

ミクロカノニカルアンサンブル

統計力学の最初に出てくるミクロカノニカルアンサンブルについてみていきます。何気に難しい(面倒な)話なので気をつけてください。

基本的に古典的な場合を見ていきますが、量子論の発想を部分的に取り込みます。

ここでの平均は加重平均を指します。なので、期待値と言ったほうが余計な混乱は起きないです。

最初に要請すべきことをまとめておきます。ある状態が現れる確率を実現確率と呼ぶことにします。

- 孤立した系においては、系のエネルギー、体積、粒子数は一定(孤立した系は他とやり取りがないので一定だとするのは自然です)。
- 長時間経って系が熱平衡になったときにあらゆる可能な微視的状态は、全て等確率で実現する。

このように、系のエネルギー、体積、粒子数を一定とし、実現確率が全て等しいとする分布のことをミクロカノニカル分布 (microcanonical distribution) または小正準分布と言い、このような分布をする集団のことをミクロカノニカルアンサンブル (microcanonical ensemble) と言います。これは孤立系のみで成り立っている考えだということは忘れないでください。で、これは統計力学における基礎的な考えなので、実際には孤立系はあまり扱われないという事実があったとしても大事なものです(というより具体的な場合を考えるのには適さない)。

そして、ミクロカノニカルアンサンブルでは系のエネルギーが E から $E + dE$ の間にいる集団を考えます (dE は微量)。これは後で触れます。

ミクロカノニカルにおける全ての状態の実現確率は等しくなるというのは等確率の原理 (principle of equal a priori probabilities) と呼ばれるもので、エルゴード仮説 (もしくは仮説) とも呼ばれ、仮説とついているとおり一般的な証明はされていません。証明はされていないものの、経験的な観点からすればこういったことは成り立っていると考えられます。例えばサイコロを 1 万回ぐらゐ振ったら、1~6 の数字がほぼ同じ確率で出るのと同じようなものです。というわけで、原理だと信じて先に進みます。

アンサンブルというのは、知りたい系と同じものを沢山集めたものです。この複数個の系はそれぞれ異なった状態 (知りたい系が可能な状態のうちのどれか) になっているとして、それらによって平均 (期待値) を取るのが統計力学の平均です (可能な状態の数から確率を作る)。単純に言ってしまうと、1 つのサイコロを何回も振って平均を出すのではなく、サイコロを沢山用意してそれぞれを 1 回振ったものに対して平均を取ることです。そして、この複数の系による平均が知りたい系 1 つにおいて時間平均を取ったものと等しいとするのが、より一般的に言ったエルゴード仮説です。エルゴード仮説については最後に簡単にもう一度触れます。

確率が必要になるので、そこから見ていきます。熱平衡状態において、可能な状態の中から、ある状態になる実現確率を P_n とすれば、確率の規格化 (実現する確率全てを足したら 1 になる) によって

$$\sum_n P_n = 1$$

ここで等確率の原理に従って、全ての実現確率は等しいとして

$$\sum_n P_n = PW(E, V, N) = 1$$

このような可能な状態の数 W を導入し、 W は状態数と呼ばれます (統計力学では量子論的なミクロな状態を扱うので微視的状态と呼んだりします)。状態数 W はエネルギー E 、体積 V 、粒子数 N に依存させています (理由は「リウヴィル方程式」参照)。この式は、可能な状態が W 個あるために、実現確率 P をかければ 1 になると言っているだけです。これから、実現確率は状態数を用いて

$$P = \frac{1}{W(E, V, N)}$$

となります。確率分布をこの式で与えられるのものがミクロカノニカル分布です。

状態数の簡単な例を挙げておきます。例えば、サイコロだと1~6の目の数が状態数です。他によく出てくる例は、穴が N 個あり、そこに n 個のボールを入れるという場合で、状態数は穴の数でなくその n 個のボールを穴に配置できる場合の数を指します。物理っぽく言えば、 n 個の粒子を用意して、 n 個の粒子のうち1番目の粒子が状態1に、2番目の粒子が状態2に、 \dots 、 n 番目の粒子が状態 N にという配置、1番目の粒子が状態3に、2番目の粒子が状態1に、 \dots 、 N 番目の粒子が状態5にという配置、 \dots 、としていったときの配置の数が状態数です。

統計力学において、エントロピー S は状態数を用いて

$$S = k \log W \quad (k = 1.380658 \times 10^{-23} [J \cdot K^{-1}])$$

と定義されます。この k のことをボルツマン定数 (Boltzmann constant) と呼び、この関係をボルツマンの関係式と言います。熱力学でのエントロピーの定義とかなり異なっていますが等価です。熱力学のエントロピーと等価と示すには熱力学的な考察が必要になってきて面倒なので、ここではエントロピーの相加性から \log の形になることを示すだけにします。詳細に統計力学を理解しようと思わない限りエントロピーはこれで定義されるとしてしまえばいいです。ちなみに、ボルツマンの墓にこの式が彫られているらしいです。ボルツマン定数のあれこれは熱力学の方なので、ここでは説明しません。

ボルツマンの関係式の形は、独立な2つの系 A, B があるとして、それをくっつけた系のエントロピーが相加性から

$$S_{AB} = S_A + S_B$$

と書けることと、状態数が

$$W_{AB} = W_A W_B$$

と書けることから簡単に導けます。状態数は可能な状態の数 (場合の数) なので、 A と B をくっつけたとき (A, B は独立)、 A で可能な数と B で可能な数の積になるというだけです。 A で N 通りの配置が可能で、 B で M 通りの配置が可能だとすれば、2つ合わせたとき A の1つの配置に対して B の M 通りの配置がかかるからです。

状態数 W を変数とするある関数 F がエントロピーになると仮定して

$$S_A = F(W_A), \quad S_B = F(W_B)$$

とすれば

$$F(W_A W_B) = S_{AB} = S_A + S_B = F(W_A) + F(W_B)$$

これを W_A で微分すると

$$\frac{dF(W_{AB})}{dW_{AB}} \frac{dW_{AB}}{dW_A} = \frac{dF(W_A)}{dW_A}$$

$$\frac{dF(W_{AB})}{dW_{AB}} W_B = \frac{dF(W_A)}{dW_A}$$

さらに W_B で微分して

$$\frac{d^2 F(W_{AB})}{dW_B dW_{AB}} W_B + \frac{dF(W_{AB})}{dW_{AB}} = 0$$

$$\frac{d^2 F(W_{AB})}{dW_{AB} dW_{AB}} W_A W_B + \frac{dF(W_{AB})}{dW_{AB}} = 0$$

$$F'' W_{AB} = -F'$$

$$\frac{1}{F'} \frac{dF'}{dW_{AB}} = -\frac{1}{W_{AB}}$$

「'」は W_{AB} による微分を表します。これは積分すると

$$\log F' = -\log W_{AB} + C = \log[e^C W_{AB}^{-1}]$$

C は積分定数です。よって

$$\frac{dF(W_{AB})}{dW_{AB}} = e^C W_{AB}^{-1}$$

$$F(W_{AB}) = \int e^C \frac{1}{W_{AB}} dW_{AB}$$

$$S_{AB} = e^{C'} \log W_{AB}$$

$e^{C'}$ をボルツマン定数とすることでボルツマンの関係式になります。

このエントロピーを使って温度を定義します。注意として、温度はわざわざ定義しなくてはならない量だということは多少気に留めておいた方がいいかもしれません。温度は、かなり身近な量であるにも関わらず、抽象的な量です。詳細には立ち入らないので、細かいことは熱力学の第二法則あたりを調べてください。

エントロピーを使って温度を定義します。ある二つの系の関係がエントロピー $S_{1,2}$ とエネルギー $E_{1,2}$ によって

$$\frac{\partial S_1}{\partial E_1} > \frac{\partial S_2}{\partial E_2}$$

となっていると、この二つを接触させると熱力学でのもろもろの事情から

$$\frac{\partial S_1}{\partial E_1} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2}$$

となるようにエネルギーが変化します。この場合は E_1 が増え、 E_2 が減っていくと考えられます。これを熱平衡へ向かう温度の移動と比較してみると、エネルギーの流れが 2 → 1 になっているので、日常的な温度の移動を考えれば (高温から低温へ動く)

$$T_1 < T_2$$

になっていると考えられ、温度との関係は

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$$

のようになると予想されます (別の言い方をすれば、熱平衡状態の 2 つの系が接触していれば温度は等しい)。\$T\$ は絶対温度 (absolute temperature) です。細かいことを言うと、関数 \$f(T)\$ (数学的に言えば変数 \$T\$ の 1 価関数) とされるものも同様に同じ性質を持っていますが、この式で表される \$T\$ が最も理論を組み立てる上で自然になっています。温度は高い方から低い方に流れるという考えをそのまま採用するのなら、減少するような関数形を取るのがいろいろというだけの話です。

これで必要な情報は揃ったので状態数の出します。ミクロカノニカル難しさはこの状態数の出し方の面倒さ由来しています。

結果を先に示せば、ミクロカノニカルアンサンブルにおいて主に求めるものは、粒子が区別できるとして、エネルギーが \$E \sim E + dE\$ の範囲 (\$dE\$ は微小量) にいる場合の状態数で、状態数は

$$W(E, V, N) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \int dp_1 \cdots dp_{3N} \int dq_1 \cdots dq_{3N} \quad (1)$$

として与えられます (積分は与えられた \$E \sim E + dE\$ の範囲に対して)。\$p\$ は運動量、\$q\$ は空間座標で、\$V\$ は空間体積、\$N\$ は粒子数です。これは、粒子の番号を \$1, 2, \dots, N\$ とつけて (各粒子を区別できるから番号を付けられる)、各粒子の運動量と空間座標を \$(p_1, q_1), (p_2, q_2), \dots, (p_N, q_N)\$ として (太字は 3 次元ベクトル)、その空間積分と運動量積分を行った式です。3 次元での 3 方向の成分 \$p_1 = (p_{1x}, p_{1y}, p_{1z})\$ がいるので、この書き方では \$p_1, q_1\$ から \$p_{3N}, q_{3N}\$ までの積分になります。

座標と運動量による空間のことを位相空間 (phase space) と言い、その積分を位相積分と言ったりします (topology の位相との区別のために相空間と呼ぶことも多くなっている)。1 つしか粒子がいなければ、6 次元の位相空間 (空間座標の 3 と 3 次元運動量からの 3 で 6) です。今の場合、変数を全部合わせたら \$6N\$ 個あることから、\$6N\$ 次元と言えて、\$6N\$ 次元での位相空間です。なので、簡単に言えば、ここでの位相空間は \$p_1, p_2, \dots, p_{3N}, q_1, q_2, \dots, q_{3N}\$ を軸とする空間です (それぞれ直交している)。一番単純な位相空間は 1 次元座標 \$q\$ と 1 次元運動量 \$p\$ による 2 次元の位相空間です。

状態数が (1) で与えられる理由をゴチャゴチャと言っていきます。ここで考えているのは、\$N\$ 個の粒子の集まりが全体としてどのように振舞うのかです。\$N\$ 個の粒子を箱に閉じ込めたとします。\$N\$ 個の粒子は、古典的であるなら、運動方程式に従うある状態になっています。つまり、各粒子が運動量と座標を \$(p_1, q_1), (p_2, q_2), \dots, (p_N, q_N)\$ と持っている状態です (運動方程式によって粒子の位置と速度が決まる)。なので、古典的な粒子では、\$(p_1, q_1)\$ の状態の粒子、\$(p_2, q_2)\$ の状態の粒子、... と言えます。

そうすると、\$(p_1, q_1), (p_2, q_2), \dots, (p_N, q_N)\$ による位相空間を張ったとき、そのどこか 1 点を決めることは、\$N\$ 個全ての粒子の運動 (状態) がどうなっているのかを決めることに対応します。つまり、位相空間上の点が系の実現可能な状態となり、それを集めたものが状態数です。よって、可能な位相空間上の領域 (与えられたエネルギー \$E\$ の範囲内) が状態数に対応することになるので、その位相空間の体積が状態数になります (体積は点の集まり)。というわけで、位相空間のある微小な領域 \$dq_1 \cdots dq_{3N} dp_1 \cdots dp_{3N}\$ を 1 つの可能な状態とみなし、これを位相空間の必要な領域で積分したものが状態数になります。

これが位相空間なんてものを考えている理由で、与えられたエネルギーの範囲での位相空間の積分 (よは位相空間の体積) が状態数へと対応します。ただし、座標や運動量は連続値なので (古典的な場合)、位相空間を区切ってやらないと状態数が無限個になってしまいます。位相空間を区切る大きさ (体積) については次に触れます。また、粒子が区別できるかできないかでも修正が必要ですが後で簡単に触れるだけですませます。

というわけで、 $6N$ 次元の位相空間の体積が分かれば状態数は求まりますが、ここに量子論の話を持ち込みます。話を単純化するために1個の1次元自由粒子を使うことにします。量子論において、1次元自由粒子の運動量は周期的境界条件のもとで

$$p = \frac{2\pi\hbar}{L}n \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$$

と量子化されます。これは、運動量を軸として、そこに対して $2\pi\hbar/L$ の間隔で分布することを表していて、 $L/(2\pi\hbar)$ に1個の割合で状態が分布していることを意味します(このことから、分割した空間 a が $(2\pi\hbar)^3$ に対応するのが予想できると思います)。よって、今は1次元なので範囲が $-p < p < +p$ の直線での状態数は

$$N = \frac{2p}{2\pi\hbar/L} = \frac{2Lp}{2\pi\hbar}$$

となります。これは積分として ($2\pi\hbar$ を抜けば)

$$\int_0^L dq_x \int_{-p}^{+p} dp_x$$

を実行したものに对应します。後でちゃんと計算しますが、3次元では

$$N = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \frac{4\pi}{3} p^3 \quad (V = L^3)$$

となり、これは積分として

$$\int dq_x dq_y dq_z \int dp_x dp_y dp_z \quad (dq_x dq_y dq_z = dx dy dz)$$

というのを計算した結果であることがわかります。後で古典的な場合で示しますが、この運動量積分は半径 p の球の体積になります(量子論では近似的に)。つまり、位相積分を $2\pi\hbar$ で割るとというのが加わります。

というわけで、位相空間の積分(位相空間の体積)によって状態数が出てき、そこに量子論的な考えを入れると $1/(2\pi\hbar)$ が出てくるために、 $1/(2\pi\hbar)^{3N}$ をつけています。このため、状態数は位相空間の体積を $(2\pi\hbar)^{3N}$ で割ったものになっています。 $(2\pi\hbar)^{3N}$ で割ることのもっと直感的な説明もついでにしておきます。

ちなみに、これは箱に閉じ込められているという条件

$$p = \frac{\pi\hbar}{L}n \quad (n = 1, 2, \dots)$$

でも同じで

$$N = \frac{Lp}{\pi\hbar}$$

となるので、どちらの境界条件をとっても同じ結果をだします。正確なことをいうと1だけ差がありますが、状態数が大きい場合を考えるので1程度の差は無視できます。

$(2\pi\hbar)^{3N}$ で割ることの直感的な話をしておきます。位相空間は位置と運動量による空間なので、その微小領域には量子論を考慮するなら制限がかかります。位置と運動量の間には不確定性関係 $\Delta q \Delta p \geq \hbar/2$ が存在します($\Delta q, \Delta p$ は q, p の平均からのずれ)。つまり、位置と運動量の値が完全に決まる一点を位相空間内に作れないです。

なので、 $\Delta q \Delta p < \hbar/2$ の領域は見えなくなることを利用して、この領域に1つの微視的状態がいるとしてしまいます(この領域より小さい領域では状態を区別出来ない)。また、このように位相空間を切つてやることで、状態数が無限個になることを防げます。

このことを踏まえて位相空間を区切ってみます。まず、運動量 p , 座標 q での位相空間を微小体積 a で切り分けます(古典的には a は任意)。これを N 個合わせた $6N$ 次元の位相空間に拡張すれば、各位相空間が直交していることから、 a が1辺になるために体積は a^N になります(例えば、1個の位相空間の微小体積を $a = dq_1 dp_1$ とすれば、それを N 個合わせた位相空間では $dq_1 dp_1 dq_2 dp_2 \cdots = a^N$)。なので、 $6N$ 次元の位相空間は a^N で区切られることとなります。この a^N の空間に微視的状態が一つ入っているだろうと考え、 a の大きさはプランク定数程度だろうして、 $a = (2\pi\hbar)^3$ (3次元だから3乗)としてしまいます。この a で位相体積を割ることで状態数の式になります。このように見ると、位相体積を微小な位相体積 $a^N = (2\pi\hbar)^{3N}$ で割ることで状態数になる理由がわかると思います。

与えられたエネルギー E に対して $E \sim E + dE$ のような微小な領域での状態数にしている理由も言っておきます。状況は同じで、箱に N 個の粒子が閉じ込められていて、全体のエネルギーは E で指定されているとします。これらの粒子はお互いや箱にぶつかったりしているので、粒子のエネルギーは変動しているはずで、そのため全エネルギーにはある程度の幅があると考えられます。しかし、その変動が大きいとしては、扱うことが難しくなってしまうので小さいとして考え、全体のエネルギー E の変動は微小な dE 程度に収まっているとします。このように、エネルギーの変動が dE という微小な範囲内に収まっているとして、この範囲内においては等確率の原理が実現していると考えます(dE は勝手に決めたものなので結果は dE に依存しない)。つまり、 $E \sim E + dE$ では一定の確率(状態数 $\Omega(E, V, N)$ の逆)を持ち、それ以外では確率を0にするということです。一般的な状態数の意味ではこの条件は必要なく、等確率の原理を持たせるミクロカノニカルなので $E \sim E + dE$ での状態数に制限します。

これでミクロカノニカルアンサンブルにおける状態数の式の説明は終わりにします。次にこの状態数から物理量を求めます。ちなみに、ここでは一気に求めてしまいますが、状態数から位相空間における $dqdp$ (1次元の場合)内にどれくらいの粒子がいるのかも知ることができます。これが分かると、全粒子数で割ることで、 $dqdp$ 内に粒子がいる確率が分かります(粒子の数を n とすれば n/N)。そうすると分布が求められ、それを利用すると、この後に求めるものと同じ結果を得ることができます。

では、古典的な理想気体の場合(体積 V の箱に N 個の自由粒子が閉じ込められている)を考えていきます。まず、全体のエネルギー E が与えられているときの $0 \sim E$ の領域での状態数を求めます。状態数は位相空間の積分なので

$$W_0 = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \int dp_1 \cdots dp_{3N} dq_1 \cdots dq_{3N} = \frac{V^N}{(2\pi\hbar)^{3N}} \int dp_1 \cdots dp_{3N}$$

運動量積分は $0 \sim E$ の範囲に対してです。ここまでは問題のない話だと思います。問題なのが運動量部分です。運動量はエネルギーと関係しているなので、その情報を知る必要があります。 N 個の自由粒子があるときハミルトニアンは古典論において

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} = E$$

となりますが、ここで考えるのは $0 \sim E$ の間に入る状態数はどれくらいなのかということです(ハミルトニアン H は $0 \sim E$ の間を動く量とするために、わざわざ E の等号を書いています)。なので、運動量をハミルトニアンが

$$0 \leq H \leq E$$

となる場合で考えます。変形させれば

$$0 \leq p^2 \leq 2mE, |p| \leq \sqrt{2mE}$$

これを満たすのは運動量空間において半径 $\sqrt{2mE}$ の $3N$ 次元の球の体積と考えられます。わかりやすく書くと、 $x^2 + y^2 + z^2 \leq r^2$ は球の性質によるものだからで、これが運動量に対しては球の体積を用いていた理由です。というわけで

$$W_0 = \frac{V^N}{(2\pi\hbar)^{3N}} \int dp_1 \cdots dp_{3N} = \frac{V^N}{(2\pi\hbar)^{3N}} \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} (2mE)^{\frac{3N}{2}}$$

これが $0 \sim E$ の範囲における状態数 W_0 になります。一般的な D 次元における半径 r の球の体積は

$$\frac{\pi^{\frac{D}{2}}}{\Gamma(\frac{D}{2} + 1)} r^D$$

という式で求まります。 Γ はガンマ関数で、細かい定義はすっ飛ばして計算上必要なものだけ示すと

$$\Gamma(n+1) = n\Gamma(n) = n!, \Gamma(\frac{1}{2}) = \sqrt{\pi}$$

というものです(数学の「ガンマ関数」参照)。 $\Gamma(1/2)$ はここでは使いませんが頻繁に出てくるので、覚えておくといいです。量子論からは近似的に今の積分に対応します。近似的というのは、量子論では離散的な運動量なので、その間隔が小さい(V が十分大きい)としたときにこの積分が十分良い近似になるという意味です。

この結果から、目的である $E \sim E + dE$ の範囲にある状態数 W を求めます ($dE \ll E$)。そのためには状態数の密度を定義すると便利です。今はエネルギーに対する状態数の密度が欲しいので

$$W = \Omega dE$$

として状態密度 (density of states) Ω を定義します。 $E \sim E + dE$ ということを明確にしたいなら、積分を使って

$$W = \int_E^{E+dE} \Omega(E') dE'$$

となります。

最初の W_0 で、 E と $E + dE$ の場合を考えて

$$W_0(E + dE) - W_0(E)$$

というのを作ります。これはエネルギーが $E + dE$ と E の間での状態数の差に対応しています。つまり、状態密度を使えば、 ΩdE と書けるものです。よって、微小な dE において (右辺は dE の 2 次以上を無視する)

$$\Omega dE = W_0(E + dE) - W_0(E)$$

$$\Omega dE = W_0(E) + \frac{dW_0}{dE} dE + \cdots - W_0(E)$$

$$\Omega = \frac{dW_0}{dE}$$

このように、状態密度は状態数の微分によって求まることが分かります。というわけで、微分して

$$\begin{aligned}\frac{dW_0}{dE} &= \frac{3NV^N}{2(2\pi\hbar)^{3N}} \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} (2m)^{\frac{3N}{2}} E^{\frac{3N}{2}-1} \\ &= \frac{V^N}{(2\pi\hbar)^{3N}} \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma(\frac{3N}{2})} (2m)^{\frac{3N}{2}} E^{\frac{3N}{2}-1}\end{aligned}$$

これが状態密度になります。状態密度に dE をかけたものが求めたい状態数 W になるので

$$\begin{aligned}W &= \frac{V^N}{(2\pi\hbar)^{3N}} \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma(\frac{3N}{2})} (2m)^{\frac{3N}{2}} E^{\frac{3N}{2}-1} dE \\ &= \frac{V^N}{(2\pi\hbar)^{3N}} \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma(\frac{3N}{2})} (2m)^{\frac{3N}{2}} E^{\frac{3N}{2}} \frac{dE}{E}\end{aligned}$$

これからエントロピーを求められ (dE/E の対数は無視します)

$$\begin{aligned}S &= k \log W \\ &= k(N \log V - 3N \log(2\pi\hbar) + \frac{3N}{2} \log(2m\pi) + \frac{3N}{2} \log E - \log \frac{3}{2} N!) \\ &= k(N \log V - 3N \log(2\pi\hbar) + \frac{3N}{2} \log(2m\pi) + \frac{3N}{2} \log E - \frac{3N}{2} \log \frac{3}{2} N + \frac{3N}{2}) \\ &= N(\log V + \frac{3}{2} \log \frac{4m\pi E}{3(2\pi\hbar)^2 N} + \frac{3}{2})\end{aligned}$$

スターリング (Stirling) の公式

$$\log n! \simeq n \log n - n$$

を使っています (数学の「ガンマ関数」参照)。これ以降にも項は続いており、それを含めることで近似はさらによりくなりますが、無視します。

W の式でわざわざ dE/E と書いているのには理由があります。エントロピーは状態数の対数なので素直に取れば、 $\log(dE/E)$ というのが出てきます。しかし、これは明らかに小さな量です (dE を E より大きいとしないので、どうしても 1 程度)。なので、エントロピーの計算においてこの項は無視されます。さらに付け足すとすれば、対数の中は無次元の量でなくてはならないというもあります。これは対数の展開、 $\log(1+x) = x - x^2/2 \dots$ から分かると思います (同様に指数関数の肩のつかれるのも無次元な量)。 dE/E を抜いて、 W の次元を書き出してみると (長さを L 、質量を M 、時間を T として)

$$[W] = [(L^3)^N (\frac{T}{L^2 M})^{3N} M^{3N/2} (\frac{L^2 M}{T^2})^{3N/2}] = [(\frac{T}{LM})^{3N} M^{3N/2} (\frac{1}{M})^{3N/2} (\frac{LM}{T})^{3N}]$$

プランク定数は $L^2 M/T$ 、エネルギーは $L^2 M/T^2$ です。で、これは 1 になるので、たとえ dE/E がついてても (dE と E は同じ次元なので 1)、状態数は当たり前ですが無次元量です。こう考えれば、エントロピーの計算を行うときに dE/E の項を作って分離するのは自然なことです。

また、量子論的に $\log(dE/E)$ は、 $dE \rightarrow 0$ とならずに不確定性関係によって値に下限を持ち、その値が他の N を含んだ項に比べて無視できるものになると言えます。もし $dE \rightarrow 0$ が許されるとしたら $-\infty$ に発散するので無視できなくなってしまいます。

今求めた S は、エントロピーは示量的な量である、ということを満たしていません。示量的は N, E, V を n 倍にしたら S も n 倍になるということです。ヒマなら、 aN, aE, aV とでも置き換えて代入してみれば $Nk \log 2$ という余計な項がでてくるのが直接分かります。

何が悪かったかは、箱の中に閉じ込められた粒子を区別できるとして扱ったせいと考えます。古典的には粒子は区別可と考えられますが、微視的な同種粒子を区別することは本質的に無理と考え、これを式に組み込みます。これは、 $N!$ 通り粒子の入れ替えができるようになるだけなので、 $N!$ で割って

$$W = \frac{V^N}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma(3N/2)} (2m)^{\frac{3N}{2}} E^{\frac{3N}{2}} \frac{dE}{E}$$

$$S = Nk \left(\log \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \log \frac{4m\pi E}{3(2\pi\hbar)^2 N} + \frac{5}{2} \right)$$

となり、粒子が区別できないとした場合になります (量子論では実験的に同種粒子は区別できない)。これをギブス (Gibbs) の補正といいます。こうすることでエントロピーは示量的な量となります。ただし、ギブスの補正はかなり人為的なもので、理論的な帰結というより、エントロピーは示量的という要求を満たすように操作した結果です (量子論からの微視的な同種粒子がどうのこうのという理由はたまたま上手くいったに近い)。実際に、調和振動子ではギブスの補正は必要ありません (自由粒子と調和振動子の結果の比較から、体積 V が式の中にいるかどうかによって判定できるとも言えます)。

これでエントロピーは示量的になりましたが、まだ問題は残っています。それを示すためにエネルギーを求めてみます。求めた S をエントロピーと温度の式

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$$

に代入します。 E に依存していない部分は無関係なので、ただの対数の微分となって (S の第二項の E 以外の部分を α として)

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial E} &= \frac{3N}{2} k \frac{\partial}{\partial E} \log \alpha E \\ &= \frac{3N}{2} k \frac{\partial}{\partial E} (\log \alpha + \log E) \\ \frac{1}{T} &= \frac{3N}{2} k \frac{1}{E} \\ E &= \frac{3N}{2} kT \end{aligned}$$

となり、これは気体運動論での理想気体のエネルギーと一致しています。これをエントロピーの式にいれて $T \rightarrow 0$ にすることで、エントロピーは負の値を持ち出します。これは絶対零度でエントロピーは 0 になるという熱力学の第三法則を満たしていません。

今度は何が悪かったのかは、古典的な理想気体で考えてきたことがそもそもの間違いというのが答えです (古典的なエネルギーを使っていた)。古典論といっても多少量子論的な補正 (プランク定数で割るとか) は行われていますが、低温における量子論的な効果は考慮していません。そのために低温領域において問題を起こします。

こういった話は調和振動子をカノニカルアンサンブルで考えた時のほうがわかりやすいのでそっちに回します。

最後にエルゴード仮説の話題をしておきます。ミクロカノニカルでの確率分布を表すものを $F(p, q)$ とします。 p, q は運動量と位置です。ミクロカノニカル分布に従っているある観測量 $A(p, q)$ の平均は

$$\langle A \rangle = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \int A(p, q)F(p, q)dpdq$$

状態数と同じように $1/(2\pi\hbar)^{3N}$ を入れ、同種粒子による $N!$ を取り合えず入れてあります。変数はまとめて (p, q) と書き、 $6N$ 次元の位相積分を単に $dpdq$ と書いています。 $1/N!(2\pi\hbar)^{3N}$ を入れているために、分布関数は

$$\frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \int F(p, q)dpdq = 1$$

と規格化されます。これと $A(p, q)$ のある時間 τ の範囲内での時間平均

$$\langle A \rangle_T = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau A(p(t), q(t))dt$$

が等しいとした

$$\frac{1}{\tau} \int_0^\tau A(p(t), q(t))dt = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \int A(p, q)F(p, q)dpdq$$

この関係を証明することをエルゴード問題と言い、これが成立しているとするのがエルゴード仮説です。右辺はミクロカノニカルなので実現確率が全て等しくなっており、左辺は τ が十分大きければ長時間経った場合なので、この式は長時間経てば実現確率は全て等しくなると言っています。この証明は数学の領域に入っているので詳しいことは専門的な数学分野を調べてください。

証明はともかく、時間平均が出てくる物理側の必要性があり、それは実験での観測量が時間平均を取ったものだという事です (観測している時間の時間平均が観測量)。もしくは、巨視的には変化していない系 (熱平衡状態の系) の性質は、その系を構成する全粒子の運動の時間平均を取ったものだと考えられるからです。この時間平均を求めるには全粒子の運動方程式を解く必要があり、それは不可能です。そんな時間平均を集合 (アンサンブル) の平均に置き換えて求めるというのがボルツマンの発想で、その例がここで示したミクロカノニカルアンサンブルです。