi} \left(\frac{N}{e}\right)^{5/3} \frac{E_0}{N},$$
 (1.157)

となる。具体的な例として、ヘリウム(原子量 4.0)の1 モルの気体が体積 $1~{
m cm}^3$ の箱に閉じ込められているとする。粒子数 N は Abogadro 定数 $N_{
m A}\sim 6.0\times 10^{23}$ であり、容器の一辺が $L=10^{-2}~{
m m}$ 、ヘリウム原子の質量は $m=4.0\times 10^{-3}/N_{
m A}$ kg であるので、

$$E_0 \equiv \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2 \times 4.0 \times 10^{-3} \mathrm{kg} \times 10^{-4} \mathrm{m}^2} N_{\mathrm{A}},$$

したがって、1粒子あたりのエネルギーの下限は

$$\frac{E}{N} \geq \frac{6}{\pi} \left(\frac{6.0 \times 10^{23}}{2.7} \right)^{5/3} \frac{\pi^2 (1.0 \times 10^{-34})^2}{8.0 \times 10^{-7}} \text{ J} \sim 1.9 \times 10^{-22} \text{ J},$$

となる。古典理想気体の運動論で議論した様に、熱平衡にある単原子気体の1粒子あたりの平均エネルギーは、温度をTとして $3k_{\rm B}T/2$ である。Botzmann 定数 $k_{\rm B}=1.38\times 10^{-23}\,{\rm J/K}$ を用いて、下限に相当する温度を見積もると $T\geq 9.3{\rm K}$ となる。室温程度 $T\sim 300~{\rm K}$ であれば、 σ は充分正であると言えるが、極低温になるとこの条件は怪しくなる。では、なぜ低温でこのようなおかしなことが起こるのであろうか?それは、この節の最初の方で自由粒子同士が区別できないとして、状態数をN!で割ったことが原因である。低温、すなわち低エネルギーの条件(かつ粒子数密度が高い場合)では、エネルギー固有状態の縮退が顕著となる。すなわち、幾つかの粒子が等しい状態を取ることがある。その場合には、状態数をN!で割るのは「やりすぎ」であり、量子統計の扱いをきちんと行う必要がある。(これについては量子統計のところで説明する。)しかし、これからの議論で必要となるのは、状態数の比だけであるので、 σ の差のみに意味がある。したがって、N!で割ることなどによる一定のシフトは問題にはならない。

1.5.10 ν 次元球の体積

1.5.9 節の議論で用いるために、具体的に ν (\geq 1) 次元空間の半径 $R \geq 0$ の球の体積を考えてみよう。素直に定義を書くと、

$$V_{\nu}(R) \equiv \int_{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 + \dots + r_{\nu}^2} \le R} dr_1 dr_2 \cdots dr_{\nu}$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} dr_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} dr_{\nu} \theta \left(R - \sqrt{r_1^2 + r_2^2 + \dots + r_{\nu}^2} \right), \qquad (1.158)$$

である。ただし、 $\theta(R-r)$ は Heaviside の階段関数、つまり R>r で 1 となり、R< r で 0 となる関数である。関数 $V_{\nu}(R)$ を R で微分してみる。積分と微分の順序が交換できるとし、また $\frac{d\theta(R-r)}{dR}=\delta(R-r)$ (ただし $\delta(R-r)$ は Dirac のデルタ関数)から、

$$\frac{dV_{\nu}(R)}{dR} = \int_{-\infty}^{\infty} dr_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} dr_{\nu} \delta\left(R - \sqrt{r_1^2 + r_2^2 + \cdots + r_{\nu}^2}\right) \equiv S_{\nu}(R), \tag{1.159}$$

ここでこの積分は ν 次元空間の半径 R の球の表面積を表すので、それを $S_{\nu}(R)$ と定義した。(1.158) 式において変数変換、 $Ry_{\mu} \equiv r_{\mu}$ を行うと、

$$V_{\nu}(R) = \int_{\sqrt{y_1^2 + y_2^2 + \dots + y_{\nu}^2} \le 1} R^{\nu} dy_1 dy_2 \cdots dy_{\nu} = R^{\nu} V_{\nu}(1), \tag{1.160}$$

が得られる。この $V_{\nu}(1)$ はパラメタ ν のみに依存する定数であることに注意しよう。この両辺を R で微分すると:

$$\frac{dV_{\nu}(R)}{dR} = \nu R^{\nu - 1} V_{\nu}(1), \tag{1.161}$$

が得られる。(1.159) 式と比較することにより、

$$S_{\nu}(R) = \nu R^{\nu-1} V_{\nu}(1) = \frac{\nu}{R} V_{\nu}(R),$$
 (1.162)

の様に ν 次元空間の球の表面積と体積の関係が得られた。

ここで ν 次元における原点からの距離 $r \equiv \sqrt{r_1^2 + r_2^2 + \cdots + r_{\nu}^2}$ を導入し、r のみに依存するある関数 f(r) を ν 次元空間全体にわたって積分することを考える:

$$I_{\nu} \equiv \int_{-\infty}^{\infty} dr_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} dr_{\nu} f\left(\sqrt{r_1^2 + r_2^2 + \dots + r_{\nu}^2}\right).$$
 (1.163)

幾何学的考察から、この積分は原点からの距離 r において f(r) と半径 r の ν 次元球の表面積を掛けたもの $(f(r)S_{\nu}(r))$ を $0 \le r < \infty$ にわたり積分することと等しい。 51 すなわち

$$I_{\nu} = \int_{0}^{\infty} dr f(r) S_{\nu}(r) = \nu V_{\nu}(1) \int_{0}^{\infty} dr r^{\nu - 1} f(r).$$
 (1.165)

⁵¹次のように考えてもよい、

$$I_{\nu} = \int_{0}^{\infty} dr f(r) \int_{-\infty}^{\infty} dr_{1} \cdots \int_{-\infty}^{\infty} dr_{\nu} \delta\left(r - \sqrt{r_{1}^{2} + r_{2}^{2} + \cdots + r_{\nu}^{2}}\right)$$
$$= \int_{0}^{\infty} dr f(r) S_{\nu}(r), \tag{1.164}$$

ただし表面積の定義 (1.159) 式を使った。

Gauss 関数、すなわち $f(r) = \exp[-r^2]$ ではこの積分を実際に実行できる:

$$I_{\nu}^{\text{Gauss}} \equiv \int_{-\infty}^{\infty} dr_{1} \cdots \int_{-\infty}^{\infty} dr_{\nu} e^{-(r_{1}^{2} + r_{2}^{2} + \cdots + r_{\nu}^{2})}$$

$$= \prod_{i=1}^{\nu} \left[\int_{-\infty}^{\infty} dr_{\nu} e^{-r_{\nu}^{2}} \right] = \left(I_{1}^{\text{Gauss}} \right)^{\nu}. \tag{1.166}$$

この積分 (Gauss 積分) はつぎの様にして評価する:

$$I_{2}^{\text{Gauss}} = \left(I_{1}^{\text{Gauss}}\right)^{2}$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy \ e^{-x^{2}-y^{2}} = \int_{0}^{\infty} dr \int_{0}^{2\pi} d\theta \ re^{-r^{2}}$$

$$= 2\pi \left[-\frac{1}{2} \frac{de^{-r^{2}}}{dr} \right]_{r=0}^{\infty} \right] = \pi, \tag{1.167}$$

途中で二変数 (x,y) を極座標 $r=\sqrt{x^2+y^2}, \theta=\arctan(y/x)$ に変換した。したがって、 $I_1^{\rm Gauss}=\sqrt{\pi}$ である。以上から、

$$I_{\nu}^{\text{Gauss}} = \pi^{\nu/2}.$$
 (1.168)

一方 (1.165) 式の右辺の積分は、 $r^2 \equiv t$ の変数変換を用いて

$$\int_0^\infty dr r^{\nu-1} e^{-r^2} = \int_0^\infty \frac{dt}{2} t^{(\nu-2)/2} e^{-t} = \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{\nu}{2}\right), \tag{1.169}$$

となる。ここでxを正の実数として次で定義される、 Γ 関数とよばれる特殊関数を導入した:

$$\Gamma(x) \equiv \int_0^\infty dt \ e^{-t} t^{x-1}. \tag{1.170}$$

この関数は部分積分を用いて、次の漸化式を満たすことがわかる:

$$\Gamma(x+1) = \int_0^\infty dt e^{-t} t^x = -\int_0^\infty dt \frac{de^{-t}}{dt} t^x$$
$$= -e^{-t} t^x \Big|_{t=0}^\infty + \int_0^\infty dt e^{-t} x t^{x-1} = x \Gamma(x). \tag{1.171}$$

x が自然数と正の半整数の場合は具体的に評価できる。x=1 の場合

$$\Gamma(1) = \int_0^\infty dt e^{-t} = 1,$$
 (1.172)

これと上の漸化式から、n を自然数として $\Gamma(n+1)=n!$ である。一方 x=1/2 の場合

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \int_0^\infty dt e^{-t} t^{-1/2} = \int_0^\infty ds \ 2e^{-s^2} = \int_{-\infty}^\infty ds e^{-s^2} = I_1^{\text{Gauss}} = \sqrt{\pi}, \tag{1.173}$$

途中 $s^2 = t$ の変数変換を行った。これと漸化式より、自然数 n に対して

$$\Gamma\left(n + \frac{1}{2}\right) = \left(n - \frac{1}{2}\right)\left(n - \frac{3}{2}\right)\cdots\frac{1}{2}\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{(2n-1)!!}{2^n}\sqrt{\pi},$$
 (1.174)

ここで奇数の m に対して、 $m!! = m \times (m-2) \times (m-4) \times \cdots \times 3 \times 1$ と定義される二重階乗を使った。

以上の結果を (1.165) 式の両辺に代入すると:

$$\pi^{\nu/2} = \nu V_{\nu}(1) \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{\nu}{2}\right) = V_{\nu}(1) \Gamma\left(\frac{\nu}{2} + 1\right),$$

が得られる。これを $V_{\nu}(1)$ について解き、(1.160) 式より ν 次元球の体積を与える公式が得られた:

$$V_{\nu}(R) = \frac{\pi^{\nu/2}}{\Gamma(\frac{\nu}{2} + 1)} R^{\nu}.$$
 (1.175)

特にνが偶数の場合は

$$V_{\nu}(R) = \frac{\pi^{\nu/2}}{(\nu/2)!} R^{\nu}, \tag{1.176}$$

となる。

1.5.11 状態数の一般論

1.5.9節で、N 個の自由粒子について、状態数が (1.154) 式、すなわち

$$\Omega(E) \sim \exp[V \ \sigma(\epsilon, \rho)],$$
 (1.177)

の様になることを導いた。これまでの研究により、状態数は他の(相互作用する)巨視的な系においても自由粒子の場合と同様に $\exp[V\ \sigma(\epsilon,\rho)]$ の様に表されるという、共通の性質を持つことが分かって来た。今回導いた具体的な関数 $\sigma(\epsilon,\rho)$ の形 (1.156) は、相互作用の無い 3 次元の箱の系に固有のものである。しかしながら、今回詳しく調べた箱の中の自由粒子に限らず、「健全な」熱力学系として振る舞う系では、次の様な共通の性質があると考えられる。

- 関数 $\sigma(\epsilon, \rho)$ は正でエネルギー密度 ϵ の単調増加関数である。
- 関数 $\sigma(\epsilon, \rho)$ は二つの引数 ϵ, ρ について、上に凸関数である。 52

その物理的意味に関しては、次回以降に議論して行く予定である。

ここまでのまとめ・

巨視的な系では、状態数はエネルギー密度の単調増加関数である、等の基本的な性質がある。特に、箱の中に閉じ込められた 1 個あるいは N 個の自由粒子の状態数を求めた。また状態数の定量的な議論のために必要な Stirling 公式と 3N 次元超球の体積の表式を導いた。

 $^{^{52}}$ 実際 (1.156) 式で確かめると、二階微分が常に負であり、上に凸であると言える: $\frac{\partial \sigma}{\partial \epsilon} = \frac{3}{2}\frac{\rho}{\epsilon}, \, \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \epsilon^2} = -\frac{3}{2}\frac{\rho}{\epsilon^2}$ および $\frac{\partial \sigma}{\partial \rho} = \ln(\alpha \epsilon^{3/2} \rho^{-5/2}) - \frac{5}{2}, \, \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \rho^2} = -\frac{5}{2}\frac{1}{\rho}.$

目 次

第1章	導入	2
1.1	本講義の構成について	2
1.2	統計力学とはどの様な学問か	3
	1.2.1 熱力学と熱平衡状態	3
	1.2.2 統計力学の目指すところ	4
1.3	古典気体運動論	7
	1.3.1 熱力学的考察	7
	1.3.2 微視的考察	7
	1.3.3 微視的考察による圧力	8
	1.3.4 Maxwell の悪魔	11
1.4	統計に関する基礎知識	13
	1.4.1 デタラメについて	13
	1.4.2 確率	13
	1.4.3 独立な部分からなる系	15
	1.4.4 連続変数の統計	16
	1.4.5 Maxwell 分布	18
	1.4.6 モーメント	22
	1.4.7 ゆらぎ	22
	1.4.8 Chebyshev の不等式	23
	1.4.9 大数の法則	24
	1.4.10 相関	25
	1.4.11 キュムラント	26
	1.4.12 連続変数のモーメント	27
	1.4.13 Gauss 分布	28
	1.4.14 ブラウン運動	29
1.5	量子論の準備と状態数	31
	1.5.1 固有状態と固有エネルギー	31
	1.5.2 箱の中の一粒子	33
	1.5.3 スピン系	36
	1.5.4 調和振動子	36
	1.5.5 状態数	39
	1.5.6 とてつもなく大きな数: Stirling 公式	39

1.5.	量子論の	準備と	状態数
------	------	-----	-----

第 1. 導入

1.5.7	統計力学での状態数	42
1.5.8	箱の中の一粒子の状態数	44
1.5.9	箱の中の N 個の自由粒子の状態数 \dots	44
1.5.10	u 次元球の体積	48
1 5 11	状態数の一般論	50