

2004 年 6 月

担当 固体量子工学講座

土家 琢磨

第 3 章 カノニカル分布と自由エネルギー

前章ではエネルギーと粒子数が一定である孤立系の平衡状態について調べ、**孤立系の熱平衡状態ではエントロピーが最大**になっていることを学んだ。しかし実際には実験の対象となる系は外部と相互作用しているのが普通である。このような系ではエネルギーを一定にすることは不可能で、温度を一定にして系の性質を調べるのが一般的である。

本章では、前章のミクロカノニカル分布 (= 等確率の原理) を基礎として、**温度一定の条件下**における系の熱的性質を調べてみよう。

3-1 カノニカル分布：温度一定の系

対象とする系 A をミクロな系とし、外部との**熱エネルギーのやりとりを許す**ことにしよう。熱エネルギーのやりとりを許すと言っても、ここでは平衡状態を考えているので、無制限に許すのではなく、温度が一定という条件を課すことにする。しかし、前章では孤立系のエネルギーが変化すると温度も変化するという結果を得ている。エネルギーが一定ではないのに、温度が一定という条件を課することなど出来るのだろうか？ また前章までで得た知識は孤立系に対するもので、エネルギーが変化してしまう系に適用することは出来ないのではないだろうか？ この困難を解決することは容易でないように思えるが、一体どうしたらよいのだろうか。

我々が知っているのは孤立系に関することだけであるから、何とかこれを利用して系 A の状態に関して、意味のある結果を導かなければならない。今、ミクロな系 A は外部とエネルギーのやりとりをするから、このことを考えるために系 A はこれと比べて**十分に大きな外部の系 B** と熱的に接触しているものとしよう。ここで、A と B とを合わせた全系はエネルギー一定の孤立系であるとしたらどうだろう。そうすれば全系に対しては、孤立系の知識が使えるはずである。(教科書の図 3-1)

さて、系 A と B のエネルギーをそれぞれ E_A 、 E_B とすると、全系のエネルギー E_T は、

$$E_T = E_A + E_B$$

である。全系は孤立系であると仮定したので E_T は一定であるから、系全体が取り得る各量子状態の分布確率はミクロカノニカル分布で表すことが出来る。これを利用して系 A がある量子状態 n (エネルギー E_n) にある確率を求めることが出来るだろうか？

系 B の量子状態を m とすると、系 A を合わせた系全体の量子状態 (n, m) は n と m の両方を決めることで指定できる。これに等確率の原理 (ミクロカノニカル分布) を適用すると全ての量子状態 (n, m) は同じ確率で出現しなければならない。いま、系 A は量子状態 n にあるから、系 B はエネルギー $E_T - E_n$ のエネルギーを有する量子状態のいずれかにあるはずである。

ここでミクロな系 A の状態のみが指定され、系 B の状態は指定されていないから、系 B の状態はエネルギーが E_B である量子状態のどれをとっていても構わない。その数を $W_B(E_B)$ とすると、系 A が量子状態 n にある確率は

$$P_n \propto W_B(E_T - E_n)$$

のように、そのエネルギーの関数として表されるはずである。この式の右辺は系 B の状態数であるが、実は全系の取り得る量子状態のうち系 A が量子状態 n である状態の数であることに注意が必要である。

この式を系 B のエントロピー S_B で表してみよう。 $S_B = k_B \log W_B$ をもちいると

$$W_B(E_B) = \exp\left(\frac{S_B(E_B)}{k_B}\right)$$

であるから、

$$P_n \propto \exp\left[\frac{S_B(E_T - E_n)}{k_B}\right]$$

となる。ここで系 A はミクロな系であると仮定しているので、系 A のエネルギーが $E_n \ll 1$ であるとする $S_B(E_T - E_n)$ を E_n で展開出来て、

$$\begin{aligned} S_B(E_T - E_n) &\cong S_B(E_T) + \left(\frac{dS_B}{dE}\right)_{E=E_T} (-E_n) \\ &= S_B(E_T) - \frac{E_n}{T} \end{aligned}$$

となる。ここで $dS/dE = 1/T$ を用いた。従って

$$P_n \propto \exp\left[\frac{S_B(E_T)}{k_B} - \frac{E_n}{k_B T}\right]$$

となるが、この式の n に依存する部分だけを残して

$$P_n \propto \exp\left[-\frac{E_n}{k_B T}\right]$$

を得る。これを確率の合計が 1 となるように規格化すると

$$\begin{aligned} P_n &= \frac{1}{Z} \exp\left[-\frac{E_n}{k_B T}\right], \\ Z &= \sum_n \exp\left[-\frac{E_n}{k_B T}\right] \end{aligned} \quad \text{（超超重要）}$$

となる。この分布を**カノニカル分布**または**正準分布**、規格化定数 Z を**分配関数**または**状態和**という。分配関数は単なる規格化定数ではなく、これを用いて様々な物理量をもとめることが出来る大切な量である。

カノニカル分布は温度一定の系で実現される分布で、その温度は外部すなわち系 B の温度で決定される。系 A のエネルギーが揺らぐことは許されているが、このエネルギーの変化によって、系 B の温度が揺らいでは困る。そのため系 B はその温度が系 A のエネルギーの揺らぎに影響されない、非常に大きな系であることが必要である。このような系を**熱浴**(heat bath,

または reservoir)という。

マクロな系のカノニカル分布

前項では、系 A をミクロな系と考えてカノニカル分布を導いた。このカノニカル分布はマクロな系でも成り立つのだろうか？

今度は系 A がマクロな系であるとしよう。それをミクロな部分系 a,b,c,d,...に分けることを考え、それぞれの部分系の量子状態 i,j,k,l...で表す。このとき系 A の状態は各部分系の量子状態の組み合わせ(i,j,k,l...)で指定できる。ミクロな部分系の中の相互作用は弱く、部分系の中の相互作用エネルギーは無視できると仮定すると、マクロな系 A のエネルギーはミクロな部分系のエネルギーの和として

$$E_{(i,j,k,l,\dots)} = E_i^{(a)} + E_j^{(b)} + E_k^{(c)} + E_l^{(d)} + \dots$$

と書くことができる。また、マクロな系 A の特定の量子状態が実現する確率は、各部分系の確率の積で書けるから、

$$\begin{aligned} P_{(i,j,k,l,\dots)} &= \frac{1}{Z_a Z_b Z_c Z_d \dots} \exp \left[-\frac{E_i^{(a)}}{k_B T} - \frac{E_j^{(b)}}{k_B T} - \frac{E_k^{(c)}}{k_B T} - \frac{E_l^{(d)}}{k_B T} - \dots \right] \\ &= \frac{1}{Z} \exp \left(-\frac{E_{(i,j,k,l,\dots)}}{k_B T} \right), \\ Z &= Z_a Z_b Z_c Z_d \dots \\ &= \sum_i \exp \left[-\frac{E_i^{(a)}}{k_B T} \right] \sum_j \exp \left[-\frac{E_j^{(b)}}{k_B T} \right] \sum_k \exp \left[-\frac{E_k^{(c)}}{k_B T} \right] \sum_l \exp \left[-\frac{E_l^{(d)}}{k_B T} \right] \dots \\ &= \sum_{(i,j,k,l,\dots)} \exp \left(-\frac{E_{(i,j,k,l,\dots)}}{k_B T} \right) \end{aligned}$$

となる。結局マクロな系の分布も、前項のカノニカル分布で表すことが出来ることが分かった。また**弱く結合した部分系から成るマクロな系の分配関数は、部分系の分配関数の積で書ける。**

エネルギーの平均値

確率分布 P_n がカノニカル分布で与えられたので、これを用いてエネルギーの平均値は

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \sum_n E_n P_n \\ &= \frac{1}{Z} \sum_n E_n e^{-E_n/k_B T} \end{aligned}$$

となる。ここで $\beta = 1/k_B T$ とおくと

$$\frac{d}{d\beta} e^{-\beta E_n} = -E_n e^{-\beta E_n}$$

であるから、

$$\begin{aligned}
\bar{E} &= -\frac{1}{Z} \sum_n \frac{d}{d\beta} e^{-\beta E_n} \\
&= -\frac{1}{Z} \frac{d}{d\beta} \sum_n e^{-\beta E_n} \\
&= -\frac{1}{Z} \frac{dZ}{d\beta} \quad \text{（重要）} \\
&= -\frac{d}{d\beta} \log Z
\end{aligned}$$

であることがわかる。温度に書き直すと

$$\begin{aligned}
\bar{E} &= -\frac{d}{d\beta} \log Z \\
&= -\frac{dT}{d\beta} \frac{d}{dT} \log Z \\
&= -\frac{1}{d\beta/dT} \frac{d}{dT} \log Z \quad \text{（重要）} \\
&= k_B T^2 \frac{d}{dT} \log Z
\end{aligned}$$

となる。このように平均エネルギーは分配関数から簡単に求めることが出来る。

3-2 エネルギーのゆらぎ

前節で考えたとおり、カノニカル分布では考えている系のエネルギーは一定である必要がなく、ゆらいでいる。本節ではこのエネルギーのゆらぎについて調べてみよう。

熱浴に接した系のエネルギー分布

対象とする系(前節の系 A)がエネルギー E の、ある一つの量子状態にある確率は、前節で求めたように $\exp(-E/k_B T)$ で与えられる。エネルギーが E の量子状態が $W(E)$ 種類あるとすると、系がエネルギー E の量子状態のいずれかにある確率は

$$P(E) = \frac{1}{Z} W(E) e^{-E/k_B T}$$

で与えられるが、これをさらに変形すると

$$\begin{aligned}
P(E) &= \frac{1}{Z} \exp \left[\log W(E) - \frac{E}{k_B T} \right] \\
&= \frac{1}{Z} \exp \left\{ -\frac{E}{k_B T} [E - k_B T \log W(E)] \right\} \\
&= \frac{1}{Z} \exp \left\{ -\frac{E}{k_B T} [E - TS(E)] \right\}
\end{aligned}$$

となる。 $P(E)$ の最大値は、 $E - TS(E)$ が最小となるところで得られるから

$$\frac{d}{dE} [E - TS(E)] = 0$$

より

$$1 - T \frac{dS(E)}{dE} = 0.$$

これを变形して、

$$\frac{dS(E)}{dE} = \frac{1}{T}$$

を得る。この式は、前節で得た絶対温度とエントロピーの関係式と同じである。

ゆらぎの大きさを調べるために、最大確率を与えるエネルギーを E_0 、そこからのエネルギーのずれを ε とすると、 $E - TS(E)$ は ε の 2 次までで

$$\begin{aligned} E - TS(E) &\cong E_0 + \varepsilon - T \left[S(E_0) + \left(\frac{dS}{dE} \right)_{E=E_0} \varepsilon + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2S}{dE^2} \right)_{E=E_0} \varepsilon^2 \right] \\ &= E_0 - TS(E_0) - \frac{T}{2} \left(\frac{d^2S}{dE^2} \right)_{E=E_0} \varepsilon^2 \end{aligned}$$

のように展開できる。この式の d^2S/dE^2 をさらに変形すると、比熱 C を使って

$$\begin{aligned} \left(\frac{d^2S}{dE^2} \right)_{E=E_0} &= \left(\frac{d}{dE} \frac{dS}{dE} \right)_{E=E_0} \\ &= \left(\frac{d}{dE} \frac{1}{T(E)} \right)_{E=E_0} \\ &= -\frac{1}{T^2} \left(\frac{dT}{dE} \right)_{E=E_0}^{-1} \\ &= -\frac{1}{T^2 C} \end{aligned}$$

と書ける。これを用いて

$$E - TS(E) \cong E_0 - TS(E_0) + \frac{\varepsilon^2}{2TC}$$

となる。これを確率 $P(E)$ の式に代入して

$$\begin{aligned} P(E) &\cong \frac{1}{Z} \exp \left\{ -\frac{1}{k_B T} \left[E_0 - TS(E_0) + \frac{\varepsilon^2}{2TC} \right] \right\} \\ &= P(E_0) \exp \left(-\frac{\varepsilon^2}{2k_B T^2 C} \right) \end{aligned}$$

を得る。この式から ε^2 の平均を求めると、

$$\begin{aligned}
\langle \varepsilon^2 \rangle &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon^2 P(E_0) \exp(-\varepsilon^2/2k_B T^2 C) d\varepsilon}{\int_{-\infty}^{\infty} P(E_0) \exp(-\varepsilon^2/2k_B T^2 C) d\varepsilon} \\
&= \frac{\left(\sqrt{(2k_B T^2 C)^3 \pi/2} \right)}{\sqrt{2k_B T^2 C \pi}} \\
&= k_B T^2 C
\end{aligned}$$

となる。エネルギー E に対するゆらぎの割合は、 $\sqrt{\langle \varepsilon^2 \rangle}/E$ で与えられるが、 $k_B T^2 C$ のうちの $k_B T$ のオーダーは、エネルギー等分配則からもわかるように一粒子あたりのエネルギーのオーダー $O(E/N)$ であり、また $C = dE/dT$ はエネルギー E の T に対する微分係数であるから、これに T を掛けた量 CT のオーダーは $O(E)$ である。従って

$$O\left(\frac{\sqrt{\langle \varepsilon^2 \rangle}}{E}\right) = O\left(\frac{E/\sqrt{N}}{E}\right) = O\left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right) \ll 1$$

となる。これより**温度一定のマクロな系におけるエネルギーのゆらぎの割合はたいへん小さいことがわかる。**

これからわかるように、マクロな系ではカノニカル分布であってもエネルギーのゆらぎは無視できるほど小さい。このためエネルギーが一定の**ミクロカノニカル分布に従う系を考える場合でも、ゆらぎを問題にしない平衡状態の平均値の問題に対しては、カノニカル分布をとっているとして取り扱うことができる。**温度は $dS(E)/dE = 1/T$ を用いて決めればよい。一般にはミクロカノニカル分布を用いるよりもカノニカル分布を用いた方が扱いやすく、**ミクロカノニカル分布の問題であってもカノニカル分布を用いて解くことが多い。**

3-3 自由エネルギー

自由エネルギーは、孤立系でのエントロピーと同様の役割をするたいへん重要な状態量である。

分配関数と自由エネルギー

熱力学で温度 T と圧力 V を独立変数とした場合には、**ヘルムホルツの自由エネルギー F (あるいは単に自由エネルギー)**

$$F = U - TS$$

を使うのが便利であった。系の自由エネルギーがわかると、内部エネルギー U はギブス・ヘルムホルツの式によって

$$U = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) \right]_V$$

で与えられる。この式と前節で求めた

$$\bar{E} = k_B T^2 \frac{d}{dT} \log Z$$

とは等しいから、これらを比較して

$$F = -k_B T \log Z \quad (\text{超超重要})$$

を得る。分配関数がわかれば、それからヘルムホルツの自由エネルギーが容易に得られるのである。

自由エネルギーと温度、圧力

分配関数・自由エネルギーがわかれば、そこから様々な物理量を導出することが出来る。エネルギーの平均値は、先ほど使ったギブス・ヘルムホルツの式で

$$\bar{E} = -T^2 \frac{d}{dT} \left(\frac{F}{T} \right) \quad (\text{重要})$$

と与えられ。エントロピーは $F = E - TS$ より

$$\begin{aligned} S &= \frac{E - F}{T} \\ &= \frac{-T^2 \frac{d}{dT} \left(\frac{F}{T} \right) - F}{T} \\ &= \frac{-T^2 \left[\frac{T(dF/dT) - F}{T^2} \right] - F}{T} \\ &= -\frac{dF}{dT} \end{aligned} \quad (\text{重要})$$

となる。

体積変化

上の関係式では実は体積など温度以外のパラメータは一定であると仮定した。ここでは体積が変化する場合を考えてみよう。体積 V が変わると量子状態のエネルギー E_n が変化することを前章で見た。体積を断熱的に ΔV だけ変化させたとすると、エネルギーの変化分は $\Delta E_n = (dE_n/dV) \Delta V$ と書けるが、これは外部からこの系にした仕事によるものである。一般に

$$\Delta E = -p \Delta V$$

であるから、これらの式を比較して、量子状態 n にある系の圧力は

$$p_n = -\frac{dE_n}{dV}$$

であることがわかる。実際の系では量子状態は一定ではなく変化するから、観測される圧力は量子状態に関する平均値で与えられ、

$$\begin{aligned}
p &= \sum_n P(E_n) \left(-\frac{dE_n}{dV} \right) \\
&= \sum_n \frac{1}{Z} e^{-E_n/k_B T} \left(-\frac{dE_n}{dV} \right) \\
&= \frac{1}{Z} \sum_n k_B T \frac{d}{dV} e^{-E_n/k_B T} \\
&= \frac{k_B T}{Z} \frac{d}{dV} \sum_n e^{-E_n/k_B T} \\
&= \frac{k_B T}{Z} \frac{dZ}{dV} \\
&= k_B T \frac{d}{dV} \log Z
\end{aligned}$$

となる。これを自由エネルギーで書き直すと、

$$p = -\frac{dF}{dV}$$

が得られる。

以上のことから、自由エネルギーが $F = F(T, V)$ のように温度と体積の関数で表されると、エントロピーと圧力が

$$\begin{aligned}
S &= -\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \\
p &= -\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T
\end{aligned} \quad \textbf{(重要)}$$

と表されることがわかった。これより自由エネルギーの全微分式が

$$\begin{aligned}
dF &= \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV \\
&= -SdT - pdV
\end{aligned}$$

となることがわかる。またエネルギーは

$$\bar{E} = -T^2 \left[\frac{d}{dT} \left(\frac{F}{T} \right) \right]_V \quad \textbf{(重要)}$$

で与えられる。

弱く結合した部分系の集まりの自由エネルギー

系を部分系 $a, b, c, d, \dots$ に分けた場合の自由エネルギーを考える。この場合の分配関数が $Z = Z_a Z_b Z_c Z_d \dots$ と部分系の分配関数の積で書けることは 3-1 節で見た。従って自由エネルギーは

$$\begin{aligned}
F &= -k_B T \log Z = -k_B T \log(Z_a Z_b Z_c Z_d \dots) \\
&= F_a + F_b + F_c + F_d + \dots
\end{aligned} \quad \textbf{(超重要)}$$

となる。従って弱く結合した部分系から成る系の自由エネルギーは、部分系の自由エネルギーの和で書くことができる。

3-4 自由エネルギーの最小原理

前章のエネルギーが一定の孤立系では、熱平衡状態でエントロピーが最大の状態が実現されていることを学んだ。温度が一定の系の熱平衡では、どのような状態が実現されているのだろうか？

部分平衡の自由エネルギー

考えている系を特徴付ける何らかのパラメータを x とし、量子状態を x で分類することを考えよう。このときパラメータが $x = x_0$ となる確率は

$$P(x_0) = \sum_{n(x_n=x_0)} P_n$$

で与えられる。各量子状態 n の確率は

$$P_n = \frac{1}{Z} \exp \left[-\frac{E_n}{k_B T} \right]$$

で与えられるから、結局

$$\begin{aligned} P(x_0) &= \frac{1}{Z} \sum_{n(x_n=x_0)} \exp \left[-\frac{E_n}{k_B T} \right] \\ &= \frac{Z(x_0)}{Z}, \\ Z(x_0) &= \sum_{n(x_n=x_0)} \exp \left[-\frac{E_n}{k_B T} \right] \end{aligned}$$

となる。平衡状態は $P(x)$ が最大の状態である。ここでパラメータが x の場合の自由エネルギー

$$F(x) = -k_B T \log Z(x)$$

を導入すると、 $P(x)$ の最大は $Z(x)$ の最大、すなわち $F(x)$ の最小で与えられることがわかる。すなわち**温度一定の系の熱平衡状態は自由エネルギーが最小の状態である**。このことは**自由エネルギー最小の原理**と呼ばれ、ミクロカノニカル分布でのエントロピー最大に対応するものである。

自由エネルギー最小原理の表面吸着への摘要

自由エネルギーとその最小原理の応用例として、表面吸着の問題を考えてみよう。

体積 V の容器の中に、 N 個の分子からなる理想気体と、表面に M 個の吸着中心（気体分子が吸着する場所）を有する固体を入れる。各中心には分子は 2 つ以上つくことはなく、一つの分子の吸着によりエネルギーが ε だけ下がるとする。また固体の体積は無視できるとする。この場合にどの程度の分子が固体表面に吸着するのだろうか？

固体の表面に吸着した分子の個数を n とすると、分子が吸着した吸着中心の選び方は

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

である。従って分子吸着によるエントロピーは

$$\begin{aligned} S &= k_B \log W \\ &= k_B \{ \log M! - \log n! - \log [(M-n)!] \} \\ &= k_B \{ M(\log M - 1) - n(\log n - 1) - (M-n)[\log(M-n) - 1] \} \\ &= k_B \{ M \log M - n \log n - (M-n) \log(M-n) \} \end{aligned}$$

となる。また分子が吸着したことで起きるエネルギーの変化分は

$$E = -\varepsilon n$$

であるから、吸着分子の自由エネルギーは

$$\begin{aligned} F_{\text{abs}}(n, T) &= E - TS \\ &= -n\varepsilon - T k_B \{ M \log M - n \log n - (M-n) \log(M-n) \} \end{aligned}$$

となる。残りの $N-n$ 個の分子からなる理想気体のエントロピーは、2-3 節で求めたように

$$S = (N-n) k_B \left\{ \log \left[\frac{V}{N-n} \left(\frac{m k_B T}{2\pi\hbar} \right) \right] + \frac{5}{2} \right\},$$

エネルギーは $E = (3/2)(N-n)k_B T$ であるから、理想気体の自由エネルギーは

$$\begin{aligned} F_g &= \frac{3}{2}(N-n)k_B T - T(N-n)k_B \left\{ \log \left[\frac{V}{N-n} \left(\frac{m k_B T}{2\pi\hbar} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2} \right\} \\ &= -T(N-n)k_B \left\{ \log \left[\frac{V}{N-n} \left(\frac{m k_B T}{2\pi\hbar} \right)^{3/2} \right] + 1 \right\} \end{aligned}$$

である。これらの結果から系全体の自由エネルギーは

$$\begin{aligned} F &= F_{\text{abs}} + F_g \\ &= -n\varepsilon - k_B T \{ M \log M - n \log n - (M-n) \log(M-n) \} \\ &\quad - (N-n) k_B T \left\{ \log \left[\frac{V}{N-n} \left(\frac{m k_B T}{2\pi\hbar} \right)^{3/2} \right] + 1 \right\} \end{aligned}$$

となる。

熱平衡状態での分子数は、自由エネルギー最小の原理で与えられるから、 F を n で微分して

$$\begin{aligned}
\frac{dF}{dn} &= -\varepsilon - k_B T \left\{ -\log n - 1 + \log(M-n) - (M-n) \cdot \frac{-1}{M-n} \right\} \\
&\quad + k_B T \left\{ \log \left[\frac{V}{N-n} \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right] + 1 \right\} \\
&\quad - k_B T \\
&= -\varepsilon + k_B T [\log n - \log(M-n)] + k_B T \log \left[\frac{V}{N-n} \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right] \\
&= 0
\end{aligned}$$

より、

$$\begin{aligned}
\frac{\varepsilon}{k_B T} &= [\log n - \log(M-n)] + \log \left[\frac{V}{N-n} \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right] \\
&= \log \left[\frac{nV}{(M-n)(N-n)} \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right]
\end{aligned}$$

となる。この両辺の指数関数を取り、変形すると

$$\begin{aligned}
\exp \left(\frac{\varepsilon}{k_B T} \right) &= \frac{nV}{(M-n)(N-n)} \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \\
&= \frac{(n/M)(V/N)}{(1-n/M)(1-n/N)} \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}
\end{aligned}$$

となる。さらに変形して

$$\frac{(1-n/M)(1-n/N)n/M}{n/M} = \frac{V}{N} \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{\varepsilon}{k_B T} \right)$$

が得られる。 $n \leq M \ll N$ の場合には

$$\frac{(1-n/M)(1-n/N)}{n/M} \cong \frac{1-n/M}{n/M}$$

であるから、被覆率

$$\theta = \frac{n}{M} \cong \left[\frac{V}{N} \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{\varepsilon}{k_B T} \right) + 1 \right]^{-1}$$

が得られる。

この例では、エネルギーとエントロピーから自由エネルギーを求めている。問題によっては、分配関数から自由エネルギーを求める場合もある。

エネルギーとエントロピーの競合

温度一定の条件で自由エネルギーを減少させるには、エネルギーを小さくして、エントロピーを大きくすればよい。しかし絶対温度の定義式 $1/T = dS/dE$ より

$$dS = TdE$$

で $T \geq 0$ であり、エネルギーを小さくするとエントロピーも同時に小さくなってしまいうから、この要求を満たすことは出来ない。しかし、エントロピー S には温度 T がかかっているから、低温ではエントロピーは重要でなく、高温では重要になることがわかる。すなわち、**温度が低い時にはエネルギーの低い状態が比較的安定に、逆に温度が高い時はエントロピーが大きい状態が比較的安定**になるのである。

3-5 ギブスの自由エネルギー

空気中にある物体は**圧力一定**の条件に置かれていて、体積は一定ではない。このような場合に用いられるのが**ギブスの自由エネルギー**である。こ

温度・圧力が一定の系

圧力一定の系は 2-4 節で扱ったが、本節でも同様に質量 m の錘が乗った面積 A のピストンのついた容器を考え、錘の位置エネルギーを考慮に入れる。2-4 節との違いは、系が温度一定の熱浴と接していてエネルギーが一定でないことである。

容器内に入っているもの(たとえば気体など)の内部エネルギーは体積にも依存するから、これを $E_n(V)$ と書く。系全体のエネルギーはこれに錘の位置エネルギー $mgL = pAL = pV$ を加えた $E_n(V) + pV$ だから、系が体積 V かつ量子状態 n にある確率は、

$$P_n(V) \propto \exp \left\{ -\frac{1}{k_B T} [E_n(V) + pV] \right\}$$

となる。系の体積が V である確率を知りたいければ、 n で和をとって

$$P(V) = \sum_n P_n(V) \propto Z(V) \exp \left[-\frac{pV}{k_B T} \right],$$

$$Z(V) = \sum_n \exp \left[-\frac{E_n(V)}{k_B T} \right]$$

となる。ここで $Z(V)$ は系の体積が V の場合の分配関数である。これを使って体積 V の場合の自由エネルギーを

$$F(V) = -k_B T \log Z(V)$$

とすると、

$$P(V) \propto \exp \left\{ -\frac{1}{k_B T} [F(V) + pV] \right\}$$

を得る。

実現確率が最大の体積は、 $F(V) + pV$ の最小で与えられるから、

$$\frac{\partial}{\partial V} [F(V) + pV] = \frac{\partial F}{\partial V} + p = 0$$

より、

$$-\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = p$$

となる。

体積のゆらぎの大きさはどの程度になるであろうか。上の式で定まる実現確率最大の体積を V_0 とし、体積のゆらぎを v とすると $V = V_0 + v$ と書ける。 $F(V) + pV$ を v で展開し、上で求めた圧力 p の式を使うと、

$$\begin{aligned} F(V_0 + v) + p(V_0 + v) &\cong F(V_0) + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T v + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T v^2 + pV_0 + pv \\ &= F(V_0) + pV_0 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T v^2 \\ &= F(V_0) + pV_0 - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T v^2 \end{aligned}$$

となる。これより

$$\begin{aligned} P(V) &\propto P(V_0) \exp \left[\frac{1}{2k_B T} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T v^2 \right] \\ &\propto \exp \left[-\frac{v^2}{2k_B T \kappa_T V} \right] \end{aligned}$$

を得る。ここで

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

は**等温圧縮率**であり、温度を一定に保って圧力を増した時に体積が減少する割合を表している。

体積のゆらぎは、3-2 節でエネルギーのゆらぎを求めた時と同様の手続きを行って

$$\langle v^2 \rangle = k_B T \kappa_T V$$

となる。理想気体では $pV = Nk_B T$ より $\kappa_T = 1/p$ となるから、体積のゆらぎの割合は

$$\frac{\sqrt{\langle v^2 \rangle}}{V} = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

で与えられる。これは、**圧力一定の条件下でマクロな系の体積ゆらぎは非常に小さい**ことを示している。

ギブスの自由エネルギー

体積ゆらぎは小さいことがわかったので、マクロに見た場合の系の体積は

$$G = F(V) + pV \quad \text{（超超重要）}$$

の最小で与えられる。これを**ギブスの自由エネルギー**という。ここで温度 T と圧力 p が変化したとすると

$$\begin{aligned} dG &= dF + d(pV) \\ &= -SdT + Vdp. \end{aligned}$$

また

$$dG(T, p) = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp$$

であるから、これらの式を比較して

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

を得る。

温度と圧力が一定の条件下での熱平衡状態を求めるには、系を指定するパラメータ x が定まった値の場合のギブスの自由エネルギー $G(T, p; x)$ を導出し、これを最小にする x を探せばよい。

3-6 熱力学の諸関係

今までに出てきた事項のまとめ。「熱力学」の講義で履修済みのはずなので省略。自分で復習しておいて下さい。

第3章のまとめ

■ 温度一定・粒子数一定の系の統計力学

■ カノニカル分布

■ 自由エネルギー最小

■ キーワード

カノニカル分布・正準分布

分配関数・状態和

(ヘルムホルツの)自由エネルギー

ギブスの自由エネルギー

表面吸着

等温圧縮率

■ 問題の解き方のパターン

- 分配関数 Z → 自由エネルギー $F = -k_B T \log Z$
→ エネルギー、エントロピー、圧力などの必要な物理量
- エネルギー E + エントロピー S → 自由エネルギー $F = E - TS$
→ 自由エネルギー最小 → 必要な物理量