

はじめに

■ 統計力学はとても難しい

「統計力学は簡単です!」と、できれば言いたいのですが、残念ながら実際はその反対で、とても難しいようです。多くの人たちが時間をかけて少しずつ明らかにしてきたことを、たった 1 年間で理解しようとするのですから、容易であるはずがありません。ですから、**なかなか理解できなくても、それはあなたの能力が足りないからではありません。**私も苦労した(している?)し、他の教員も苦労してきたはずです。また、同じ学年の仲間も、とても苦労しているはずです。すぐに理解できなくてもあきらめないでください。**あきらめなければ、そのうち必ずわかるようになります。**このことは、他のすべての科目にも言えることです。大学で学ぶ内容は、高校までの学習内容よりもはるかに難しいのです。

また、統計力学の理解には、今学期に同時に履修している「量子力学」の知識が必要になり、場合によっては(というより、実は今日の授業で)まだ教わっていないことが出てきてしまうので、そこで苦労することもあると思います。統計力学が難しい上に量子力学も簡単ではないので本当に大変だと思いますが、はじめは「そんなものなのかな。」と思って聞いておいてください。**慣れてくれば当たり前だと思えるようになってきます。**

■ 復習をしてください

他の科目もそうですが、段階を追って学んで行くことになるので、途中で分からなくなってしまうと、そのあとは全くついてゆけなくなってしまうと思います。わからなくなりそうになったら、**早めに復習**し、自分で考えてもわからなければ**質問にも来る**ようにして下さい。

少し分かってくれば、統計力学はとても**面白い**ものです。早く面白さがわかるようになるよう、**頑張ってください!**

統計力学の位置づけ

- 古典力学・電磁気学・量子力学と並ぶ物理学の「4 本柱」の一つ
- 「確率」を用いるという点で、力学や電磁気学と大きく異なっている。(量子力学でも確率の考えが重要。3 年生は「確率の年」?)
- 有限温度(絶対零度でない温度)における物質の性質を論じるのに不可欠
注:「有限」は「無限でない」という意味で用いる場合と「0 でない」という意味で用いる場合がある。

■ 熱力学 vs. 統計力学

熱力学＝巨視的現象論：現象を正しく記述できれば OK。その本質には立ち入らない。

たとえば「熱とは何か？」ということが分からなくても良い。

温度は「熱素」という目に見えない物質の量で決まる???

統計力学＝微視的理論：物理現象をその本質的原因から、より深く理解しようとする。

熱の正体は、原子や分子などの運動。

現象の本質を理解することで、より多彩な物理現象の理解と予測が可能に。

統計力学 I で学ぶこと

- 平衡（流れがない場合）の統計力学の基礎
- ミクロカノニカル分布、カノニカル分布、（グランドカノニカル分布）
- 古典的な粒子（個々の粒子は区別できるという意味。量子力学は使う。）の統計力学。ボルツマン分布。

統計力学 I の目標

- 統計力学の基本となる考え方に慣れる。
- 「等確率の原理」を出発点として、ミクロカノニカル分布、カノニカル分布、（グランドカノニカル分布）を導くという、統計力学の論理展開を理解する。
- エントロピー、自由エネルギーや熱力学第 2 法則（エントロピー増大則）などの、熱統計力学の基礎概念を理解する。
- エントロピーや分配関数、大きな分配関数などを使って、ミクロカノニカル分布、カノニカル分布、（グランドカノニカル分布）に関する演習問題を解く方法を身につける。

1. 統計力学の基礎

統計力学とは？

■ 統計力学の対象

統計力学の対象は、アボガドロ数 (6×10^{23}) 程度かそれ以上という膨大な数の「ミクロな粒子」、すなわち原子や分子などからなる、「**マクロな系**」である。

■ 統計力学の目的

統計力学の目的は、力学・**量子力学を基礎として**、マクロな系のあらゆる**熱的現象**（温度に関係した現象）を解明するとともに、熱力学を基礎づけることである。

■ 統計力学の前提

統計力学は、原子や分子などのミクロな粒子が存在することを前提としている。

「そんなこと当たり前だ！」と思うかもしれないが、統計力学の基礎を作ったボルツマンの時代には、原子や分子などと言う目に見えず、観測もできないものの存在を論じることとは、ばかげたことと考えるのが普通だったらしい。

そのような状況にもかかわらず、原子の存在を信じて統計力学の研究に取り組んだボルツマンの情熱は、凄い。

1-1 統計力学の考え方

(キーワード：マクロな系、粗視化、ゆらぎ、可逆・不可逆、スターリングの公式)

粗視化・統計・確率

■ 統計力学の方法

統計力学で用いられるのは、マクロな系を統計的な手法を用いて**粗視化**するという方法である。

統計力学の対象であるマクロな系の粒子の数は、アボガドロ数(6×10^{23})程度かそれ以上のオーダーである。統計力学は力学や量子力学を基礎とするとしたが、粒子の運動を把握することは、粒子の数があまりに多すぎて実際上は不可能である。統計力学の目的を達成することは無理なのだろうか？

多数のものからなる系を取り扱う方法は何かないだろうか？と考えると、次のような例を思いつくかもしれない。

例 1 北海道の人口密度

一人一人の動き、例えばこの瞬間に一人一人がどこにいるのかを知る必要はない

例 2 100m 走の平均タイム

一人一人のタイムを全て知っている必要はない

統計力学でも、知りたい量は温度、圧力、体積など少数であり、個々の粒子の運動を細かく見る必要はない。このため統計力学では、**確率・統計**の方法が用いられる。これを「平均化＝粗視化」と言う。

余談：確率・統計が苦手だと思っている人へ

だれでも「苦手だ！」と思うものがあると思います。苦手なものを避けて通れるのなら、それはそれで良いのですが、そうはいかない場合もあります。確率・統計が苦手な人は少なくないようなのですが、応用物理学科を卒業しようと思ったら、統計力学の単位を取らなくてはいけないので、その基礎となる確率・統計は避けて通れません。ではどうすれば良いのでしょうか？

いくつか方法がありそうに思いますが、まず一つは、「苦手だ！」と思わないようにする方法です。

「確率」と聞いて、「苦手!」や「嫌い!」という言葉が頭に浮かんだ時、「得意!」や「大好き!」に言い換えてみて下さい。すぐには効果は出ないかもしれませんが、やっているうちに変わってくるかもしれません。「自己暗示」というやつですね。面倒な方法ではないので、試してみても損はないと思います。

もう一つの方法は、腰を据えて正面から取り組んでみることです。半月か一月くらい真剣に取り組めば、ずいぶん分かってくるはずです。分かってくれば苦手意識もなくなるでしょう。ただ、飽きたり、どうしても嫌いだと思った時には無理に続けないで、他のことをして、またやってみようと思うのを待って下さい。無理してやっていると、ますます嫌いになってしまいますから。

例 3 教科書図 1-1 (p. 3)

左右に仕切られた箱があり、最初は全ての気体分子が左の部屋に閉じ込められている。仕切りに穴を開けると、気体分子が穴を通して移動できるようになり、十分時間が経つと、右と左にいる分子の数に差がないように見える。この様子を知るのに、全ての分子の位置・運動を知る必要はない。

気体分子の確率分布：粒子が増えると予測が容易になること

教科書図 1-2 気体分子の分布確率

分子は穴を通して右に行ったり左に行ったりする。右の部屋と左の部屋が全く同等なら、ある分子が右にいる確率と左にいる確率はそれぞれ $1/2$ である。分子の総数を N 、右側の部屋に n 個あるとすると、左にいる分子の数は $N - n$ であるが、この状態が生じる確率 $P_N(n)$ を求めてみよう。

N 個の分子から n 個を選ぶ組み合わせの数は

$$\binom{N}{n} = \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

その n 個が右側に来る確率は $(1/2)^n$ 、残りの $(N - n)$ 個が左側に来る確率は $(1/2)^{N-n}$ であるから

$$\begin{aligned} P_N(n) &= \left(\frac{1}{2}\right)^{N-n} \left(\frac{1}{2}\right)^n \binom{N}{n} \\ &= \left(\frac{1}{2}\right)^N \frac{N!}{n!(N-n)!} \end{aligned}$$

となることがわかる。

(復習)：組み合わせ

N 個の球から n 個を選び出すとき、一つずつ順番に選ぶことを想像してみよう。球には 1 から N までの番号が振ってあるとする。最初の一つは N 個の中から 1 個選ぶから、その選び方は N 通り。次の一つは残りの $(N-1)$ 個から 1 個を選ぶから $(N-1)$ 通りである。これを n 回繰り返すので、選び方は

$$\underbrace{N(N-1)(N-2)\cdots(N-n+1)}_n = \frac{N!}{(N-n)!}$$

通りである。

この数は選ぶ順序も考えに入れてある。というのは、例えば最初に 3 番目球を選び、次に 5 番目の球を選んだ場合と、最初に 5 番目を選び、次に 3 番目を選んだ場合が別々に数えられているのである。今は n 個の中にどの球が入っているかに注目していて、その選ぶ順序は考えなくて良いので、 n 個を順番に並べる並べ方の数、

$$n(n-1)(n-2)\cdots 3\cdot 2\cdot 1 = n!$$

で割って、

$$\frac{N!}{n!(N-n)!} = \binom{N}{n}$$

を得る。

図 1-3 $N = 10$ と $N = 100$ の場合の $P_N(n)$ のグラフ

ピークは $n = N/2$ にある。 $N = 10$ の場合よりも、 $N = 100$ のほうがピークが鋭い。このことは、分子の数が多い方が、予測が容易になることを示しているように見える。

ピークの幅の N 依存性を調べる

P_N の対数を取り、**スターリングの公式 (重要)**

$$\log N! \cong N \log N - N$$

を用いると、

$$\begin{aligned} \log P_N(n) &= \log N! - \log n! - \log(N-n)! - N \log 2 \\ &\cong [N \log N - N] - [n \log n - n] - [(N-n) \log(N-n) - (N-n)] - N \log 2 \\ &= N \log N - n \log n - (N-n) \log(N-n) - N \log 2 \\ &= [(N-n) \log N + n \log N] - n \log n - (N-n) \log(N-n) - N \log 2 \\ &= n [\log N - \log n] + (N-n) [\log N - \log(N-n)] - N \log 2 \\ &= n \log \frac{N}{n} + (N-n) \log \frac{N}{N-n} - N \log 2 \\ &= -N \left(\frac{n}{N} \log \frac{n}{N} + \frac{N-n}{N} \log \frac{N-n}{N} + \log 2 \right) \end{aligned}$$

を得る。ここで、平均値からのずれを

$$x = \frac{n}{N} - \frac{1}{2}$$

とおくと、

$$\frac{n}{N} = \frac{1}{2} + x, \quad \frac{N-n}{N} = \frac{1}{2} - x$$

となる。これを使って変形すると

$$\begin{aligned} \log P_N(n) &\cong -N \left[\left(\frac{1}{2} + x \right) \log \left(\frac{1}{2} + x \right) + \left(\frac{1}{2} - x \right) \log \left(\frac{1}{2} - x \right) + \log 2 \right] \\ &= -N \left[\left(\frac{1}{2} + x \right) (\log(1+2x) - \log 2) + \left(\frac{1}{2} - x \right) (\log(1-2x) - \log 2) + \log 2 \right] \\ &= -N \left[\left(\frac{1}{2} + x \right) \log(1+2x) + \left(\frac{1}{2} - x \right) \log(1-2x) \right] \end{aligned}$$

を得る。ここで対数関数のテーラー展開

$$\log(1+t) = t - \frac{1}{2}t^2 + \frac{1}{3}t^3 - \dots \quad (|t| \ll 1)$$

を用いて、

$$\begin{aligned} \log P_N(n) &\cong -N \left[\left(\frac{1}{2} + x \right) 2x + \left(\frac{1}{2} - x \right) (-2x) \right] \\ &= -4Nx^2 \end{aligned}$$

としては**いけない!**というのは展開式の第2項を含めると、同じ次数の項が出るからである。正しくは

$$\begin{aligned} \log P_N(N) &\cong -N \left[\left(\frac{1}{2} + x \right) \left(2x - \frac{1}{2}(2x)^2 \right) + \left(\frac{1}{2} - x \right) \left(-2x - \frac{1}{2}(-2x)^2 \right) \right] \\ &\cong -2Nx^2 \end{aligned}$$

となる。今の場合、予想される x の最低次である x の一乗の項が、キャンセルし合って消えたので、このようなことになったのである。同様のことはしばしば起こるので、テーラー展開を用いた近似計算を行って、最低次の項が消えたときには注意が必要である。これを指数関数の肩に乗せれば

$$P_N(x) \cong \exp(-2Nx^2)$$

となるが、 $N \gg 1$ なので x を連続変数と見なし、さらにこのとき $P_N(x)$ の値が $|x| > 1/2$ で十分に小さいことを考えて x の変域を $-1/2 < x < 1/2$ から $-\infty < x < \infty$ に変え、さらに

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

を用いて**規格化**する（積分すると1になるようにする）と

$$p_N(x) = \sqrt{\frac{2N}{\pi}} \exp(-2Nx^2)$$

を得る。この分布は**ガウス分布**と呼ばれる。分布の広がりの程度（**ゆらぎ**）をあらわす標準偏差 σ は

$$\begin{aligned}\sigma^2 &= \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle \\ &= \langle x^2 - 2x\langle x \rangle + \langle x \rangle^2 \rangle \\ &= \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2\end{aligned}$$

で定義される。ここで $\langle x \rangle$ は x の平均値を表す。ガウス分布は偶関数で、 $\langle x \rangle = 0$ となるので

$$\begin{aligned}\sigma^2 &= \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = \langle x^2 \rangle \\ &= \sqrt{\frac{2N}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \exp[-2Nx^2] dx\end{aligned}$$

と書ける。ここで先ほどの積分公式の両辺を a で微分すると

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a^3}}$$

となることを用いて

$$\sigma = \frac{1}{2\sqrt{N}}$$

を得る。

この式から $N \sim 10^{24}$ のとき $\sigma \sim 10^{-12}$ とゆらぎは大変小さく、分布は大変鋭いことがわかる。しかしこのゆらぎの大きさに対応する気体分子の個数は $N\sigma \sim 10^{12}$ と決して小さくはない。小さいのは N に対するゆらぎの割合である。 $\delta x \sim 10^{-6}$ 以上ゆらぐ確率は 10^{-12} と計算できるが、これは x を観測したとすると、測定値が平均値から 10^{-6} 以上離れた値が観測されるのは 10^{12} 回にたった1回であることを示している。

以上のことは、**分子の数が多くなれば多くなるほど観測される値のゆらぎの、分子数に対する「割合」は小さくなってゆく**ことを示している。

可逆と不可逆

可逆と不可逆は、文字通り元に戻ることができるか出来ないかということを表している。あまり厳密ではないが、身近で分かりやすい例としては

可逆： 右手に持ったボールを投げ上げて、右手で受け取ろうとする

不可逆： 右手に持った多数のビー玉を投げ上げて、右手で受け取ろうとする

コップの水を投げ上げて、同じコップで受け取ろうとする

などが考えられるだろう。右手でボールを一つ投げあげて、これを右手で受け取れば、元にもどったことになり、これは可逆である。これに対して、たくさんのビー玉を投げあげて、それをすべて元通りに受け取ることは、うまく出来そうにない。またコップの水を投げあげたら、大部分が床にこぼれてしまい、コップに受け止められるのはごくわずかだろう。これらは不可逆な過程と言える。どうやら独立な粒子の個数が多いと不可逆になりそうである。

ここで、先ほどの気体の話に戻ろう。全ての分子が偶然に左側に集まることを考えると、その確率は $(1/2)^{10^{24}} \sim 10^{-10^{22}}$ となるが、このように、確率の非常に小さい事象は、**事実上決して起こらない**と言って良い。このことは系がいったん均一になると、その後分布が偏ることは事実上決してないこと（**不可逆性**）を示していると考えられる。

しかし、運動方程式には**時間反転対称性**（教科書 図 1-5）がある。すなわち時間の進行方向を逆にする 것을考えると、その場合の運動も物理的に可能である。このことは、すべての分子が左側に集まった状態から始めて分子の分布がほとんど均一になった状態を考え、そこから時間の進行を逆向きにすると、分子の運動は最初と逆の道筋をたどって、ある時点ですべて左側に集まることを示している。このことと不可逆性とは矛盾しないのだろうか？

答えは「矛盾しない！」である。その理由は、何種類くらいの初期状態を用意して運動方程式に従った時間発展をさせたら、その中にすべての分子が左側に集まるものが含まれるかを考えてみればわかる。その数は $10^{10^{22}}$ 個で、こんなに多くの初期状態は用意しきれものではないし、その中から所望の初期状態を選び出すことも実際上不可能である。

もしも粒子が1個だったら、すべて左側に集まる確率は考えるまでもなく $1/2$ である。分子の数が大変多いことで、起きる現象が質的に全く変わってしまうということに注意が必要である。