

統計力学 I (2004 年度第 1 学期) メモ (その 2)
北海道大学工学部応用物理学科

2004 年 4 月
担当 固体量子工学講座
土家 琢磨

1-2 等確率の原理とエネルギーの移動、熱平衡

平衡と非平衡

熱平衡状態と非平衡状態は、次のように分類することができる。

熱平衡状態 (本講義で扱う)

マクロに見て状態が時間変化しない
マクロに見て物質やエネルギーの移動がない
静かな池の水、閉め切った部屋の空気

非平衡状態 (本講義では扱わない)

マクロに見て状態が時間変化する
マクロに見て物質やエネルギーの移動がある
川の流れ、風、電流

温度の高い物体と低い物体を接触させたとき、熱が温度の高い物体から低い物体へと伝導して熱平衡状態になることは、代表的な不可逆現象の一つである。ではこの熱平衡を統計力学的に考え、**熱力学の第 0 法則 (熱平衡の存在)** を示してみよう。

固体の量子状態

例として固体中の原子の平衡位置の周りの運動、つまり振動を考える。振幅が微小であるとする、 x, y, z のそれぞれの方向の運動は独立 (互いに無関係) で、一つの原子の振動は 3 つの調和振動子の振動とみなすことができる。これは運動エネルギーが $p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$ 、ポテンシャルエネルギーが $x^2 + y^2 + z^2$ に比例するので、 x, y, z 成分が混ざることがないためである。 N_a 個の原子からなる固体の場合には、 $3N_a$ 個の調和振動子を考えればよいことになる。

余談：なぜ調和振動子がよく出てくるのか？

物理で振動問題を扱う時に、いつも調和振動子が出てくる。調和振動子では平衡の位置からの変位を x とした時に、ポテンシャル U が $U \propto x^2$ になっている。このように単純なものが、実際の問題に対応するのだろうか。この疑問を解くために、任意の x 依存性を持った U を考えてみよう。任意の関数はテーラー展開出来るから、この U も

$$U = \sum_{n=0}^{\infty} u_n x^n = u_0 + u_1 x + u_2 x^2 + u_3 x^3 + \cdots$$

のように展開できるはずである。ここで、平衡位置である $x=0$ で $U=0$ とすると $u_0=0$ となる。

変位が微小、すなわち $|x| \ll 1$ であるとする、 x の高次の項は大変小さくなるので無視できる。最も大きくなるはずの項は x の項である。しかし $u_1 \neq 0$ であれば、 U が負になる領域が出てきてしまい、 $x=0$ が平衡の位置という仮定に反してしまう。従って $u_1=0$ 。次に大きな項は x^2 の項であるが、 $u_2 > 0$ であれば常に $U \geq 0$ となり、 $x=0$ が平衡の位置という仮定が満たされている。

つまり、ポテンシャルの形状がどのようなものであっても、変位が微小な場合には必ず調和振動子として記述できるのである。これが、調和振動子がいつも出てくる理由である。

固有振動数 ω の調和振動子のエネルギーは、量子力学では

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad (n=0,1,2,\cdots)$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \simeq 1.054 \times 10^{-34} \text{ [Js]} \quad (\hbar \text{ も } h \text{ も } \mathbf{プランク定数} \text{ と呼ばれる})$$

となることがわかっている。(とりあえず覚えといて！)ここで n は振動子の状態を指定する**量子数**である。考えている系に関する量子数を全て指定すれば、その系の状態が完全に指定できる。たとえば、一つの調和振動子の問題では量子数がこの n だけなので、これを指定すれば状態が完全に決まるし、 N 個の区別できる調和振動子で構成されている系の量子数は $n_1, n_2, n_3, \dots, n_N$ の N 個なので、この N 個の量子数をすべて決めれば、系全体の状態が決まる。また $\hbar\omega/2$ は**零点エネルギー**と呼ばれる量で、古典力学では基底状態のエネルギーが 0 になる場合でも、量子力学では有限になる(場合がある)ことを示している。

ここで古典力学ではなく量子力学を用いている理由は何だろう。実は、現在分かっている限りでは量子力学が自然界を正しく記述していて、古典力学は量子力学の近似なのである。古典力学がよい近似となる条件は、問題にしているエネルギー E の大きさよりも、量子状態間のエネルギー間隔 ΔE がはるかに小さいことである。調和振動子の場合は $\Delta E = \hbar\omega$ なので、 $E \gg \hbar\omega$ ならば古典力学を用いても悪くはないことになる。このような場合は第 4 章で扱う。そのような条件が満たされている場合でも、やはり量子力学は正しいのであるから、問題を量子力学的に取り扱うことが困難でなければ、量子力学を用いるのが良いに決まっている。

さて、固体中の原子の振動の様子が N 個の振動子の集合と見なせる場合、固体全体の量子状態は N 個の振動子それぞれの量子状態 $(n_1, n_2, n_3, \dots, n_N)$ を全て指定することで与えられる。

このとき、系全体のエネルギーは各振動子のエネルギーの和となるから、ゼロ点エネルギーを無視しておくと、

$$\begin{aligned}
E_{(n_1, n_2, n_3, \dots, n_N)} &= n_1 \hbar \omega + n_2 \hbar \omega + n_3 \hbar \omega + \dots + n_N \hbar \omega \\
&= (n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_N) \hbar \omega \\
&= M \hbar \omega
\end{aligned}$$

となる。(ゼロ点エネルギーを無視したくなければ、このエネルギーに $N\hbar\omega/2$ を加えればよい。)ここで M 、すなわちエネルギー E は等しいが、異なる $(n_1, n_2, n_3, \dots, n_N)$ の状態の数を数える。たとえば $(n_1, n_2, n_3, \dots, n_N) = (3, 1, 7, \dots, 2)$ と $(n_1, n_2, n_3, \dots, n_N) = (1, 3, 7, \dots, 2)$ は、エネルギーは等しいが、異なる状態である。ただし…の部分と同じであると思っている。この状態数は M 個のりんごを N 人の子供に分配する方法の数と同じであるが、それを数えるには少々工夫が必要である。その方法は(教科書 図 1 - 7)

1. $M + N - 1$ 個の白玉を一列に並べる。
2. そのうちの $N - 1$ 個を選び黒玉と置き換える
3. 黒玉が境界で、一番目の黒玉が現れるまでの白玉を 1 の子供に、次に黒玉が来るまでの白玉を 2 の子供に渡すことにすれば、 M 個の白玉を N 人に分配したことになる。

つまり、球を $M + N - 1$ 個並べておいて、そのうちの $N - 1$ 個を黒くするのだが、その $N - 1$ 個をどう選ぶかということを考えればよいのである。このようにすると分配の方法の数は

$$W_N(M) = \binom{M+N-1}{N-1} = \frac{(M+N-1)!}{(N-1)!M!}$$

となる。ここで両辺の対数を取り、 $M, N \gg 1$ としてスターリングの公式を用いると

$$\begin{aligned}
\log W_N(M) &\cong (N+M-1) [\log(N+M-1)-1] - (N-1) [\log(N-1)-1] - M [\log M - 1] \\
&\cong (N+M) [\log(N+M)-1] - N [\log N - 1] - M [\log M - 1] \\
&= N \left[\left(1 + \frac{M}{N}\right) \log(N+M) - \log N - \frac{M}{N} \log M \right] \\
&= N \left[\left(1 + \frac{M}{N}\right) \log(N+M) - \left(1 + \frac{M}{N}\right) \log N + \left(1 + \frac{M}{N}\right) \log N - \log N - \frac{M}{N} \log M \right] \\
&= N \left[\left(1 + \frac{M}{N}\right) \log \left(\frac{N+M}{N}\right) + \frac{M}{N} \log \frac{N}{M} \right] \\
&= N \left[\left(1 + \frac{M}{N}\right) \log \left(\frac{N+M}{N}\right) - \frac{M}{N} \log \frac{M}{N} \right]
\end{aligned}$$

を得る。(ここでまた、あまり自然とは言えない変形を行った。)これを指数関数の肩に乗せて $W_N(M) \sim e^N$ を得る。ここで、上式の右辺の対数関数が関係する項は、1 のオーダーなので無視した。これより、エネルギー $M\hbar\omega$ を有する量子状態の種類は、莫大な数になること

がわかる。 $N \gg 1$ がとても大きい上に、その指数関数であるから、途方もなく大きいのである。

ここまでは振動子は独立であると考えたが、実際には弱い相互作用によってエネルギーのやりとりがあることを考えなくてはならない。そうでないと量子状態がいつまでも変化せず、状態の数を数えることが無意味になってしまう。相互作用は、各振動子の量子状態を変えないくらい弱い、長時間で見れば振動子間のエネルギーのやりとりが可能である程度には強いと仮定しているのである。

固体の接触

二つの固体 A と B が接触しエネルギーをやりとりする場合を考える。この A と B からなる系が周囲から孤立していて、外部と粒子やエネルギーのやりとりがない場合には、トータルのエネルギー E は保存され、一定である。(熱力学の第 1 法則、エネルギー保存則) A と B のエネルギーをそれぞれ E_A 、 E_B とすると $E = E_A + E_B$ と書ける。

前項と同様に A と B とがそれぞれ N_A 個、 N_B 個の調和振動子から成ると考えよう。トータルのエネルギー(全エネルギー)は $E = M\hbar\omega$ と書くことができ、 $N = N_A + N_B$ とすると、この系は $W_N(M)$ 個の状態を移り変わる。

等確率の原理：統計力学の基本

ここで、たいへん大胆だが「エネルギーと粒子数が一定のマクロな孤立系では、実現可能な各量子状態は等しい確率で実現する」という仮定を適用する。これは等確率の原理または等重率の原理と呼ばれるもので、統計力学の基礎となるたいへん重要な仮定である。(超超重要!!)これから学ぶことは、すべてこの仮定を基礎として導かれる！

エネルギー配分の確率

A と B へのエネルギー配分について考えてみよう。等確率の原理に基づくと、A と B への特定のエネルギー配分が実現する確率は、その配分を満足する量子状態の数に比例することになる。どの量子状態も等しい確率で実現すると仮定したからである。 $E_A = M_A\hbar\omega$ 、 $E_B = M_B\hbar\omega$ 、ただし $M = M_A + M_B$ という特定のエネルギー配分を考えると、これらの量子状態の数はそれぞれ $W_{N_A}(M_A)$ 、 $W_{N_B}(M_B)$ であるから、実現確率は

$$P(E_A, E_B) = \frac{W(E_A, E_B)}{W_N(M)},$$
$$W(E_A, E_B) = W_{N_A}(M_A) W_{N_B}(M_B)$$

となる。なぜなら、系全体の量子状態は、A と B の両方の量子状態を決めることで初めて定まるので、たとえば A の量子状態をエネルギーが $E_A = M_A\hbar\omega$ である特定の一種類に決めて

も、B の取り得る状態は $W_{N_B}(M_B)$ 種類あり、A の量子状態として別の一種類を選んだとしても、B の取り得る状態はやはり $W_{N_B}(M_B)$ 種類あるのである。A の取り得る状態は $W_{N_A}(M_A)$ 種類あるのだから、結局取り得る状態の数は $W_{N_A}(M_A)W_{N_B}(M_B)$ となる。

P の式で分母は変化しないので、分子の変化だけに注目しよう。その対数を

$$\Sigma(E_A, E_B) = \log W(E_A, E_B)$$

とし、これにスターリングの公式を適用して $E = E_A + E_B$ を考慮すると、

$$\begin{aligned} \Sigma(E_A, E_B) = & N_A \left[\left(1 + \frac{E_A}{N_A \hbar \omega} \right) \log \left(1 + \frac{E_A}{N_A \hbar \omega} \right) - \frac{E_A}{N_A \hbar \omega} \log \left(\frac{E_A}{N_A \hbar \omega} \right) \right] \\ & + N_B \left[\left(1 + \frac{E - E_A}{N_B \hbar \omega} \right) \log \left(1 + \frac{E - E_A}{N_B \hbar \omega} \right) - \frac{E - E_A}{N_B \hbar \omega} \log \left(\frac{E - E_A}{N_B \hbar \omega} \right) \right] \end{aligned}$$

となる。極値を求めるために、今の問題では離散的であるはずのエネルギーを連続変数とみなすことにしよう。これはエネルギー間隔 $\hbar\omega$ が、いま考えている問題のエネルギーの大きさである E よりもはるかに小さい、すなわち $\hbar\omega \ll E$ である場合には、良い近似である。(このような取り扱いは、今後もしばしば出てくると思う。)

$$\frac{d}{dx} \log x = \frac{1}{x}$$

を用いて E_A に関する 1 階微分を求め、これを 0 とおく (極値だから) と

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\hbar \omega} \left[\log \left(1 + \frac{E_A}{N_A \hbar \omega} \right) - \log \left(\frac{E_A}{N_A \hbar \omega} \right) \right] - \left[\log \left(1 + \frac{E - E_A}{N_B \hbar \omega} \right) - \log \left(\frac{E - E_A}{N_B \hbar \omega} \right) \right] \\ & = \frac{1}{\hbar \omega} \left[\log \left(1 + \frac{E_A}{N_A \hbar \omega} \right) - \log \left(\frac{E_A}{N_A \hbar \omega} \right) \right] - \left[\log \left(1 + \frac{E_B}{N_B \hbar \omega} \right) - \log \left(\frac{E_B}{N_B \hbar \omega} \right) \right] \\ & = 0 \end{aligned}$$

を得る。これより Σ は

$$\frac{E_A}{N_A} = \frac{E_B}{N_B} = \frac{E}{N}$$

で極値をとることがわかる。さらにもう一度 E_A で微分して 2 階微分を求め、上記の関係をを用いると、

$$\begin{aligned}
\frac{d^2\Sigma(E_A, E-E_A)}{dE_A^2} &= \frac{1}{\hbar\omega} \left[\frac{1}{N_A \hbar\omega + E_A} - \frac{1}{E_A} + \frac{1}{N_B \hbar\omega + E - E_A} - \frac{1}{E - E_A} \right] \\
&= \frac{1}{\hbar\omega} \left[\frac{1}{N_A \hbar\omega + E_A} - \frac{1}{E_A} + \frac{1}{N_B \hbar\omega + E_B} - \frac{1}{E_B} \right] \\
&= -\frac{1}{\hbar\omega} \left[\frac{N_A \hbar\omega}{E_A (N_A \hbar\omega + E_A)} + \frac{N_B \hbar\omega}{E_B (N_B \hbar\omega + E_B)} \right] \\
&= -\frac{N}{E(N\hbar\omega + E)} \left(\frac{N}{N_A} + \frac{N}{N_B} \right) \\
&< 0
\end{aligned}$$

となり、これは常に負であるから、

$$\frac{E_A}{N_A} = \frac{E_B}{N_B} = \frac{E}{N}$$

で Σ は最大となっていることがわかる。すなわち**確率が最大になるのは、各調和振動子当たりの平均のエネルギーが等しいとき**であることがわかった。

ここで Σ をテーラー展開すると

$$\begin{aligned}
\Sigma(E_A) &= \Sigma(E_A = EN_A/N) + \left. \frac{d\Sigma(E_A)}{dE_A} \right|_{E_A=EN_A/N} \Delta E + \frac{1}{2!} \left. \frac{d^2\Sigma(E_A)}{dE_A^2} \right|_{E_A=EN_A/N} (\Delta E)^2 + \dots \\
&\cong N \left[\left(1 + \frac{E}{N\hbar\omega} \right) \log \left(1 + \frac{E}{N\hbar\omega} \right) - \frac{E}{N\hbar\omega} \log \left(\frac{E}{N\hbar\omega} \right) \right] \\
&\quad - \frac{N}{2E(N\hbar\omega + E)} \left(\frac{N}{N_A} + \frac{N}{N_B} \right) (\Delta E)^2
\end{aligned}$$

と書ける。この式を指数関数の肩に乗せると、最大値の周辺では

$$P(E_A) \propto \exp \left[-\frac{N}{2E(N\hbar\omega + E)} \left(\frac{N}{N_A} + \frac{N}{N_B} \right) (\Delta E)^2 \right]$$

のように確率が変化することがわかる。 $(\Delta E)^2$ の係数のオーダーは N/E^2 となるから

$$\frac{N}{E^2} (\Delta E)^2 \sim 1$$

すなわち

$$\Delta E \sim \frac{E}{\sqrt{N}}$$

程度のところで変化が見え始めることを考えると、**ゆらぎの大きさは $1/\sqrt{N}$ 程度の大変小さなものである**ことがわかる。

以上のことから、熱平衡状態はエネルギー配分が $E_A/N_A = E_B/N_B = E/N$ として存在し、**多数の粒子からなる系が一旦熱平衡に達すると、そこ**

から大きく外れることが事実上ありえないことがわかる。

1-3 エントロピー

エントロピーの定義

ある孤立系のエネルギーが E である時に、実現可能な量子状態の数が $W(E)$ で与えられるとする。このとき、**エントロピー**を

$$S(E) = k_B \log W(E) \quad (\text{超重要})$$

と定義する。この定義は**ボルツマンの原理**と呼ばれる。係数 $k_B = 1.380658 \times 10^{-23}$ [J/K] は**ボルツマン定数**である。

(熱力学でのエントロピーの定義は

$$\Delta S = \int_A^B \frac{dQ}{T},$$
$$dS = \frac{dQ}{T}$$

であった。)

エントロピーと絶対温度

統計力学における絶対温度は、エントロピーを使って定義されるが、このことを前節と同様の例を基にして考え説明しよう。

前節では2つの物体 A と B が同等の調和振動子で構成されていると考えたが、本節ではこの制限をはずし、互いに異なる物質からなると考える。それぞれがエネルギー E_A 、 E_B を持つときの量子状態の数が、一般に $W_A(E_A)$ 、 $W_B(E_B)$ であるとする、これら2つの物体を合わせた全系の状態数は、前節と同様に

$$W(E_A, E_B) = W_A(E_A) W_B(E_B)$$

で、全系がエネルギー E を持つ量子状態の数は

$$W(E) = \sum_{E=E_A+E_B} W(E_A, E_B)$$

である。等確率の原理より、特定のエネルギー配分 (E_A, E_B) が実現する確率は、含まれる量子状態の数に比例し

$$P(E_A, E_B) = \frac{W(E_A, E_B)}{W(E)}$$

となる。ここまでは前節の話と同じである。

さて、ここから先は、エントロピーを使って考えていこう。ボルツマンの原理に従うと特定の E_A 、 E_B の場合のエントロピーは

$$\begin{aligned} S(E_A, E_B) &= k_B \log W(E_A, E_B) \\ &= S_A(E_A) + S_B(E_B), \\ S_A(E_A) &= k_B \log W_A(E_A), \\ S_B(E_B) &= k_B \log W_B(E_B) \end{aligned}$$

となる。 E = 一定の条件下で W の最大を求めることと、 S の最大を求めることは同値であるから、 W が最大値を取る条件は、 S を使って

$$\begin{aligned} \frac{dS(E_A, E_B)}{dE_A} &= \frac{dS_A(E_A)}{dE_A} - \frac{dS_B(E_B)}{dE_B} = 0, \\ \frac{d^2S(E_A, E_B)}{dE_A^2} &= \frac{d^2S_A(E_A)}{dE_A^2} + \frac{d^2S_B(E_B)}{dE_B^2} < 0 \end{aligned}$$

で与えられ、前節で見たように、系はこのとき熱平衡状態にある。第1式から

$$\frac{dS_A(E_A)}{dE_A} = \frac{dS_B(E_B)}{dE_B}$$

である。また一般に、 $d^2S/dE^2 < 0$ であれば第2式が満たされるが、これは dS/dE がエネルギーの上昇に伴って減少することを示している。熱平衡でない場合、

$$\begin{aligned} \text{(a)} \quad & \frac{dS_A(E_A)}{dE_A} > \frac{dS_B(E_B)}{dE_B}, \\ \text{(b)} \quad & \frac{dS_A(E_A)}{dE_A} < \frac{dS_B(E_B)}{dE_B} \end{aligned}$$

のいずれかが成り立つが、上記の dS/dE の変化を考えると(a)では E_A が熱平衡の場合より小さく、(b)では大きいことがわかる。従って熱平衡に近づくためには、(a)の場合は E_A が増加し(b)では減少する。これはエネルギーが(a)では A から B へ、(b)では B から A へ移動することである。これは日常経験する温度の高い物体から低い物体への熱伝導であり、 dS/dE が小さい物体から大きい物体へエネルギーが移動していることを示している。このことから dS/dE が大きいものほど温度 T が低いことがわかる。そこでこれを使って温度を

$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{dE} \quad \text{（超重要）}$$

と定義することにしよう。この式で定義される温度 T を**絶対温度**という。

（熱力学的絶対温度は、可逆機関で高温熱源から受け取る熱量を Q_2 、低温熱源に与える熱量を Q_1 として

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{Q_1}{Q_2}$$

と定義されていた。)

エントロピー増大の法則

いま見てきたように、等確率の原理を認めれば、系が熱平衡でない状態から熱平衡の状態に変化するとエントロピーは増加して最大の状態となることになる。この変化は「統計的に不可逆」な過程である。これを**熱力学第2法則**または**エントロピー増大の法則**という。

「統計的に不可逆」と表現したのは、この法則が100.0000000...%成り立つ法則ではないからである。たとえば、 $E_A = E$ 、 $E_B = 0$ となる可能性は完全に0ではなく、この場合のエントロピーは最大ではない。しかし、このように熱平衡から大幅にはずれることが起こる確率は大変小さく、一般的な大きさの物体では、少なくとも太陽系が出来てから一度も起こっていないと言って良い。

エントロピー増大則は、たいへん豊かな物理的内容を含んでいると同時に、正しく理解することが難しい法則であると言われており、これを中心テーマにした本が数多く出版されている。深く立ち入る時間的余裕がないので、参考書をいくつか挙げておく。

杉本大一郎 「いまさらエントロピー？」 丸善

ゴールドスタイン 「冷蔵庫と宇宙」 東京電気大学出版局

アトキンス 「エントロピーと秩序」 日経サイエンス

不確定性原理

ここでボルツマンの原理をもう少し詳しく考えてみよう。前節で調和振動子のエネルギーは離散的(とびとび)で、 $\hbar\omega$ を単位として変化することを述べた。これを認めれば全エネルギー E も離散的で、特定の E ($\hbar\omega$ の整数倍)では量子状態が縮退(異なる量子状態のエネルギーが一致していること)をしていて状態数は大きな値をとるが、そこからわずかにずれたエネルギー値に対しては0となるはずである。また物体中の量子状態間の相互作用を考えると量子状態間の縮退が解けるが、完全に解けたとしても取りうるエネルギーはやはり離散的である。この場合にはエネルギーを決めると、取り得る状態が1つだけになってしまい、等確率の原理が成り立たなくなってしまう。

この不都合は、量子力学の**不確定性原理**によって解消される。不確定性原理によれば系が一つの量子状態に止まる時間 Δt が短ければ短いほど、その状態のエネルギー E がはっきりとは決まらなくなり

$$\Delta t \Delta E \sim \hbar$$

で決まる ΔE の程度に揺らぐのである。いま対象としている系の量子状態はめまぐるしく変化していると考えているから ΔE は有限であり、 $W(E)$ はエネルギーが E の周囲の ΔE の範

囲にあるものの状態数を表していて、状態密度 $\Omega(E)$ を用いて

$$W(E) = \Omega(E) \Delta E$$

で表すべきであると考えることができる。またこの ΔE を変化させても、状態数の対数で定義されているエントロピーの変化は微少であるから、その影響は無視することができる。

ミクロカノニカル分布

いままで考えてきた、粒子数とエネルギーが一定である孤立系の各量子状態が実現する確率の分布を、**ミクロカノニカル分布**または**小さな正準分布**、**小正準分布**と言う。その分布は、等確率の原理そのものであり、**エネルギーが微小なゆらぎ ΔE の範囲内にある量子状態はすべて等確率で実現する**というものである。エネルギー以外の物理量は量子状態によって異なる値をとるが、さまざまな物理量の**マクロな値はこれらの分布に従った平均値**として求めることができる。

状態量：示量的と示強的

状態量：エネルギー・エントロピー・温度など、系のマクロな状態によって定まる物理量

示量的な量：物質の量に比例（エネルギー、エントロピーなど）

示強的な量：物質の量によらない（温度など）

エルゴード仮説

等確率の原理は、力学の法則に従って運動する多数の粒子からなる系を考え、全エネルギー一定の条件の下で時間発展させたとき、系は全ての可能な状態を通過し、各状態に止まる時間は均一であるという仮定（**エルゴード仮説**）を基礎としている。この仮説は本来力学あるいは量子力学の法則から証明されなくてはならないが、これはまだ完全になされているわけではない。ここではこれを正しいと認めることとして論理を展開し、そこから導かれる結果が実験と矛盾しなければこの仮説が実験的に証明されたと考える立場を取ることにする。

おまけ：対数の公式

$$\log e^x = x,$$

$$\log x^y = y \log x,$$

$$\log xy = \log x + \log y$$

$$\log \frac{1}{x} = -\log x,$$

$$\log \frac{x}{y} = \log x - \log y$$

$$e^{\log x} = x$$

第 1 章のまとめ

■ キーワード

マクロな系

多数（たとえばアボガドロ数）のミクロな粒子（原子や分子）で構成される体系

スターリングの公式

粗視化

ゆらぎ

等確率の原理、エルゴード仮説

絶対温度

熱力学の第 0 法則（熱平衡状態の存在）

熱力学の第 1 法則（エネルギー保存則）

熱力学の第 2 法則（エントロピー増大則）

調和振動子

零点エネルギー

プランク定数

量子数

エントロピー、ボルツマンの原理

不可逆性、時間反転対称性

ミクロカノニカル分布（小正準分布）

不確定性原理

示量的な量・示強的な量

■ 式の導出

気体分子の分布確率の導出

調和振動子系の状態数・エントロピーの導出

ゆらぎの評価