

18. 統計熱力学における古典統計と 量子統計の関係

統計熱力学における古典統計と量子統計の関係

§0 はじめに

物理化学の教科書には、エンタルピー、エントロピー、Gibbs エネルギーなどの熱力学関数が解説されている“マクロな”熱力学の章と、分子のエネルギー準位構造や量子状態へのエネルギー分布などが解説されている“ミクロな”熱力学、つまり統計熱力学の章がある。後者は、量子力学に従うミクロな世界の粒子(分子)の力学的性質にもとづいて、身近に観測される(多分子系の)熱力学的性質を導き出すための論理体系を理解する章であり、物理化学の集大成的な意義をもっている。しかし、(化学の)統計熱力学のより深い理解を目指して(物理学の)統計力学の解説書を開くも、まず「小正準集団」や「正準集団」などの集団(アンサンブル)の概念に出鼻をくじかれ¹、「分子分配関数」や「正準集団分配関数」といった用語が紙面を賑わす頃には混乱の渦中、という経験をもつ初学者は多いのではなかろうか(実は、筆者は大学学部時代にその状態に陥った)。たとえば、小正準集団は「小」が付くから正準集団より小さい集団だろうと思っていると²、正準集団がたくさん集まって小正準集団になったり、エネルギーが一定で温度の話が出てこない小正準集団に関する展開をたどっていたはずなのに、温度 T に依存する分子分配関数が導出されたりと、混乱の種は尽きない。ただし、これらの混乱は、必ずしも読者自身の問題ではなく、テキストの著者自身が混乱している場合もある(ように思える³)。統計(熱)力学の議論においては、「分布」や「配置」のような日常的な言葉もそれらの定義に従って正しく慎重に使う必要があり、「巨視状態」や「微視状態」などの基本用語についても意味が曖昧にならないよう注意する必要がある⁴。また、統計力学のテキストには量子統計(Bose–Einstein 統計と Fermi–Dirac 統計)が必ず解説されているが、物理化学のテキスト(つまり、統計熱力学)では Maxwell–Boltzmann 統計(Boltzmann 分布)のみが論じられ、量子統計が扱われることはほとんどない。このため、化学系(学科)の学生は、これら3種の統計の適用対象や相互の関係を理解する機会を逸しやすく、「気体に対して Maxwell–Boltzmann 統計を適用することは厳密には正しくない」という表現によって大きな落胆と混乱を経験することになる(これも、筆者の学生時代の経験)。本書は、統計熱力学の基礎を理解し、「分配関数」によってミクロとマクロを接続する作業を“楽しむ”ことを支援するために書かれた monograph である。

¹ そもそも「正準」という言葉が日常的に使われる言葉ではないことが、理解への障壁を高くする要因の1つとなっている。英和辞典には、「**canon**」が「(キリスト教)教会法, 教会法令集, 規範, 基準」, 「**canonical**」が「正典の(と認められた), 教会法に基づく, 規準的な, 標準的な」と訳されており, 比較的宗教色が濃い言葉であるが, 統計(熱)力学で使用される際にこれらの意味に結びつけて考える必要はない。なお, 映像機器メーカーの「**Canon**」の由来は「観音」で, 最初のカメラ製品の名称は「**KWANON**(カンノン)」であったそうですが, **canon** の意味が規範や基準という精密機器メーカーに適した意味をもつことも社名に採用された理由のようです。

² 「小」は **micro** を訳したものであるが, 集団を構成するメンバーや集団の中に含まれる分子の数が少ないという意味ではない。

³ あくまで, 筆者個人の感想です。

⁴ テキストによって定義が異なる場合もあるので, 定義をよく理解して解説を読み進める必要がある。

§1 巨視状態と微視状態

図1に示す離散的なエネルギー状態に分子を配置することを考えてみよう(ϵ は各状態のエネルギー)。現実の系(たとえば, 室温(300 K)において圧力1 bar で体積 $\approx 22 \text{ dm}^3$ の気体)を考えるには, Avogadro 数個($\approx 6 \times 10^{23}$)のオーダーの分子を扱う必要があるが¹, いきなり膨大な数の分子を扱うのは大変なので², まず同種分子3個で考えてみる³。分子にそれぞれ名前(a, b, c)を付け, 適当に置いた様子を図2に示す。図2では, $\epsilon = 0$ の状態に2個の分子(aとb)があり, $\epsilon = 2$ の状態に1個の分子(c)があるが, 今, それぞれの分子に名前を付けて区別しているから, $\epsilon = 0$ に2個, $\epsilon = 2$ に1個という同じパターンであっても別の置き方(図3および図4)も可能となる。分子の置き換えを行う際の注意点は, たとえば, 図2において分子aとbを置き換

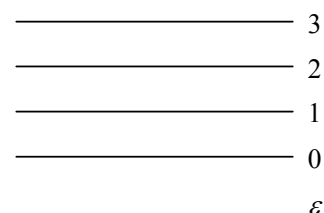


図1. エネルギー準位図

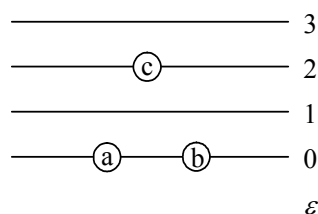


図2. 3分子系の例-1

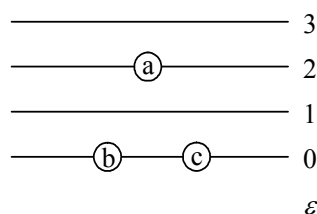


図3. 3分子系の例-2

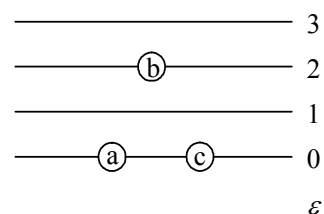


図4. 3分子系の例-3

えても新しい置き方にはならない, ということである。このようにして, $\epsilon = 0$ に2個, $\epsilon = 2$ に1個という置き方を探すと, 図2~4に示した3種が見つかる。図2~4の置き方をまとめて(各分子を単に黒丸で表して)図5のように描いたものを「巨視状態」(macrostate)と呼ぶ⁴。巨視状態を「配置」(configuration)あるいは「分布」(distribution)と呼んでいる成書も多い⁵。一方, 分子に名前を付けて置き方を区別したもの(図2~4)を, 1つの巨視状態(図5)を構成する「微視状態」(microstate)と呼ぶ⁶。上で述べたように, 1つの巨視状態に含まれる微視状態の数をカウントする際には次

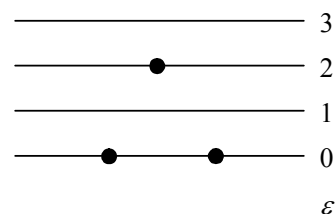


図5. 3分子系の巨視状態
(2, 0, 1, 0)

¹ Avogadro 定数は $6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ という物理量であるが, Avogadro 数は 6.022×10^{23} という数値(=無次元)である。

² 紙面に 6×10^{23} 個の○を書くのは大変である。

³ 「 6×10^{23} 個が多すぎるのはわかるが, 3個は少なすぎないか」と思われるかもしれないが, ここでは, エネルギー準位への分子の配置の仕方を理解することが目的であるから, 3個でも問題はない。

⁴ 文献11は「マクロ状態」と呼んでいる。巨視的状态と呼ぶテキストもある

⁵ 図2~4も「配置」と呼びたくなるが, 厳密には配置と微視状態は区別すべきである。

⁶ 文献11は「マイクロ状態」あるいは「コンプレクシオン(complexion; 位相細胞)」と呼んでいる。微視的状态と呼ぶテキストもある。Boltzmann は「コンプレクシオン」という語を状態の分配の数の意味に用いていた。

のルール¹を適用する。

- 異なるエネルギー状態にある分子の入れ替えを行うと、新しい微視状態が生じる。
- 1つのエネルギー状態の中で分子を入れ替えても新しい微視状態は生じない。

1つの巨視状態は各状態上の分子数で表記することができ、たとえば、図5の場合は(2, 0, 1, 0)と表される。カッコの中の数値は、左から順番にエネルギー(ε)が0, 1, 2, 3の状態上にある分子数に対応している。

次に、もう少し分子の数が多系を考えてみよう。分子数を7個とし($N=7$)、同時に全系のエネルギーを4に固定($E=4$)して考える。この $N=7$, $E=4$ の条件を満たす巨視状態には、図6~10に示した5種があるが、これら5種の巨視状態はすべて出現確率が同じであろうか、あるいは、巨視状態ごとに出現確率が異なるだろうか。これを考えるために、それぞれの巨視状態を構成する微視状態の数を比較することにする。先に示した3分子の場合は、図5に描かれた巨視状態を構成する微視状態として、具体的に図2~4を描いて微視状態の数が3個であることを知ったが、 N や E が大きくなると微視状態図を書き上げることが大変になる²。そこで、1つの巨視状態に含まれる微視状態数をカウントする方法を考えてみる。たとえば、図6の配置の場合、7個の分子を置き換える方法は順列として7!通りある。しかし、 $\varepsilon=0$ 上の6個を置き換えても新しい微視状態は生じないから、微視状態の数は全部で7個となる³($\varepsilon=4$ 上の1個として7個のうちの1個が使われる)。このことを数学的に表現すると(重複を許す順列であるから)、

$$\frac{7!}{1!6!} = 7 \quad (1)$$

となる。この、1つの巨視状態がもつ微視状態の数を「熱力学的縮重度」(thermodynamic degeneracy)あるいは「重み」(weight)と呼び W_k と表す⁴。添字 k は巨視状態に付けた番号で、巨視状態1(6, 0, 0, 0, 1)については $W_1=7$ である。同様に、図7の巨視状態

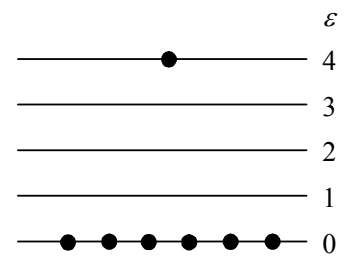


図6. 7分子系の巨視状態1
(6, 0, 0, 0, 1)

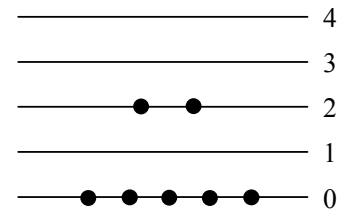


図7. 7分子系の巨視状態2
(5, 0, 2, 0, 0)

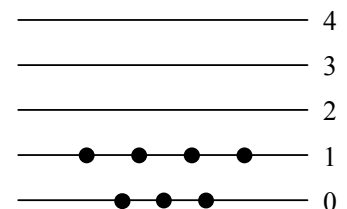


図8. 7分子系の巨視状態3
(3, 4, 0, 0, 0)

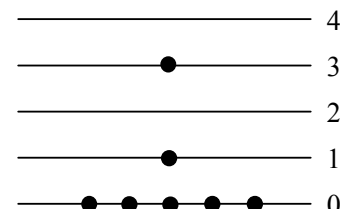


図9. 7分子系の巨視状態4
(5, 1, 0, 1, 0)

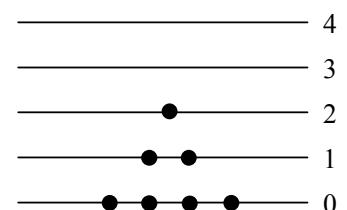


図10. 7分子系の巨視状態5
(4, 2, 1, 0, 0)

¹ このルールが Maxwell-Boltzmann 統計の微視状態数カウントの基本ルールである。

² 分子数が多くなると、微視状態を紙と鉛筆で書くには時間も忍耐も必要となる(Avogadro 数でなく100個程度でもやる気がしない)。

³ 肉眼で分子を見ることはできないので図6も巨視とは呼べないと思われるかもしれないが、実験によってエネルギー準位上の分子数を測定することはできる(巨視状態同士は区別できる)という意味で巨視状態と呼ぶ。一方、微視状態同士は実験によって区別することができないので微視状態と呼ぶ。

⁴ 「熱力学的重率」あるいは「配置数」と呼んでいる成書もある。 W_k の W は重み(weight)の w に由来している。

2(5, 0, 2, 0, 0)の場合,

$$\frac{7!}{2!5!} = 21 \quad (2)$$

個の微視状態がある($W_2 = 21$)。これら2例だけからでも, 全分子数 N および全系のエネルギー E が同じであるにもかかわらず, それぞれの巨視状態を構成する微視状態数に(かなり)差があることがわかる。上記の例で示したように, 巨視状態 k を構成する微視状態の個数は

$$W_k = \frac{N!}{n_{k1}!n_{k2}!\cdots} = \frac{N!}{\prod_i n_{ki}!} \quad (3)$$

で与えられる。 n_{ki} は巨視状態 k のエネルギー準位 i 上にある分子数である。図1~10は各準位に状態が1つしかない無縮重準位であるが, 1つの準位に2つ以上の状態がある場合には, 同じ準位内であっても異なる状態として扱うから, 縮重状態間での分子の置き換えにより新しい微視状態が生じる。したがって, 縮重度 g_i の準位 i に n_i 個の分子がある場合には, 準位 i に関して $(g_i)^{n_i}$ 倍の新たな置き方が生じることになる。一般的に, 縮重度まで含めて W_k を表すと,

$$W_k = \frac{N!}{n_{k1}!n_{k2}!\cdots} (g_{k1})^{n_{k1}} (g_{k2})^{n_{k2}} \cdots \quad (4-1)$$

$$= \frac{N!}{\prod_i n_{ki}!} \prod_i (g_{ki})^{n_{ki}} = N! \prod_i \frac{(g_{ki})^{n_{ki}}}{n_{ki}!} \quad (4-2)$$

となる。その他の巨視状態に含まれている微視状態の数を式(4)を用いて計算すると, 巨視状態3(3, 4, 0, 0, 0)は35個, 巨視状態4(5, 1, 0, 1, 0)は42個, 巨視状態5(4, 2, 1, 0, 0)は105個となる。先に示した巨視状態1および2と合わせて W_k をまとめたものが表1である。

ここまでの話を現実系(たとえば, 気体)に対応させると, 7個の分子が全エネルギー4(一定)の状態にあるとき, 我々が観測する系の性質は, 巨視状態1から5の中の特定の(1つの)巨視状態に対応するものではなく, 巨視状態1~5の平均的な分布を反映したものであると考えられる¹。巨視状態ごとに各エネルギー準位上

表1. $N=7, E=4$ 系の巨視状態と熱力学的縮重度 W_k

k	巨視状態(配置)	W_k
1	(6, 0, 0, 0, 1)	7
2	(5, 0, 2, 0, 0)	21
3	(3, 4, 0, 0, 0)	35
4	(5, 1, 0, 1, 0)	42
5	(4, 2, 1, 0, 0)	105
合計 Ω		210

¹ この意味で, 巨視状態という言葉を特定の配置を示す用語として用いず, 全部の配置(たとえば, 図6~10)をまとめて巨視状態と呼んでいる成書もある。さらに, エネルギー準位への分子の配置ではなく, 単に, 温度, 圧力, 体積といった巨視的な物理量で表されるマクロな状態を巨視状態と呼ぶ成書もある。微視状態についても, 巨視状態(配置)ごとの内訳の意味ではなく, すべての微視状態(表1の210個)をまとめて微視状態と呼ぶ成書もある。

の分子数が異なっているから、各準位上にある平均分子数 \bar{n}_i ($i=0\sim 4$) を計算する必要がある。平均とはいっても、巨視状態1~5が同じ重みで、それぞれ1/5ずつ寄与すると考えるのは不自然である。すでに見たように、各巨視状態に含まれる微視状態の数(W_k)は異なっており、微視状態数の多い巨視状態ほど生じやすいと考えるのが自然であろう。しかし、巨視状態2($W_2=21$)が巨視状態1($W_1=7$)よりも3倍生じやすいという保証はない。なぜならば、もし、微視状態の生じやすさに差があると、巨視状態間の生じやすさを微視状態の数だけにもとづいて評価することができないからである。巨視状態間の生じやすさの比が、巨視状態に含まれている微視状態数の比に等しくなるには、すべての微視状態(210個)の生じやすさが等しくなければならない。残念ながら、微視状態間の生じやすさを評価する方法はなく、理論的にも実験的にも実証することはできないが、微視状態の生じやすさはすべて同じであると考えるのが妥当、というのが物理学者の結論である。つまり、

『同じエネルギーをもつ微視状態はすべて同じ確率で出現する』

と仮定するのである¹。この仮定は「等先験確率の原理」(Principle of equal a priori probabilities)と呼ばれ²、統計力学の基盤となる超重要原理の1つである³。この原理のおかげで、巨視状態2は巨視状態1よりも $W_2/W_1=3$ 倍生じやすいといえるのである。 $N=7$ 、 $E=4$ の場合、全体で微視状態が210個あるが、この微視状態総数を Ω で表すと、

$$\Omega = \sum_k W_k \quad (5)$$

と書くことができる。 Ω を、パラメータまで含めてより厳密に表すと $\Omega(N, V, E)$ となる⁴。表1からわかるように、巨視状態5は全微視状態の半分を占めており、最も生じやすい巨視状態である。この、最も生じやすい巨視状態(配置)を「最確配置」と呼ぶ⁵。

各巨視状態の生じやすさが評価できるようになったので、全分子数 N および全系のエネルギー E が一定の条件下で、各準位を占有する平均分子数 \bar{n}_i 、つまり各エネルギー準位上の分子数(=準位占有数; population)の平均値(期待値)を計算してみよう。等先験確率の原理によりすべての微視状態が同じ確率で生じるとしてよいから、 \bar{n}_i は、それぞれの巨視状態の各エネルギー準位上にある分子数 n_{ki} にそれぞれの巨視状態の出現確率 W_k/Ω をかけて巨視状態全体について和をとればよい⁶。これを式で表すと

$$\bar{n}_i = \sum_k \left(n_{ki} \frac{W_k}{\Omega} \right) = \frac{1}{\Omega} \sum_k n_{ki} W_k \quad (6)$$

このように、巨視状態および微視状態という用語の定義はやや曖昧であるから、あまり神経質になる必要はないが、一度定義したら変更せず一貫性を維持することが大切である。

¹ それにしても恐ろしく単純な仮定である。

² 「等重率の原理」あるいは「等確率の原理」とも呼ばれる。

³ もし、この原理が正しくなければ統計力学は崩壊する。

⁴ ここで扱っている例では $\Omega(N=7, V, E=4)$ である。

⁵ 「最確分布」とも呼ばれる。

⁶ 巨視状態全体にわたる準位占有数の期待値である。

となる。この式に従って各準位上の分子数の平均値 \bar{n}_i を計算すると、 $\varepsilon = 0, 1, 2, 3, 4$ に対して 4.20, 1.87, 0.70, 0.20, 0.03 となり、 \bar{n}_i を準位エネルギーに対してプロットすると図11が得られる¹。この図から、準位エネルギーの増加とともに(ほぼ)指数関数的に占有数が減少していることがわかる²。

現実の系に対しては、 N が Avogadro 数オーダー ($\approx 10^{23}$) の場合について同様の計算を行って \bar{n}_i を決めなければならないが、それは大変な作業であり、とても現実的ではない³。そこで、式(6)のように巨視状態全体について和をとる代わりに、最確配置に相当する巨視状態の W_m を与える n_{mi} を \bar{n}_i の代用とすることを考える⁴。この措置は、式(5)を

$$\Omega = \sum_k W_k \approx W_m \quad (7)$$

と近似し、式(6)において

$$\bar{n}_i = \frac{1}{\Omega} \sum_k n_{ki} W_k \approx \frac{1}{W_m} n_{mi} W_m = n_{mi} \quad (8)$$

とすることに対応している。実は、 N が大きくなるにつれて W_m/Ω は減少し、最確配置の優位性は(一見)低下する。ところが、 $\ln W_m/\ln \Omega$ は N の増加とともに1に近づく。つまり、 $\Omega \approx W_m$ という置き換え(式(7))は正しくないが、 $\ln \Omega \approx \ln W_m$ はきわめてよい近似で成立する⁵。したがって、 \bar{n}_i を得るためには、 $\ln W_k$ の最大値 $\ln W_m$ を与える n_{ki} つまり n_{mi} を計算すればよい⁶。試しに、上述した $N=7, E=4$ 系における最確配置である巨視状態6(4, 2, 1, 0, 0)を図11で示した \bar{n}_i と比較すると図12のようになる。わずか7分子の系であるにもかかわらず、すべての巨視状態にわたって平均をとった準位占有数 \bar{n}_i (●)に(案外)近い分布を最確配置の n_{mi} (○)が与え

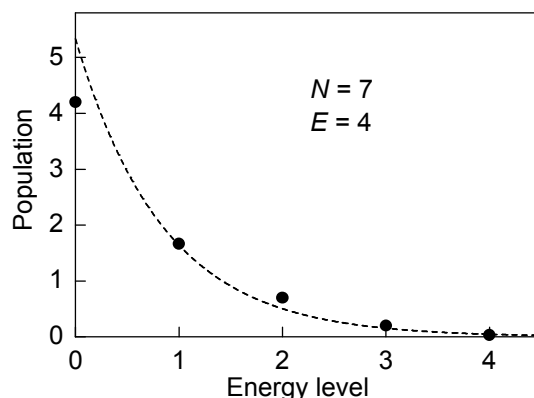


図11. $N=7, E=4$ 系の平均準位占有数
破線は指数関数による回帰線

¹ 今考えている系では、エネルギー準位が等間隔であるので、準位番号が準位のエネルギーに等しい。

² Boltzmann 分布を知る人はすでに気が付いているであろうが、Avogadro 定数よりもはるかに小さい $N=7$ という全分子数で考えているにもかかわらず、Boltzmann 分布に近い分布が実現されている。低エネルギー側でのずれは、系の分子数が少なすぎるのが原因である。

³ すべての微視状態を見つけることにあまりにも手間がかかりすぎる。

⁴ 「そんなことして大丈夫なのか？」と思うほど大胆かつ横着な措置であるが、分子数 N が 10^{23} というような大きになるときわめて精度の高い近似となる。

⁵ この事実に関する解説は、本書付録7、文献1, pp 25~28, 文献2, pp 21~32, 文献3, pp 56~60および pp 77~80などを参照のこと。

⁶ $\ln W_k$ の最大値を与える n_{ki} を求める理由を「対数をとれば Stirling の公式が使えるから」と書いている成書や、「 $\ln W_k$ は W_k が最大になるところで最大値をとるから、 W_k の最大値を与える n_{ki} を得る代わりに $\ln W_k$ の最大値を与える n_{ki} を計算すればよい」と述べている成書を見かけるが、正しくは、 $\ln W_k$ の最大値 $\ln W_m$ が $\ln \Omega$ の代用となるから $\ln W_k$ の最大値を与える n_{ki} を求めるのである。また、 $\Omega \approx W_m$ が成り立たないことに落胆する必要はない。熱力学関数は Ω ではなく $\ln \Omega$ を用いて表されるので、 $\ln \Omega \approx \ln W_m$ が成り立つことは熱力学関数の計算にとって非常に有効である。

ていることがわかる。次に、 $\ln W_k$ の最大値を与える n_{mi} を式(3)にもとづいて決定することを考えよう。全粒子数(N)一定で考えるから、式(3)の分子¹は定数である。したがって、分母を最小にする条件を考えればよい。分母が最小になるのは n_{ki} がすべて1のときであり、 W_k が最大値として $N!$ をとることは容易にわかる。つまり、各準位に1個ずつ分子を配置する方法が W_k の最大値を与える。しかし、この配置(n_i がすべて1)では系全体のエネルギー E が $N(N-1)/2$ となり²、 $N=7$ の場合 $E=21$ となって、 $E=4$ という条件を満足しない。したがって、 n_{mi} を得るには、全分子数だけでなく全エネルギーも固定して計算する必要がある。つまり、

$$\sum_i n_i = N \quad (\text{全分子数}) \quad (9)$$

$$\sum_i \varepsilon_i n_i = E \quad (\text{全エネルギー}) \quad (10)$$

を束縛条件³として $\ln W$ を最大にする n_i (つまり、 n_0, n_1, \dots の組 $\{n_i\}$) を計算する必要がある(ここでは、特定の巨視状態を考えているわけではないので添字 k を除いた)。この問題は、Lagrange 未定係数法⁴で解くことができ、物理化学のほとんどの教科書にそのプロセスが記されている(本書では、付録1に示した)。

図11および図12に示したような(指数関数的な)分布は、2つの傾向の“せめぎ合い”の結果とみることができる。1つは、熱力学的縮重度 W_k をできる限り大きくしようとする傾向であり、これにより、分子はできる限り高い準位まで(できれば、各準位に1個ずつ)配置しようとする。しかし、全エネルギーが特定の値に固定されているため、高い準位まで勝手に分子を配置しようとする傾向が抑えられることになり、結果的に図11に示したように、ある程度の数の分子がエネルギーの高い準位にいる占有数分布が平均的配置としてできあがるのである。

式(9)、(10)はあらゆるテキストに書かれている束縛条件であるが、実は、混乱を招きやすい式である。 N と E を固定することは、 E/N 、つまり1分子あたりの平均エネルギー $\langle \varepsilon \rangle$ ($= E/N$) が固定(指定)されることを意味する。 N と E で $\langle \varepsilon \rangle$ が決まる以上、「 N と E の固定」を「 $\langle \varepsilon \rangle$ の固定」と言い換えても、単なる言い換えにすぎずメリットがないように思われるかもしれない。しかし、束縛条件の意味を理解するには、「 N と E の固定」よりも「 $\langle \varepsilon \rangle$ の固定」の方が適切であり重要である。

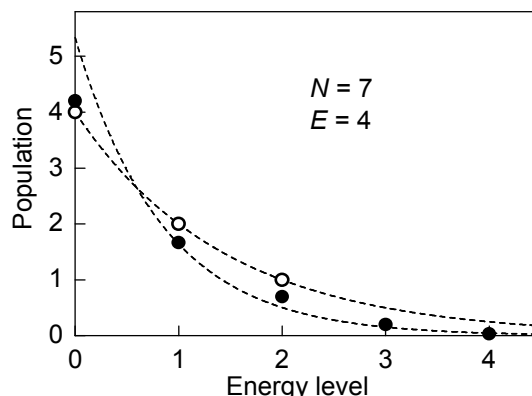


図12. $N=7, E=4$ 系の \bar{n}_i (●)と n_{mi} (○)の比較 (破線は指数関数による回帰線。 n_{mi} は図11に対応している)

¹ この「分子」は molecule の意味ではなく numerator の意味である。

² 等差級数 $0+1+2+\dots+N-1=N(N-1)/2$ である。扱っている現実の系の状態(温度)を反映するためには、1分子あたりのエネルギー E/N が一定でなければならないから E が N に比例する必要がある。(詳細は後述)

³ 拘束条件とも呼ぶ。

⁴ 「未定乗数法」と呼ぶこともある。

なぜならば、式(9)と式(10)を“2つの束縛条件”と表現すると、 N と E を別々に指定できるように考えてしまう(ことがある)からである¹。上述の例では、 $N=7$ 、 $E=4$ という条件に固定したので、1分子あたりの平均エネルギーは $\langle \varepsilon \rangle = E/N = 4/7 = 0.571$ であるが、仮に、 E を $E=4$ に固定したまま N を2倍に増やして $N=14$ とすると、当然ながら、1分子あたりの平均エネルギーは半分($\langle \varepsilon \rangle = 4/14 = 0.286$)に減少してしまう。しかし、もともとやりたいことは、室温(300 K)において圧力1 barの気体の分子のエネルギー分布を明らかにし、その分布からマクロな物理量(エンタルピーやエントロピーなど)の平均値(期待値)を導き出すことである。1分子あたりの平均エネルギーの低下(変化)は気体の温度の低下(変化)を意味するので、 N と E をバラバラに指定したのでは、対象として考えているマクロな物質(たとえば、300 Kで1 barの気体)の状態に対応しない状態を(束縛条件として課してしまうことになる(それはマズイ)。言い換えると、 N と E をそれぞれ独立に設定することはできず、常に、その比 E/N で決まる1分子あたりの平均エネルギー $\langle \varepsilon \rangle$ が一定値になるように(N と E を連動させて)設定しなければならないのである。束縛条件を、1分子あたりの平均エネルギーを固定する、という表現に合わせるには、式(10)の両辺を N で割って、

$$\sum_i \varepsilon_i \frac{n_i}{N} = \frac{E}{N} = \langle \varepsilon \rangle \quad (11)$$

と表せばよい。左辺の n_i/N は全分子中のうち準位 i にある分子の割合、つまり、1個の分子が準位 i にある確率であるから、これを p_i で表すと、式(11)は

$$\sum_i \varepsilon_i p_i = \langle \varepsilon \rangle \quad (12)$$

と書くことができる。束縛条件を式(12)の形で表せば、 N と E を連動させて設定することを意識しなくても、指定した $\langle \varepsilon \rangle$ を実現するように任意の N (あるいは E)に対して自動的に E (あるいは N)が決まることになる。

N と E が連動して設定されることを1つの式(12)で表すことができたので、束縛条件は式(12)だけでよいように思える(かもしれない)。しかし、式(12)だけでは、 n_i に代わって新たに変数となった p_i が満たすべき条件が指定されないままになってしまう。そこで、式(9)の両辺を N で割ると、

$$\sum_i \frac{n_i}{N} = \frac{N}{N} = 1 \quad (13)$$

つまり、

$$\sum_i p_i = 1 \quad (14)$$

となり、確率の和が1という、いかなる場合でも満たされるべき束縛条件が得られる。図6~10は、「エネルギーが $\varepsilon = 0, 1, 2, \dots$ である準位に $N=7$ 、 $E=4$ の条件で分子を配置させた」というよりも²、「エネルギーが $\varepsilon = 0, 1, 2, \dots$ である準位に、1分子あたりの平均エネルギーが $\langle \varepsilon \rangle = 4/7 = 0.571$ である状況を $N=7$ として考えた」と表現した方が適切である。

§2 小正準集団と正準集団

§1の議論は多くのテキストに書かれている記述とほぼ同じであるが、その中身を統計力学における「集団」(ensemble; アンサンブル)の考え方と照合しながら見てみよう。まず、§1の議論に関係が深い集団を整理しておくことにする。

¹ こう考えてしまったのは、(大学学部時代の)筆者だけかもしれない。

² もちろん、この表現が誤りというわけではないが。

「小正準集団」(microcanonical ensemble; ミクロカノニカルアンサンブル)

集団を構成する系(メンバー)それぞれの「分子数 N , 体積 V , エネルギー E 」がすべて同じである集団。個々の系は孤立系であり, 系間でのエネルギー交換はない。

「正準集団」(canonical ensemble; カノニカルアンサンブル)

集団を構成する系(メンバー)それぞれの「分子数 N , 体積 V , 温度 T 」がすべて同じである集団。この集団では, 系間でのエネルギー交換が許されているので, 集団全体が温度 T の平衡状態にあるが, 集団を構成している各系のエネルギー E は必ずしも同じではなく, E は1つの系あたりの平均エネルギー $\langle E \rangle = E/N$ のまわりをゆらいでいる。この1つの系あたりの平均エネルギー $\langle E \rangle$ は系の温度 T で決まる一定値である。

これらの集団¹の考え方は1900年に Gibbs によって導入されたものである²。Avogadro 数個の分子を含む系の任意の力学変数の時間平均値を知りたいが, これは現実には不可能な作業³である。そこで, 注目している系の多数の複製(replica)からなる集団を用意⁴, 力学変数の集団平均値を系の力学変数の時間平均値に等しいとするのである⁵。先に述べたように, エネルギーが等しい系(正確には N, V, E が等しい系)の微視状態(つまり小正準集団の構成メンバー)はすべて同じ確率で出現すると仮定する「等先験確率」と, ここで述べた「集団平均値=時間平均値」の原理が統計力学の屋台骨を支える2大原理である。

では, 先に示した $N=7, E=4$ の例(図6~10)を集団に関係する言葉を使って記述してみよう。ここでは, 理想気体分子(=衝突によるエネルギー交換はあるが引力や斥力による分子間相互作用はない)を想定する⁶。今, 1個の分子を複製して¹まったく同じ分子を7個作り, それ

¹ 3つ目の集団として「大正準集団」(grandcanonical ensemble; グランドカノニカルアンサンブル)があり, 分子数の変化を許す系(反応や相変化など)の議論において有効であるが, 本書の範囲では, 小正準集団と正準集団が議論に適している。原理的には, ある系に対して, どの集団を適用しても(分子数が十分大きい数であれば)注目している系について同じ結果が得られるが, 最適な集団を用いることで計算の手間を格段に減らすことができる。

² 成書の形としては, J. W. Gibbs, *Elementary Principles in Statistical Mechanics, developed with especial reference to the rational foundations of thermodynamics*, C. Scribner's sons, New York, 1902. において初めて示された。「statistical mechanics」(統計力学)という言葉を用いたのも Gibbs が最初であり, 同書の序文において「物質の構造についての仮定(原子構造など)は一応あきらめて, 統計学的立場をとる」と述べている。しかし, この意義は約20年後の量子力学成立期まで重視されなかった。

(「量子力学の歴史」2章: 19世紀後半(http://homepage3.nifty.com/oya2/physics/qed/qed_02.htm)参照)。

³ これを実行するためには, Avogadro 数本の(Newton または Schrödinger)運動方程式を同時に解かなければならない。

⁴ N, V, T が同じ系をたくさん複製して正準集団を作り, 正準集団をメンバーとする小正準集団を作って物理量の平均値を得る方法は Gibbs により導入された画期的な方法であり, Gibbs の統計熱力学上の偉大な功績の1つである。さいころにたとえると, 系の時間平均を観測することは, 1個のさいころを何度も(たとえば, 1,000回)投げた目を記録することに相当し, 複製した系の集団平均をとることは, 同じさいころを複製し(たとえば, 1,000個), 一度に全部投げた目を記録することに等しい(文献9などに解説あり)。Gibbs の方法は後者の方法を採用したものである。系の「複製」は優れた工夫ポイントであり, 統計熱力学の理解において超重要なキーワードである。統計力学では, 複製により作られた集団を統計集団と呼ぶ。

⁵ 集団平均と時間平均が等しいとする仮説はエルゴード仮説(ergodic hypothesis)と呼ばれ, 現在でもその正当性が議論されているが, この仮説を否定する実験的事実は得られていない。Ergodic(エルゴード性)は, Boltzmann 自身がギリシャ語の ergon(エルゴン=仕事)と ods(オドス=道)を組み合わせで作った言葉である。

⁶ 分子間相互作用がなければ, 1個の分子がもつエネルギー準位構造は分子の個数によらず同じであるから, 複数の分子を扱う場合でも, 準備すべきエネルギー準位構造は単独の分子1個のものだけでよい。

それに名前を付けて温度 T の環境に置く²。7個の分子のエネルギーの和を $E = 4$ としているので、分子1個あたりの平均エネルギー $\langle \varepsilon \rangle$ は $4/7 (= 0.571)$ となるが³、7個の分子すべてが同時に1分子あたりの平均エネルギーをもつわけではなく⁴、ある分子は平均値以上のエネルギーをもち、別の分子は平均値以下のエネルギーをもつ⁵。1個の分子は自分以外の6個の分子からなる温度 T の熱浴中にあると考えられるから、今、対象としている系は1個の分子、つまり、個数($N = 1$)、体積 V 、温度 T の系であり、複製してできた7個が1つの集団である。

個々の分子のエネルギーが決まれば、準位占有数 n_i の組 (= 配置) $\{n_i\}$ が決まる。 N, V, T が同じである系の集まりが正準集団であるから、この分子7個のセットは正準集団であり、ここでは正準集団 A_1 と呼ぶことにする。配置 $\{n_i\}$ が同じでも、異なるエネルギー状態間では名前を付けた分子の置き換えが許されるので、この置き換えにより別のセットが生じる。この新しいセットも個数 ($N = 1$)、体積 V 、温度 T が同じ系が7個集まったものであるから正準集団であり、正準集団 A_2 と呼ぶことにする。§1での説明との比較から、1つの正準集団が§1で示した微視状態1つに対応することがわかるであろう。1つの配置 $\{n_i\}$ から生じる正準集団の数は、1つの巨視状態を構成する微視状態の数と同じであるから式(4)-2で計算することができる(ここでは、1個の分子が1つの系であるから $N = 1$ と記しているが、式(4)-2中の N は複製した分子数であるから式(4)-2には $N = 7$ を代入して計算する⁶)。7個の分子の配置 $\{n_i\}$ が $(6, 0, 0, 0, 1)$ の場合(図6)は正準集団が7個できる(A_1, A_2, \dots, A_7)。別の配置 $\{n'_i\}$ でも同様に正準集団が形成され、 $(5, 0, 2, 0, 0)$ の場合(図7)は正準集団が21個できる(B_1, B_2, \dots, B_{21})。7個の分子が全体でエネルギー4をもつ配置すべてについてカウントすると、(表1に従って)5種類の配置に対してそれぞれ正準集団が形成され、配置ごとに A, B, C, D, E の文字を付けて書き下すと、

$$\begin{aligned} (A_1, A_2, \dots, A_7) &\equiv A && 7\text{個} \\ (B_1, B_2, \dots, B_{21}) &\equiv B && 21\text{個} \\ (C_1, C_2, \dots, C_{35}) &\equiv C && 35\text{個} \\ (D_1, D_2, \dots, D_{42}) &\equiv D && 42\text{個} \\ (E_1, E_2, \dots, E_{210}) &\equiv E && 105\text{個} \end{aligned}$$

¹ いつも1個の分子を複製すればよいわけではない。 n 個の分子からなる n 分子系を1つの系としてエネルギー準位構造を考える場合は、 n 分子系を複製する必要がある。本来、膨大な数(たとえば、Avogadro 数)の複製を行う必要があるが、ここでは§1で扱った分子数7個の場合に対応させて記述しているので、複製数が7個となっている。

² 図6~10において、分子が7個あるとして考え始めたが、その7個は、実は、元になる分子1個を複製して作った7個だったのである。なお、7個作った複製で配置を考えているが、元の1個はどこに行ったのだろう、と心配する必要はない。通常、Avogadro 数オーダーの複製を作ることを想定するから、元の1個の所在は気にしなくてよい。

³ 分子1個あたりの平均エネルギーが切りの悪い数値になったのは、7個の分子が全体で4というエネルギーをもつという(割り切れない数字での)設定の結果であり、特別な意図があるわけではない。

⁴ もともと、図6~10に $\varepsilon = 0.571$ というエネルギー準位はないので、7個のうちどの分子も1分子あたりの平均エネルギーと同じエネルギーをもつことはできない。分子1個あたりの平均エネルギーとちょうど同じエネルギー値の準位がないことはごく普通のことである。

⁵ 気体中の1個の分子のエネルギーが時間とともに変化することに対応して、ここで考えている7個の分子それぞれのエネルギーも、分子1個あたりの平均エネルギー以上であったり以下であったりする。当然ながら、全部の分子が同時に平均エネルギー以上あるいは以下のエネルギーをもつことはない。

⁶ 1つの系に含まれている分子数と複製数の両方に N が使われることが多いので、混同しないように注意する必要がある。(重要!)

となり、全体で210個の正準集団が存在することになる。どの正準集団も、分子数($7N = 7$ 個)、体積($7V$)、エネルギー($E = 4$)が同じであるから小正準集団の構成メンバーとなる¹。以上で、温度 T のもとで体積 V 中にある気体分子1個を1つの系として考え、この分子の複製を7個作って形成された正準集団210個からなる小正準集団ができあがったことになる²。等先験確率の原理により、小正準集団のメンバーはすべて同じ出現確率をもっているので、最も多くの正準集団をもっている配置(上の例では配置 E)が最も優勢な配置(最確配置)を与え、小正準集団全体にわたる n_i の平均値 \bar{n}_i を配置 E の n_i で代用することが可能となる³。この考え方にもとづいて、準位 i がもつ確率 p_i (=分子(1個)が準位 i 上にある確率)、言い換えると、複製した全分子のうち準位 i を占有している分子の割合(n_i/N)を与える式(=Boltzmann 分布式)

$$p_i = \frac{n_i}{N} = \frac{g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT}} \quad (15)$$

が得られる(付録1参照)。 p_1, p_2, \dots の組 $\{p_i\}$ は確率分布を表しており⁴、 n_i の総和が N であるから(式(9))、 p_i の総和は1に規格化されている。式(15)の右辺分母

$$q = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT} \quad (16)$$

を「分子分配関数」(molecular partition function)と呼び q で表す⁵。パラメータまで記せば $q(V, T)$ となる。

分子分配関数 q は単独の分子1個がもつエネルギー準位構造(つまり、 g_i と ε_i)と温度 T にもとづいて計算することができ、(複製した数である) N には依存しない。複製数 N を変えた場合、複製分子全体がもつエネルギー E が N に比例して変わるが、これは、分子1個あたりのエネルギー $\langle \varepsilon \rangle = E/N$ が温度 T によって決まるからである。つまり、複製数 N を変化させても、 E が連動して変化して $\langle \varepsilon \rangle$ が一定値に保たれ、 $\langle \varepsilon \rangle$ が変化しなければ温度 T も変化しないから、 g_i と ε_i と温度 T で決まる分子分配関数 q は変化しない。

¹ 「小」が付くから小正準集団は正準集団より小さいとか、小正準集団が集まって正準集団を形成すると考えてはならない。

² 正準集団が集まって小正準集団を作る(=正準集団が小正準集団の構成メンバーになる)ことを理解することが非常に重要な点である。

³ 最確配置が他の配置を圧倒する(つまり、最確配置を分布の代表とできる)のは、複製した系の数が大きいほど実現しやすい(∞ 個の複製を行えば完璧である)。

⁴ p_i が複製した分子数 N に依存しないことに注意する。

⁵ 1粒子分配関数、1分子分配関数、単位分配関数と呼ばれることもある。記号としては、比較的以前は z で記されることが多かったが、最近では q と書かれることが多い(IUPAC の Green Book は両方とも認めている)。“ z ”の由来は、ドイツ語の Zustandssumme (= sum over states; 状態和)であるが、日本語では「状態数」と誤解しやすいので注意が必要である。

§3 N分子系エネルギーと正準集団分配関数¹

以上の議論では分子間相互作用がないことを前提として議論を進めたが、現実にはすべての分子は相互作用する。言い換えると、2個以上の分子が存在するとき、(別の分子の存在によって)個々の分子のエネルギーは変化し、1分子としてのエネルギー準位構造を表すことが不可能となるから、厳密には、N分子全体を1つの系とするエネルギー準位構造を考えなければならない。このことを以下で具体的に考えてみる。

1分子の3次元並進運動エネルギー

$$\varepsilon = \frac{h^2}{8mV^{2/3}}(i_x^2 + i_y^2 + i_z^2) \quad (17)$$

を考えよう²。ここで、 h はPlanck定数、 m は分子の質量、 V は分子が運動している空間の体積(立方体とする)、 i_x, i_y, i_z は x, y, z 軸方向の並進運動に対応する量子数であり³($1 \leq i_x, i_y, i_z$)、3つの量子数 i_x, i_y, i_z に1組の値を与えることで、エネルギー準位を指定することができる。最低エネルギー準位($i=0$)は $(i_x, i_y, i_z) = (1, 1, 1)$ で与えられ、 $C \equiv h^2/(8mV^{2/3})$ と書くと、最低準位エネルギーは $\varepsilon_0 = 3C$ となる。次のエネルギー準位($i=1$)は $(i_x, i_y, i_z) = (2, 1, 1)$ であり、そのエネルギーは $\varepsilon_1 = 6C$ であるが、同じエネルギーが $(i_x, i_y, i_z) = (1, 2, 1)$ および $(1, 1, 2)$ によっても与えられるから、準位 $i=1$ の縮重度は $g_1 = 3$ となる。準位 $i=2$ は $(i_x, i_y, i_z) = (2, 2, 1)$ であり、そのエネルギーは $\varepsilon_2 = 9C$ である。この準位も、 (i_x, i_y, i_z) の割り振り方が3種類あるから縮重度 $g_2 = 3$ となる。さらに上の準位 $i=3$ は $(i_x, i_y, i_z) = (3, 1, 1)$ で、エネルギーが $\varepsilon_3 = 11C$ 、縮重度は $g_3 = 3$ である。準位 $i=4$ は $(i_x, i_y, i_z) = (2, 2, 2)$ で、エネルギーが $\varepsilon_4 = 12C$ であるが、すべての量子数が同じ値であるから量子数の交換による新しい配置が生じないので縮重度は $g_4 = 1$ である。このようにしてできあがる1分子エネルギー準位構造を示したものが図13である。

次に、1分子エネルギー準位(図13)をもとにして2分子系のエネルギーを考えてみる。まず最低エネルギーは $n_0 = 2$ (1分子エネルギー準位の $i=0$ に分子が2個あるという意味)の場合であり、系のエネルギーは $E_0 = 3C + 3C = 6C$ である。次に高いエネルギーには $n_0 = 1, n_1 = 1$ が対応し、 $E_1 = 3C + 6C = 9C$ となる。ここで、1分子エネルギー準位 $i=1$ は縮重度 $g_1 = 3$ であり、 $i=0$ と $i=1$ 上の分子を区別して扱うから、 $n_0 = 1, n_1 = 1$ という配置の縮重度は $G_1 = (2!/(1!1!)) \times (1^1)(3^1) = 6$ となる(G_i は§1で述べた熱力学的縮重度に対応するものであるから⁴、式(4)を使えば簡単に計算することができる)。さらに次に高いエネルギー状態は $n_0 = 1, n_2 = 1$ および $n_1 = 2$ に対応するものであり、それぞれのエネルギーが $3C + 9C = 12C$ と $6C + 6C$

¹ 本節の議論は、主に、文献2, pp 117~123, 文献6, pp 180~191を基本にしている。

² N分子系のエネルギーを考えると一言っておきながら、結局、1分子かと落胆されるかもしれないが、1分子を基本にして複数分子系を扱うことと、複数分子系をそのまま複数分子系として扱うことの関係や意味を理解するための最初のプロセスとして御理解いただきたい。

³ 並進運動の量子数には通常 n が用いられるが、本書では n を準位占有数として用いているので、代わりに i を用いる。

⁴ N分子系($N \geq 2$)のエネルギーおよび縮重度は1分子系の ε_i および g_i と区別して E_i および G_i で表すことにする。N分子系のエネルギー準位がもつ縮重度 G_i を、1分子系のエネルギー準位 ε_i の縮重度 g_i と区別して「多粒子縮重度」と呼ぶことがある。(文献2, p 118)

4		12C	1
3		11C	3
2		9C	3
1		6C	3
0		3C	1
<i>i</i>		ε_i	g_i

図13. 1分子の並進運動エネルギー準位

= 12C であるから、両方の配置が $E_2 = 12C$ を与える。ただし、 $n_0 = 1$ 、 $n_2 = 1$ は $g_0 = 1$ 、 $g_2 = 3$ より縮重度が $(2!/(1!1!)) \times (1^1)(3^1) = 6$ 、 $n_1 = 2$ は $g_1 = 3$ であるから縮重度が $(2!/(2!)) \times (3^2) = 9$ となり、両方の和から $G_2 = 15$ となる。さらにもう1つ高いエネルギーをもつ配置は、 $n_0 = 1$ 、 $n_3 = 1$ であり、エネルギーは $3C + 11C = 14C$ である。この配置の縮重度は $g_0 = 1$ 、 $g_3 = 3$ より $G_3 = (2!/(1!1!)) \times (1^1)(3^1) = 6$ となる。このようにして構築した2分子系のエネルギー準位を示すと図14のようになり、当然ながら1分子エネルギー準位構造(図13)とはまったく異なる。

次にいよいよ、(真正面から)2分子系のエネルギーを考えることにする。2分子間の相互作用まで考慮に入れた2分子系全体のエネルギーは

$$E = \frac{h^2}{8mV^{2/3}} (i_{1x}^2 + i_{1y}^2 + i_{1z}^2 + i_{2x}^2 + i_{2y}^2 + i_{2z}^2) + U(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2) \quad (18)$$

と書ける。ここで、 U は分子間相互作用を表すポテンシャルエネルギーであり、量子数や変数に付けた下付添字1または2はそれぞれの分子の番号(名前)である。 E の値を計算するためには U の具体的な関数形が必要であり、さらに、 U は2分子の座標(=相対位置)にも依存するため話が非常に複雑になる。そこで、一旦、 U を無視し($U = 0$)¹、右辺第1項だけで2分子系エネ

3		14C	6
2		12C	15
1		9C	6
0		6C	1
<i>i</i>		E_i	G_i

図14. 2分子系の並進運動エネルギー準位
(相互作用なし, MB統計)

¹ 結局、ここでも相互作用を無視するのか、と落胆されるかもしれないが、相互作用(ポテンシャルエネルギー)項がなくても、1分子エネルギー準位構造と2分子系エネルギー準位構造の相違を理解するのに支障はないと思います。

ルギーを考えることにする。分子間相互作用を無視して($U=0$)¹式(18)から得られる2分子系のエネルギー準位構造は、1分子エネルギー準位に2分子を配置して得られたエネルギー準位構造(図14)に一致するはずであるが、それをまず確認しておくことにする²。

式(18)で表される2分子系エネルギーは量子数($i_{1x}, i_{1y}, i_{1z}, i_{2x}, i_{2y}, i_{2z}$)を指定することで与えられる。まず、最低エネルギー準位は、全量子数が最小値1、つまり($i_{1x}, i_{1y}, i_{1z}, i_{2x}, i_{2y}, i_{2z}$) = (1, 1, 1, 1, 1, 1)に対応しており、全系(2分子系)エネルギーは $E_0=6C$ である。次に高い全系エネルギー準位は、6つの量子数のうちの1つが2になった場合に相当し、たとえば、(2, 1, 1, 1, 1, 1)がそれにあたる。この場合、全系エネルギーは $E_1=9C$ であるが、(1, 2, 1, 1, 1, 1)という量子数の組み合わせも同じ全系エネルギー $9C$ を与える。このような量子数のうち1つが2をとる場合の数は $6!/(1!5!) = 6$ 通りであるから、2分子系エネルギー $E_1=9C$ の縮重度は $G_1=6$ となる。次に高いエネルギーは、たとえば、(2, 2, 1, 1, 1, 1)のような配置の場合であり、全系のエネルギーは $E_2=12C$ となる。このとき、6個の量子数のうち2つが2をとり、残りの量子数が1である組み合わせは $6!/(2!4!) = 15$ となるから縮重度は $G_2=15$ である。さらに高い全系エネルギーは(3, 1, 1, 1, 1, 1)の量子数の組み合わせに対応し、全系エネルギーは $E_3=14C$ 、縮重度は $G_3 = 6!/(1!5!) = 6$ となる。以上で2分子系エネルギー準位構造が、(非相互作用系としたので、当然ながら)1分子エネルギー準位に2分子を配置したエネルギー準位構造(図14)と同じであることが確認できた。繰り返しになるが、以上の議論で重要な点は、巨視的な系³(N 分子系)全体のエネルギー準位構造(E_1, E_2, \dots)(図14)は、たとえ分子間力を無視しても、個々の分子のエネルギー準位構造($\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots$)(図13)とは異なるという点である。

上記の例では、2分子系エネルギーを計算する際に、分子間相互作用を無視($U=0$)したために、1分子エネルギー準位構造にもとづいて2分子系のエネルギー準位構造と縮重度を得ることができたが⁴、分子間相互作用が無視できない場合には、 N 分子系の中の1つの分子のエネルギー準位を式表現することは不可能となり、式(18)のポテンシャル項を無視しない2粒子系エネルギーを使って系のエネルギーを扱わなければならない。

N 分子系(体積を V とする)のある物理量の平均値を得るためには、 N 分子系のその物理量を長時間観測した時間平均値を知る必要があるが、先に示した、集団平均を時間平均に等しいとおく統計力学の基本原理を利用して、 N 分子系がもつ様々な物理量の平均値を計算することを考えてみる。今、すでに、(1分子系エネルギー準位構造ではなく、式(18)および図14の意

¹ 「分子間相互作用がない」ことは、成書によっていろいろな表現をされており、「弱い相互作用」(文献2)、「独立系」(文献3)、「理想系」(文献5)、「相互作用のない」(文献4, 6)、などがあるが、これらはすべて同じ意味である。

² そういうクドイ確認は不要であるとお考えの読者は、読み飛ばして先に進まれても結構です。

³ 巨視的な系というのは、必ずしも、肉眼で見えるサイズという意味ではないが、ここで考えた2分子系の扱いを Avogadro 数分子系に適用すれば、肉眼で見えるようになる。

⁴ 分子間相互作用がない場合は、1分子エネルギー準位構造だけから N 分子系エネルギーを知ることができる。このことを、(あの)Schrödinger は「自分だけのエネルギー(private energy)をもっているかのように扱う」と述べている(文献4, p 965)。Schrödinger は量子力学の業績でありにも有名な人物であるが、*Statistical Thermodynamics*, Cambridge University Press, 1946という本を著している。Fermi も、1936年の Columbia 大での講義をまとめた *Thermodynamics* という本を1937年に書き、また、Pauli も、講義をまとめた *Statistical Mechanics (Pauli Lectures on Physics Vol.4)* という本を書いている。これらの事実からも、熱力学や統計力学が量子力学の着想の基本であることがわかるであろう。

味での) N 分子系としてのエネルギー準位構造が得られているとすると、あるエネルギーをもつ1つの N 粒子系を(図14のような)エネルギー準位図上に1つの「●」として表すことができる(図6~10に描かれた図に類似したものであるが、1つの「●」が1個の分子ではなく1つの N 分子系を表していることに注意)。

今、集団平均を得るために、 N 分子系を \tilde{N} 個複製する(図15参照)。複製の際に完全にコピーするものは「1つの系が含む分子数 N , 1つの系の体積 V , 1つの系の温度 T 」であり、複製された系それぞれのエネルギーは異なってもよい¹。その理由は、1つの N 分子系は $\tilde{N}-1$ 個の N 分子系からなる温度 T の熱浴に囲まれているから(つまりエネルギー交換という相互作用をしているから)温度 T は一定であるが²、エネルギーは N 分子系1個あたりの平均エネルギー以上または以下の値をとりうるからである。図15中に書かれた④, ⑤, ⑥はそれぞれ(1個の分子ではなく³) N 分子系を表しており、図中に④, ⑤, ⑥3個しか書かれていないが、実際には複製した数(\tilde{N} 個)だけ N 分子系がある⁴。

1つ1つの N 分子系のエネルギーが決まれば、 N 分子系エネルギー準位構造(たとえば、2分子系エネルギー準位構造：図14)の E_1, E_2, \dots に総数 \tilde{N} 個の N 分子系を割り振った個数 N_1, N_2, \dots の組⁵、つまり配置 $\{N_i\}$ が決まる。 N_1, N_2, \dots の数が異なる配置もあるので、配置に番号を付ける。1という番号を付けた配置は $\{N_{1i}\}$ で表し、2という番号を付けた配置は $\{N_{2i}\}$ で表す。1つの N 分子系は N, V, T が一定であるから N 分子系 \tilde{N} 個のセットは正準集団を形成し、1つの正準集団内の分子数は $\tilde{N}N$ 個、体積は $\tilde{N}V$ である。 N 分子系1つ1つは異なるエネルギーをもっているが、正準集団自身は外部とエネルギーのやりとりをしない孤立系であるから一定のエネルギーをもっており、これを \tilde{E} と表す。 \tilde{E} は複製した個数 \tilde{N} に依存するが⁶、 N 分子系1つあたりの平均エネルギー($\langle E \rangle = \tilde{E}/\tilde{N}$)は決まっているから、複製する個数が同じ(\tilde{N})である限り、 N 分子系 \tilde{N} 個のセット(正準集団)はすべて同じエネルギー \tilde{E} をもつ⁷。

同じ配置 $\{N_{1i}\}$ でも、異なるエネルギー準位の間で N 分子系を入れ替えることにより(図15で配置は同じままで、異なる準位にある④, ⑤, ⑥を入れ替えることに相当する)新しい \tilde{N} 個のセットが生じる。この新しいセットも N, V, T が同じ N 分子系が \tilde{N} 個集まった正準集団であ

¹ N 分子系のエネルギー準位構造(例：図14)を複製するのであり、複製された N 分子系1つ1つがもっているエネルギー自体は同じである必要はない。 N 分子系のエネルギー準位構造が同じであるためには、分子の個数 N と体積 V が同じでなければならないので、複製された系1つ1つに含まれる分子数 N と体積 V はすべて等しい。また、 N 分子系が相互にエネルギー交換を行っているから温度 T も等しい。なお、1つの系の分子数 N と複製する個数 \tilde{N} に同じ N という文字が使われているが、両者の間になら関係はない(N は扱う系自身で決まるが、 \tilde{N} は(人が)複製する数である)。テキストによっては、チルダ(\sim)などを付けず、両方に同じ文字 N を使う場合もあるので注意する必要がある。

² 温度が T である1つの系を \tilde{N} 個複製してそれらを集めても、 \tilde{N} 個全体の温度は T のままである。

³ 「1個の分子ではない」を何度も書いて申し訳ありません。

⁴ \tilde{N} 個複製すると元の1個と合わせて $\tilde{N}+1$ 個の N 分子系ができるので、厳密には $\tilde{N}-1$ 個複製するというべきかもしれないが、通常、 \tilde{N} は膨大な数($\tilde{N} \gg 1$)であるから、ここでは、複製した個数も元の1個と合わせた全個数も \tilde{N} 個と表現する。

⁵ N_i は分子の数ではなく、 N 分子系としてのエネルギー E_i をもつ「系の数」(1つの系は N 分子からなる)であることに注意。

⁶ \tilde{N} の増加にともなって \tilde{E} は増加する。

⁷ どの正準集団にも N 分子系が \tilde{N} 個あり、正準集団1つがエネルギー \tilde{E} をもっているので、 N 分子系1つあたりの平均エネルギー $\langle E \rangle$ は \tilde{E}/\tilde{N} に等しい。

り、エネルギー \tilde{E} をもっている。1つの配置 k の中で N 分子系を入れ替えることにより生じる正準集団の数 \tilde{W}_k は次式(式(4)-2に酷似)で計算することができる。

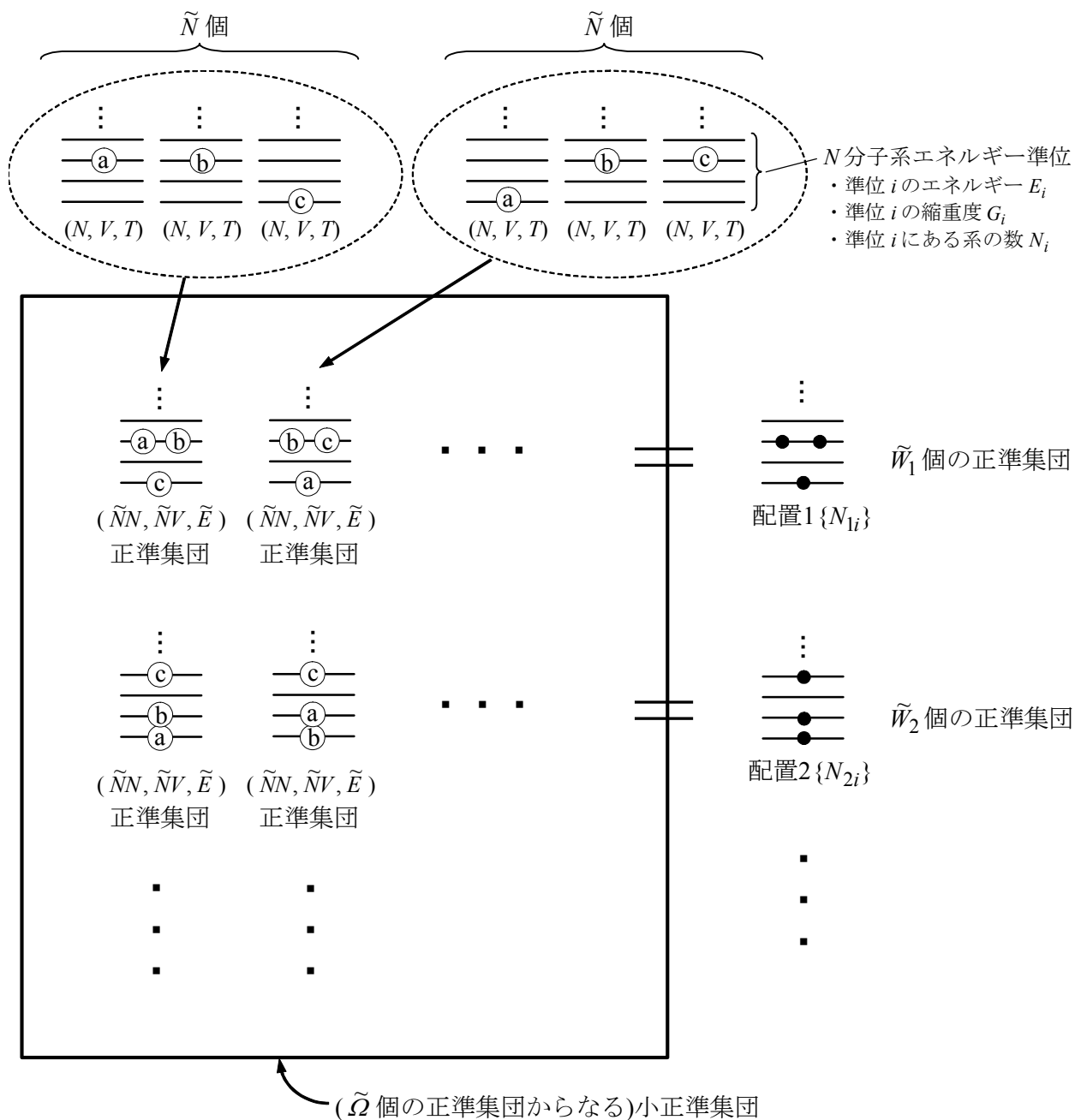


図15. N 分子系正準集団と小正準集団による取扱い概念図

$$\tilde{W}_k = \frac{\tilde{N}!}{\prod_i N_{ki}!} \prod_i (G_{ki})^{N_{ki}} = \tilde{N}! \prod_i \frac{(G_{ki})^{N_{ki}}}{N_{ki}!} \quad (19)$$

なお、 G_{ki} は配置 k での N 分子系エネルギー準位 i の縮重度である。別の配置 $2 \{N_{2i}\}$ についても、 \tilde{N} 個の N 分子系からなる正準集団ができ、異なるエネルギー状態間で N 分子系を入れ替えることにより新しい正準集団ができるが、このようにしてできる正準集団の数 \tilde{W}_2 は配置 $1 \{N_{1i}\}$ に属している正準集団の数 \tilde{W}_1 とは異なっている。以上のようにして形成されたすべての正準集団は、配置 $\{N_{ki}\}$ にかかわらず同じ分子数 ($\tilde{N}N$)、同じ体積 ($\tilde{N}V$)、同じエネルギー (\tilde{E}) をもっているので、小正準集団の構成メンバーとなる¹。

今、知りたいのは、 N 分子系のエネルギー準位 E_i 上にある系の数 N_i の平均値 \bar{N}_i であるが、これを得るためには、(小正準集団の構成メンバーである)全正準集団にわたる N_i の平均値を計算する必要がある。ここで、すべての正準集団のエネルギーが同じであるから、等先験確率の原理により、(図15の大きな四角い枠で囲まれた $\tilde{\Omega}$ 個の)すべての正準集団の出現確率は等しい。したがって、 \bar{N}_i は次式で計算することができる。

$$\bar{N}_i = \sum_k \left(N_{ki} \frac{\tilde{W}_k}{\tilde{\Omega}} \right) = \frac{1}{\tilde{\Omega}} \sum_k N_{ki} \tilde{W}_k \quad (20)$$

ここで、 $\tilde{\Omega}$ は小正準集団の構成メンバーとしての正準集団の総数

$$\tilde{\Omega} = \sum_k \tilde{W}_k \quad (21)$$

であり、 \tilde{W}_k は式(19)で示した1つの配置を構成する正準集団の数である。また、式(20)中の $\tilde{W}_k / \tilde{\Omega}$ は配置 k の重み(出現確率)である。小正準集団の構成メンバー数が膨大な数になれば²、特定の配置が圧倒的に優勢になるのですべての構成メンバーを考慮する必要がなくなり、最確配置のみを考えればよくなる。そこで、束縛条件

$$\sum_i N_i = \tilde{N} \quad (22)$$

$$\sum_i E_i N_i = \tilde{E} \quad (23)$$

のもとで、 \tilde{W}_k の最大値を与える N_i (つまり、 N_1, N_2, \dots の組 $\{N_i\}$) を決定すればよい。式(22)は1つの正準集団の構成メンバー(N 分子系)の数、式(23)は1つの正準集団(= N 分子系 \tilde{N} 個分)のエネルギーである。式(15)を導いたのとほとんど同じ数学的手順(付録1)によって³,

¹ (クドイほど繰り返すが)正準集団が集まって小正準集団を作る(=正準集団が小正準集団の構成メンバーになる)ことを理解することが非常に重要な点である。

² たとえ、対象としている系の分子数 N が小さくても ($N=1$ でも)、複製する数 \tilde{N} が大きければ小正準集団の構成メンバーの数を大きくすることができ、最確配置の圧倒的優勢性が利用できるので、(Gibbs が導入した)系を複製した正準集団を扱う方法は非常に有効である。

³ この事実を、(あの)Schrödinger は「同じ数学的結果の異なった適用」と述べている。(文献4, p 967)

$$\tilde{p}_i = \frac{N_i}{\tilde{N}} = \frac{G_i e^{-E_i/kT}}{\sum_i G_i e^{-E_i/kT}} \quad (24)$$

が得られる。なお、 \tilde{p}_i は N 分子系1つが N 分子系のエネルギー準位 E_i 上にある確率を表しており、 $\tilde{p}_1, \tilde{p}_2, \dots$ の組 $\{\tilde{p}_i\}$ は確率分布を表している¹。式(24)の右辺分母

$$Q = \sum_i G_i e^{-E_i/kT} \quad (25)$$

が「正準集団分配関数」 $Q(N, V, T)$ であり²、 N 分子系の分配関数である。 \tilde{p}_i も Q も \tilde{N} に依存しない³。正準集団分配関数が得られれば、式(24)、つまり、温度 T での N 分子系エネルギー準位に関する確率分布(正準分布⁴) $\{\tilde{p}_i\}$ がわかり、温度 T で正準集団のエネルギー準位 E_i がもつ物理量 X_i の正準集団全体にわたる平均値(期待値) $\langle X \rangle = \tilde{X}/\tilde{N}$ を⁵

$$\langle X \rangle = \frac{\tilde{X}}{\tilde{N}} = \sum_i X_i \tilde{p}_i = \sum_i X_i \frac{N_i}{\tilde{N}} = \sum_i X_i \frac{G_i e^{-E_i/kT}}{\sum_i G_i e^{-E_i/kT}} = \frac{\sum_i X_i G_i e^{-E_i/kT}}{Q} \quad (26)$$

により得ることができる。この意味で、多くのテキストが「分配関数がわかればすべての熱力学量を知ることができる」と述べているのである。なお、 \tilde{X} は N 分子系 \tilde{N} 個がもつ物理量 X の値である。

式(22)と式(23)の束縛条件は \tilde{N} 個で構成される1つの正準集団が小正準集団を構成するメンバーとして満たすべき条件として課せられたものであるが、正準集団の取扱いをしているにもかかわらず、エネルギーが一定(式(23))という小正準集団の定義が現れるために混乱を招く可能性がある。その混乱を避けるには、2つの束縛条件を、正準集団を構成している1つの N 分子系が満たすべき条件に書き換えて

$$\sum_i \tilde{p}_i = 1 \quad (27)$$

$$\sum_i E_i \tilde{p}_i = \langle E \rangle \quad (28)$$

と記せば、正準集団を扱っていることを“実感”できる。 $\langle E \rangle$ は正準集団の構成メンバーである1つ

¹ \tilde{p}_i は確率なので1に規格化されている(i で和をとると1)。

² 「分子分配関数」に対する意味で「集合分配関数」(文献5, 10), 「体系の状態和」(文献3), あるいはそのまま「カノニカル分配関数」と呼ばれることがある。

³ 分子分配関数 q が分子数 N に依存しないことは、正準集団分配関数 Q が \tilde{N} に依存しないことの反映である。

⁴ 成書によっては、ここで得られた分布式も Boltzmann 分布と呼んでいるものもあるが、ここでは1分子ではなく「 N 分子系」ということを意識して Boltzmann 分布ではなく正準分布と呼ぶが、Boltzmann 分布も正準分布の1つである。

⁵ 難しく表現したが、要するに、 N 分子系1つあたりの物理量 X (たとえば、エネルギー、圧力、エントロピー、化学ポテンシャルなど)の平均値 $\langle X \rangle$ の意味である。物理量の平均値 $\langle X \rangle$ と正準集団分配関数 Q の関係は付録2で示す。

の N 分子系あたりの平均エネルギーである。

§1で扱った式と本節の式(19)~(25)の間には次のような対応関係がある。

	1分子系	↔	N 分子系	
式(4)-2	$W_k = N! \prod_i \frac{(g_{ki})^{n_{ki}}}{n_{ki}!}$	↔	$\tilde{W}_k = \tilde{N}! \prod_i \frac{(G_{ki})^{N_{ki}}}{N_{ki}!}$	式(19)
式(5)	$\Omega = \sum_k W_k$	↔	$\tilde{\Omega} = \sum_k \tilde{W}_k$	式(21)
式(6)	$\bar{n}_i = \frac{1}{\Omega} \sum_k n_{ki} W_k$	↔	$\bar{N}_i = \frac{1}{\tilde{\Omega}} \sum_k N_{ki} \tilde{W}_k$	式(20)
式(9)	$\sum_i n_i = N$	↔	$\sum_i N_i = \tilde{N}$	式(22)
式(10)	$\sum_i \varepsilon_i n_i = E$	↔	$\sum_i E_i N_i = \tilde{E}$	式(23)
式(15)	$p_i = \frac{n_i}{N} = \frac{g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}$	↔	$\tilde{p}_i = \frac{N_i}{\tilde{N}} = \frac{G_i e^{-E_i/kT}}{\sum_i G_i e^{-E_i/kT}}$	式(24)
式(16)	$q = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT}$	↔	$Q = \sum_i G_i e^{-E_i/kT}$	式(25)

また、1つの系が準位 i にある確率と1つの系あたりの平均エネルギーの対応は下記のように表される。

	1分子系	↔	N 分子系	
式(14)	$\sum_i p_i = 1$	↔	$\sum_i \tilde{p}_i = 1$	式(27)
式(12)	$\sum_i \varepsilon_i p_i = \langle \varepsilon \rangle$	↔	$\sum_i E_i \tilde{p}_i = \langle E \rangle$	式(28)

以上、物理量ごとに、 $W_k \leftrightarrow \tilde{W}_k$, $g_{ki} \leftrightarrow G_{ki}$ ($g_i \leftrightarrow G_i$), $n_{ki} \leftrightarrow N_{ki}$ ($n_i \leftrightarrow N_i$), $\Omega \leftrightarrow \tilde{\Omega}$, $\bar{n}_i \leftrightarrow \bar{N}_i$, $N \leftrightarrow \tilde{N}$, $E \leftrightarrow \tilde{E}$, $p_i \leftrightarrow \tilde{p}_i$, $\varepsilon_i \leftrightarrow E_i$, $q \leftrightarrow Q$, $\langle \varepsilon \rangle \leftrightarrow \langle E \rangle$ という対応になっている。上記の対応からも、分子分配関数(式(16))は正準集団分配関数(の1つ)であり、 $q(V, T) = Q(N=1, V, T)$ と表せることがわかる¹。式(15)と式(24)の構造を共通の言葉でまとめると、

- 中辺分母=複製した系の数
- 中辺分子=複製した系のうち、系のエネルギー準位 i にある系の数
- 右辺分母=分配関数(全エネルギー準位 i について右辺分子の和をとったもの)
- 右辺分子=系の各エネルギー準位 i の縮重度と各準位 i の Boltzmann 因子²

となる。なお、1分子系と N 分子系の取扱いの共通点および相違点を表したものが図16と図17である。

上記の対応で注意すべきことは、左列で複製分子の総数を表す N と右列で1つの系に含まれる分

¹ $N=1$ の場合でも“集団”と呼ぶことに違和感を抱くかもしれないが、 N 分子系1つを指して集団と呼んでいるわけではなく、 N 分子系($N \geq 1$)を複製することで作った正準“集団”を利用して得られた分配関数という意味である。

² エネルギー準位 i の Boltzmann 因子とは「 $e^{-(\text{準位}i\text{のエネルギー})/kT}$ 」である。

子数を表す N に同じ文字 N が使われるために、左列と右列の N が同じものを表していると勘違いすることがあるという点である(右列の N に相当する数値は左列では1である)。たとえば、§1の図6~10や§2が7分子系を扱っていると考えてしてしまうことがあるが、1つの系が7分子からなる7分子系のエネルギー準位構造にもとづいて考えたわけではなく、分子1個の系のエネルギー準位構造だけを用いて1個の分子を7個複製して($\tilde{N}=7$)、7個の分子を扱ったのである。§2では左列の取扱いで式(15)を導出したが、その取扱いを右列の変数で表すと、 $N=1$, $\tilde{N}=7$, $\tilde{E}=4$ ($\tilde{E}/\tilde{N} = 4/7 = 0.571$)となる。また、式(15)中辺分母に分子数 N があるために、式(16)の分配関数を N 分子系の正準集団分配関数であると解釈してしまう場合もあるがこれも誤りである(正しくは、1分子系の正準集団分配関数、つまり、分子分配関数である)。

その他、分子分配関数が小正準集団分配関数であると誤解してしまう場合がある。誤解の原因は、分子分配関数の導入において、「分子数、体積、温度」が「1(個), V, T 」という一定値であるがエネルギーが異なる系を N 個複製し、正準集団としての取扱いを進め、最確配置を求める段階で、「系の全分子数が N に、系の全エネルギーが E に固定されている」という表現とともに式(9)と式(10)が束縛条件として示されると、「 N と E が固定=小正準集団」という“条件反射”をしてしまい、得られる分配関数(=分子分配関数)が小正準集団の分配関数であると考えてしまうためである。これは、正準集団の構成メンバー個々のエネルギーは異なっても温度 T は同じなので、構成メンバー1つ(1分子)あたりの平均エネルギー $\langle \varepsilon \rangle = E/N$ がどの正準集団でも同じであり、1つの正準集団には同じ数 N のメンバー(分子)が含まれているから、1つの正準集団のエネルギー E は一定値である、という論理をフォローしにくいからである。式(9)と式(10)の束縛条件の意味を正しく理解するには、「正準集団は小正準集団の構成メンバーとなる」ことを理解する必要がある¹。すでに述べたが、束縛条件として小正準集団の定義を持ち出してきたことがあらわに見えないよ

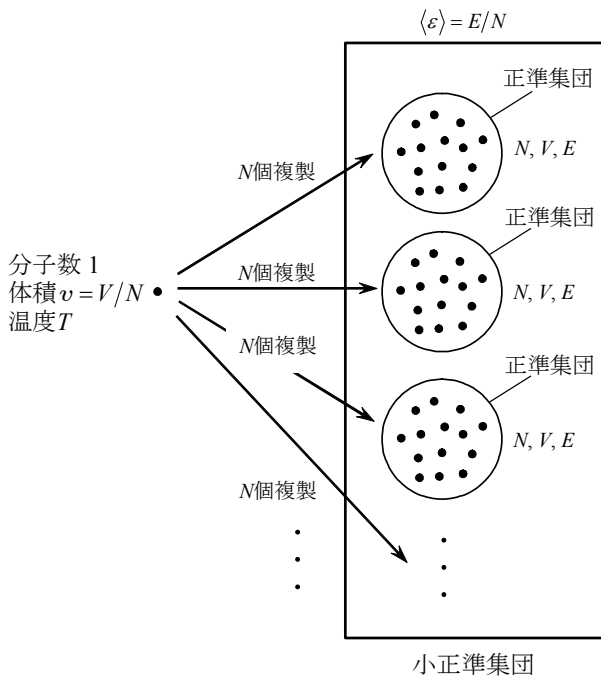


図16. 1分子系の統計集団の取扱い

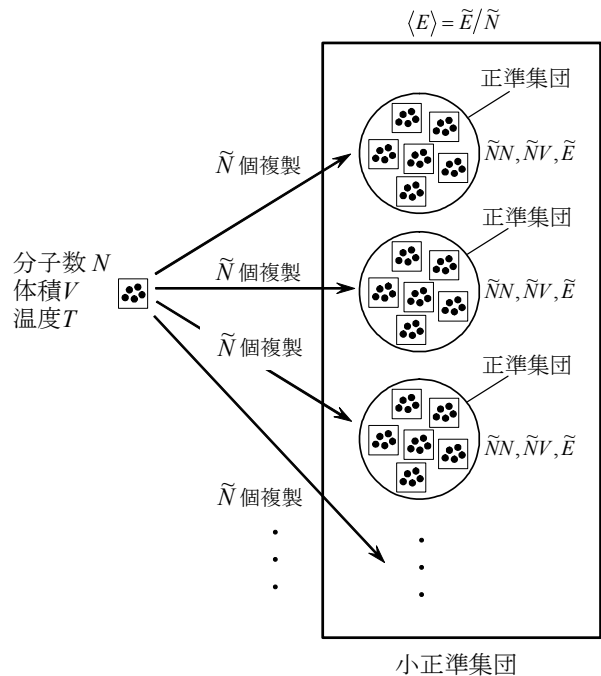


図17. N分子の統計集団の取扱い

¹ 文献6は「正準集団はそれ自身 N, V, E 一定の系であり、したがって小正準集団の一員であることに注目しよう」(p 189)と書いている。(さすが名著である)

うにするには、2つの束縛条件を、確率の規格化条件である式(27)と1つの系あたりの平均エネルギーが一定という条件である式(28)として理解するとよい。

さらなる誤解の例として、言葉のイメージによる勝手な連想「分子分配関数 → 1分子系 → 小さい系 → 小正準集団分配関数」によって、分子分配関数が小正準集団分配関数であると勘違いすることがある。多くのテキストで、正準集団という言葉が出てくる前に分子分配関数が導かれることが多く、解説が、小正準集団 → 正準集団 → 大正準集団という展開で書かれている(であろう)という思い込みから、分子分配関数が小正準集団分配関数であると誤解してしまうのである¹。なお、小正準集団分配関数²=微視状態総数 $\Omega(N,V,E)$ であり、分子分配関数とはまったく異なるものである。

§4 分子分配関数 $q(V,T)$ と正準集団分配関数 $Q(N,V,T)$

分子間には必ず相互作用があるから、厳密な意味で現実の複数分子系に分子分配関数なるものは存在せず³、正準集団分配関数が系の正しい分配関数である。しかし、式(18)からもわかるように、分子間相互作用を含めて正準集団分配関数を計算しようとする、分子間ポテンシャル U 由来の (U が \exp の指数部に入った) 「配置分配関数⁴」と呼ばれる因子を計算する必要が生じ、計算を行うための工夫や近似が必要になる⁵。したがって、分子間相互作用が無視できない場合には1分子エネルギーを表現することができないが、(室温で低圧の気体を理想気体であるとみなしても構わないのと同様に)相互作用が小さい系においては、すべての分子が同じ1分子エネルギー準位をもつと近似することができる。以下では、分子間相互作用が無視できる場合に、正準集団分配関数 Q と分子分配関数 q がどのような関係で結ばれるかを考えることにする。

まず、図14に示した2分子系エネルギー準位にもとづいて正準集団分配関数 $Q(N=2,V,T)$ を与える式を考えると、

$$Q(N=2,V,T) = \sum_i G_i e^{-E_i/kT} \quad (29)-1$$

$$= e^{-6C/kT} + 6e^{-9C/kT} + 15e^{-12C/kT} + 6e^{-14C/kT} + \dots \quad (29)-2$$

となる。一方、分子分配関数 $q(V,T)$ は、図13に示した1分子エネルギー準位から計算することができる。

$$q(V,T) = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT} \quad (30)-1$$

$$= e^{-3C/kT} + 3e^{-6C/kT} + 3e^{-9C/kT} + 3e^{-11C/kT} + \dots \quad (30)-2$$

ここで、 q^2 を計算してみると、

¹ ここで紹介した誤解や勘違いは、(恥ずかしながら)すべて筆者自身が学部学生時代が陥ったものです。

² 小正準集団の場合、分配関数とは呼ばず、単に状態和あるいは(微視)状態数という場合が多い。

³ 「複数分子 ≠ 1分子」であるから分子分配関数がないと述べているわけではない。複数の分子を扱う場合でも、分子間相互作用がなければ(独立系であれば)、分子分配関数は計算することができる。

⁴ 古典論的に積分で計算する際には「配置積分」とも呼ばれる。

⁵ この工夫や近似は凝縮相化学の理論的取扱いにおける重要なテーマである。

$$q^2 = (e^{-3C/kT} + 3e^{-6C/kT} + 3e^{-9C/kT} + 3e^{-11C/kT} + \dots)(e^{-3C/kT} + 3e^{-6C/kT} + 3e^{-9C/kT} + 3e^{-11C/kT} + \dots) \quad (31)-1$$

$$= e^{-6C/kT} + (2 \times 3)e^{-9C/kT} + (2 \times 3 + 9)e^{-12C/kT} + (2 \times 3)e^{-14C/kT} + \dots \quad (31)-2$$

$$= e^{-6C/kT} + 6e^{-9C/kT} + 15e^{-12C/kT} + 6e^{-14C/kT} + \dots \quad (31)-3$$

となり、これは式(29)の Q に等しい。つまり、 $Q(N=2, V, T) = [q(V, T)]^2$ が成立する。この関係を N 粒子系に拡張するには次式で表される多項定理を用いればよい。

$$(x_1 + x_2 + x_3 \dots)^N = \left(\sum_j x_j \right)^N = \sum_{\{n_j\}} \frac{N!}{\prod_j n_j!} \prod_j (x_j)^{n_j} \quad (\text{ただし, } \sum_j n_j = N) \quad (32)$$

式(32)第3式の和は、 $\sum n_j = N$ を満たすすべての n_1, n_2, \dots の組 $\{n_j\}$ について和をとることを意味している。式(30)-1を N 乗すると、

$$[q(V, T)]^N = \left(\sum_j g_j \exp(-\varepsilon_j/kT) \right)^N \quad (33)-1$$

$$= \sum_{\{n_j\}} \frac{N!}{\prod_i n_i!} \prod_j [g_j \exp(-\varepsilon_j/kT)]^{n_j} \quad (33)-2$$

$$= \sum_{\{n_j\}} \frac{N!}{\prod_j n_j!} \left(\prod_j (g_j)^{n_j} \right) \left(\prod_j \exp(-\varepsilon_j n_j / kT) \right) \quad (33)-3$$

$$= \sum_{\{n_j\}} \left(N! \prod_j \frac{(g_j)^{n_j}}{n_j!} \right) \exp(-\sum_j \varepsilon_j n_j / kT) \quad (33)-4$$

が得られる。式(33)-4の中の

$$N! \prod_j \frac{(g_j)^{n_j}}{n_j!} \quad (34)$$

の部分は、式(4)の W_k とまったく同じ形であり、ある1組の配置 $\{n_i\}$ がもつ状態の数(縮重度)である。ある1組の $\{n_i\}$ が与えるエネルギーが E_i であれば、

$$G_i = N! \prod_j \frac{(g_j)^{n_j}}{n_j!} \quad \text{および} \quad \sum_j \varepsilon_j n_j = E_i \quad (35)$$

と書くことができるから、式(33)-4は

$$[q(V, T)]^N = \sum_i G_i \exp(-E_i/kT) \quad (36)$$

と表される。式(36)の右辺は、式(25)で定義した正準集団分配関数 $Q(N, V, T)$ であるから、

$$Q(N, V, T) = [q(V, T)]^N \tag{37}$$

が得られる。

式(37)は、量子力学において、多電子系の固有関数が(電子相関を無視すれば)1電子固有関数の積として近似的に表されることに似ている。また、量子力学において、系の固有関数 ψ がわかればその系の物理量 X のすべての期待値(平均値)を $\int \psi^* X \psi d\tau$ から知ることができることは、統計熱力学において系の分配関数 Q がわかればその系の熱力学的性質をすべて知ることができることに似ている。多電子系の Schrödinger 方程式の厳密解が得られないのと同様に、相互作用系の厳密に正確な(正準集団)分配関数を得ることはできない。しかし、厳密解が得られなくても、量子論の世界では分子軌道法が、凝縮系統計熱力学の世界では格子理論、分布関数理論、摂動展開理論などが近似法として開発され発展してきたのである。

では、いよいよ具体的に N 分子系の熱力学量を計算してみよう。ここでは、エントロピー S を計算してみることにする。エントロピー S は分配関数 Q を用いて

$$S = \frac{E}{T} + k \ln Q \tag{38}$$

と表される¹。 N 個の単原子分子からなる理想気体を考えることにすると²、 $E = (3/2)NkT$ であるから、

$$S = \frac{3}{2}Nk + k \ln Q \tag{39}$$

これに式(37)を代入して

$$S = \frac{3}{2}Nk + k \ln(q^N) \tag{40}$$

を得る。今、単原子分子気体(N 分子系)を考えているから、分子分配関数 q として(3次元)並進運動分子分配関数 q_t を考えればよく³、 q_t は

$$q_t = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V \tag{41}$$

で与えられるから⁴、

¹ 本式の導出は付録2に記す。

² 理想気体を仮定した時点で、分子間相互作用を無視することを“宣言”したことになる。

³ 単原子分子の運動自由度は並進のみで、回転、振動の自由度はない。

⁴ q_t の導出過程はほとんどの物理化学のテキストに示されているので、参照してください。

$$S = \frac{3}{2}Nk + k \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V \right]^N \quad (42)$$

となる。ここまでの展開や得られた結果に誤りはなさそうに見えるが、はたしてこれで正しいのであろうか。正否を判断するために次の問題を考えてみることにする。

体積 $2V$ の容器が仕切り板で等しい体積 V の2つの部分に分けられており、それぞれの部分には同種の単原子理想気体が N 分子ずつ入っている。仕切り板を取り除く前後の全系のエントロピー変化を計算せよ。ただし、全系の温度は T で一定であるとする。

混合前の全系のエントロピーは、2つの部分の気体のエントロピーの和である。2つの部分の気体はまったく同じ状態(N, V, T)であるから、仕切り板を取り除く前の全系のエントロピー S_0 は、式(42)を2倍して、

$$S_0 = 3Nk + 2k \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V \right]^N \quad (43)$$

と書くことができる。仕切り板を取り除いたあとの全系は、分子数 $2N$ 、体積 $2V$ 、温度 T となるから、仕切り板除去後のエントロピー S_1 は

$$S_1 = 3Nk + k \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} 2V \right]^{2N} = 3Nk + 2k \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} 2V \right]^N \quad (44)-1$$

$$= 2k \ln 2^N + 3Nk + 2k \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V \right]^N \quad (44)-2$$

$$= 2k \ln 2^N + S_0 \quad (44)-3$$

となる。したがって、仕切り板を取り除く前後でのエントロピー変化 ΔS が、

$$\Delta S = S_1 - S_0 = 2k \ln 2^N = 2Nk \ln 2 \quad (45)$$

と得られる。仕切り板で分けられた2つの部分に入っている気体が異なる種類であれば、仕切り板を取り除くことで混合エントロピー $\Delta S > 0$ が生じ¹、定温条件下であれば $\Delta G = \Delta G - T\Delta S = -T\Delta S < 0$ となり、気体分子の混合過程が自発的に進行するという事実に矛盾しない。しかし、今の問題の場合、仕切られた2つの部分に入っているのは同種の気体であるから、仕切り板が取り除かれる前後で全気体の状態にまったく変化がなく、エントロピーにも変化

¹ 実は、混合エントロピーが生じるのは、(名前に「混合」が付いているが)混合することが本質的なことではなく、仕切られていた2種類の理想気体それぞれが、体積 V から体積 $2V$ の空間に広がるのが本質的なことである。2種類の気体がたとえ混ざらなくても、それぞれの気体が体積 V から体積 $2V$ の空間に広がれば、系全体のエントロピー増加は、混合エントロピーの増加分と等しくなる。前もって、体積 V から体積 $2V$ に広げておいた2種類の理想気体を混合しても、混合後の全体積が $2V$ であればエントロピーは増加しない。

がないはずである¹。にもかかわらず、(混合)エントロピーが変化(増加)するのは不可解²である。

実は、仕切り板を取り除く前後のエントロピー計算に用いた式(42)に問題が潜んでいるのである。エントロピーは示量性の熱力学関数であるから、 V と N の比 V/N を一定に保ったまま V あるいは N が2倍になるとき(= V と N のいずれもが2倍になるとき)、エントロピー自身も2倍にならなければならない³。しかし、式(43)と(44)は V と N を2倍にしても2倍にならない。このことは、式(42)を検討するとよくわかる。式(42)を変形して得られる

$$S = \frac{3}{2} Nk + k \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V \right]^N = \frac{3}{2} Nk + Nk \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V \right] \quad (46-1)$$

$$= Nk \ln V + \frac{3}{2} Nk + Nk \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \right] \quad (46-2)$$

の右辺第2項および第3項は示量的であるが(N が2倍になれば大きさが2倍になる)、第1項は $\ln V$ という示量的でも示強的でもない因子になっている、これが、 S が示量的な関数になっていない原因である(つまり、式(42)は正しくない)。式(39)、(41)が正しいのに式(42)が正しくないということは、式(40)に問題があることになる。では、式(40)あるいは式(42)をどう修正すればいいだろうか。

固体のように粒子(=原子や分子)の位置(格子点)が固定されている場合、粒子の運動領域は格子点近傍に限られており、粒子同士が運動領域を共有することはない。つまり、同種粒子であってもその位置によって粒子を区別することが可能である。これに対して、気体や液体では、粒子は体積 V の中を常に位置座標を変化させながら動いており、すべての粒子の運動領域が V である。このように、運動する空間を共有している同種分子は区別することができないのである。したがって、同種であっても区別できるとしたことによる N 個の分子の置き換えの数(順列)を反映している式(3)、式(4)、式(33)、(35)などにある因子 $N!$ が不要であることになる($N!$ 倍の数えすぎを解消する必要がある)。そこで、 N 分子系に対する式(37)の正準集団分配関数 Q を $N!$ で割った

$$Q(N, V, T) = \frac{[q(V, T)]^N}{N!} \quad (47)$$

¹ 気体に板を差し込んで仕切ったり、その板を取りはずしたりするたびにエントロピーが減ったり増えたりするのは、いかにも不自然である。

² この問題は、いわゆる「Gibbsのパラドクス」と呼ばれるもので、量子力学誕生以前に提示され、Planck, Einstein, Ehrenfest, Schrödingerら、のちに量子力学構築の立役者となる多くの(蒼々たる)研究者を悩ませた大問題であった。1/ $N!$ による補正の必要性はGibbs自身によって示され、 $N!$ の数えすぎを修正する必要性は認められていたが、正当な理由付けができず、最終的には量子論(量子統計)によって解決された。(文献3, p 225)

³ 物質の密度 ρ 、質量 m 、体積 V でいうと($\rho = m/V$)、密度は示強性物理量であり、質量と体積は示量性物理量である。示量性物理量(質量と体積の両方)が2倍になるとき示強性物理量(密度)は変化しない。

を、気体や液体の同種 N 分子系の分配関数として用いる必要がある。この、MB 統計の結果を $N!$ で割る方法による統計を「補正 Maxwell-Boltzmann 統計」(以下、補正 MB 統計)と呼ぶ¹。式(41)を式(47)に代入したものを式(39)に代入すると、 N, V, T 状態の理想気体のエントロピーは

$$S = \frac{3}{2} Nk + k \ln \left\{ \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V \right]^N / N! \right\} \quad (48)-1$$

$$= \frac{3}{2} Nk + k \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V \right]^N - k \ln N! \quad (48)-2$$

$$= \frac{3}{2} Nk + Nk \ln V + Nk \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \right] - Nk \ln N + Nk \quad (48)-3$$

$$= Nk \ln \frac{V}{N} + Nk \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \right] + \frac{5}{2} Nk \quad (48)-4$$

つまり、

$$S = Nk \left[\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) + \frac{5}{2} \right] \quad (49)$$

と表されることになり、 S が(ちゃんと)示量性物理量になっている²。式(49)にもとづけば、先に示した問題(Gibbs のパラドクス)の解は容易に得られる。仕切り板を取り除く前のエントロピー S_0 は式(49)の2倍であり、仕切り板を取り除いたあとのエントロピー S_1 は、 V と N をそれぞれ2倍すればよい。このとき、 $2V/2N = V/N$ であるから右辺の[]内は仕切り板を取り除く前と同じ値になり、先頭の N が $2N$ になるだけであるから、結局、 $S_1 = S_0$ (つまり $\Delta S = 0$) となり、仕切り板を取り除く前後でエントロピーに変化がないことが(式変形をするまでもなく)容易にわかる。したがって、仕切り板で分離されている気体が同種分子であるにもかかわらず、仕切り板を取り除くと(混合)エントロピーが増大するという不可解な結果(式(45))は式(47)で導入した $1/N!$ という因子により回避できたのである。式(49)は1913年に導出されたもので Sackur-Tetrode の式と呼ばれている³。

では、仕切り板で分離されている気体が異種粒子(A と B)である場合にも式(49)が正しい結果を与えるかどうかチェックしておこう。式(49)の V と N に依存しない部分をまとめて C と表すと、

¹ 「修正 Maxwell-Boltzmann 統計」ともいう。

² 本来、対数の真数は無次元量であるべきだが、ここでは、各項が示量的か示強的かを判断しやすいように、真数を分解して記した。

³ 1913年は量子力学の確立(1926年)より前である。

$$S = Nk \left(\ln \frac{V}{N} + C \right) \quad (50)$$

と書ける。今、混合前の分子種 A と B それぞれの分子数を N_A , N_B と書くと(ここでは、仕切られた部分の体積を V_A および V_B とし、 $V_A \neq V_B$ および $N_A \neq N_B$ と仮定する。また、気体 A と B の混合前の圧力は同じ(p)であるとする)、混合前のエントロピー S_0 は、

$$S_0 = N_A k \left(\ln \frac{V_A}{N_A} + C_A \right) + N_B k \left(\ln \frac{V_B}{N_B} + C_B \right) \quad (51)$$

であり、混合後のエントロピー S_1 は、2種類の気体が理想気体であるから、体積 $V_A + V_B$ に広がった気体 A と B それぞれのエントロピーの和としてよく、

$$S_1 = N_A k \left(\ln \frac{V_A + V_B}{N_A} + C_A \right) + N_B k \left(\ln \frac{V_A + V_B}{N_B} + C_B \right) \quad (52)$$

となる。これらより、エントロピー差 $\Delta S = S_1 - S_0$ は

$$\Delta S = k \left(N_A \ln \frac{V_A + V_B}{V_A} + N_B \ln \frac{V_A + V_B}{V_B} \right) \quad (53)$$

が得られる。 $pV_A = N_A kT$ と $pV_B = N_B kT$ より $p(V_A + V_B) = (N_A + N_B)kT$ が成立するので、

$$\frac{V_A + V_B}{V_A} = \frac{N_A + N_B}{N_A} = \frac{1}{x_A} \quad \text{および} \quad \frac{V_A + V_B}{V_B} = \frac{N_A + N_B}{N_B} = \frac{1}{x_B} \quad (54)$$

と書けるから(x_A , x_B は混合後の気体 A, B の分率)、いわゆる混合エントロピーの式

$$\Delta S = -k(N_A \ln x_A + N_B \ln x_B) \quad (55)$$

が得られる¹。また、 $V_A = V_B$ であれば $N_A = N_B$ であり、同時に $x_A = x_B = 1/2$ であるから $\Delta S = 2Nk \ln 2$ となり、2種類の気体の混合エントロピーが正しく得られている。

「区別できる」「区別できない」という言葉には注意が必要である。同種分子は見かけが同じであるから区別できないと考えてはならない。先に述べたように、同種であることは区別できないことの十分条件ではなく、同種分子が同じ空間を運動(共有)している(=非局在)から区別できないのである。逆に、同種分子でも、限定された場所(空間)にある場合(=局在)には区別がつくことになる。したがって、 N 個の振動子や回転子の正準集団分配関数を計算する場合は、同種の分子の場合でも因子 $1/N!$ は不要であり式(37)の形(MB 統計)でよい。また、並進運動の場合とは違い、分子分配関数に体積の因子が入らない。これは、振動や回転は重心の移動がない運動であり、振動や回転によって粒子同士が運動空間を共有するということが起こらないからである。したがって、非局在同種分子の Q を運動自由度に分解して記すと、

$$Q = \frac{q^N}{N!} = \frac{(q_t q_v q_r)^N}{N!} = \frac{(q_t)^N}{N!} \cdot (q_v)^N (q_r)^N = Q_t \cdot Q_v \cdot Q_r \quad (56)$$

¹ 分子数を N_i , Avogadro 定数を N_A , 物質量を n_i , 気体定数を R と表すと、 $N_i k = n_i N_A k = n_i R$ である。

表2. 異種・同種分子および局在・非局在系での N 分子系正準集団分配関数(独立系)

分子種	局在・非局在	正準集団分配関数 $Q(N, V, T)$
異種	局在	$[q(V, T)]^N$
異種	非局在	
同種	局在	
同種	非局在	$\frac{[q(V, T)]^N}{N!}$

となる¹。以上、分子間相互作用が無視できる場合の、正準集団分配関数 $Q(N, V, T)$ と分子分配関数 $q(V, T)$ の関係をまとめると表2のようになる。

正準集団分配関数 $Q(N, V, T)$ に $N=1$ を代入すると、局在系、非局在系のいずれにおいても $Q(N=1, V, T) = q(V, T)$ が得られ、分子分配関数が正準集団分配関数の特別な場合 ($N=1$) に相当していることがわかる。正準集団の取扱いの特徴(利点)は、たとえ N が小さい値でも \tilde{N} が大きければ小正準集団の構成メンバーを大きくすることができる点であり (N が必ずしも大きくなくても ($N=1$ でも)) 統計力学の基本原理を適用しうることにある。これまでも繰り返し述べたように、現実の複数分子系には必ず分子間相互作用が存在するので、分子分配関数は厳密な意味で正しいものではなく、正準集団分配関数 Q を分子分配関数 q で表すことはできない。分子間相互作用が無視できるほど小さい系でのみ、 Q を q に結びつけることができる ということを忘れてはならない。

表2において、同種粒子の非局在系の分配関数 Q が分母に膨大な因子 $N!$ をもつために、同種粒子の局在系の分配関数に比べて非常に小さい数になると思われるかもしれないが、そもそも局在系と非局在系の分子分配関数 q は等しくなく、非局在系の分子分配関数 q の方が局在系の q よりもはるかに大きい。したがって、通常は、 $N!$ で割られても非局在系の分配関数 Q の方が局在系の Q よりも大きい。

また、議論の途中で得られた式(49)について注意すべき点は、低温でエントロピーが負になってしまうことである。 $T=0$ の極限でも S が負になることはないから、式(49)は低温では成立しない。これは、式(49)の導出に使われている式(41)が、エネルギー準位間隔に比べて kT が十分大きいことを前提(=古典近似)として計算された分配関数であることが原因である。ただ、式(49)が適用できないくらいの低温条件では、いかなる実在気体も理想気体として扱うことができなくなるから、注目している気体が理想気体として扱える温度範囲においては問題なく利用できる式である。

式(49)の中にある因子 $(2\pi mkT)^{1/2}/h$ の逆数は長さの次元をもっているが、これを「熱的 de Broglie 波長」(thermal de Broglie wavelength)と呼び、

¹ 添字 v は vibration(振動), r は rotation(回転)の意味である。

$$\Lambda \equiv \frac{h}{(2\pi mkT)^{1/2}} \quad (57)$$

と定義する。熱的 de Broglie 波長は、温度 T における理想気体分子の de Broglie 波長の平均値の尺度であり¹、分子1個の広がり²の平均的なサイズ²と考えることができる。同種理想気体 N 分子が体積 V の中にあるとき、平均分子間距離は $(V/N)^{1/3}$ で与えられるが、 $\Lambda \ll (V/N)^{1/3}$ の条件のときには分子の広がりに重なりがなく、古典的な扱い、つまり補正 MB 統計を適用することができる。しかし、 $\Lambda \geq (V/N)^{1/3}$ になると同種分子の広がりに重なりが生じるため、量子論的な効果が無視できなくなり、補正 MB 統計が適用できず、次節で解説する量子統計を適用しなければならなくなる。具体的に熱的 de Broglie 波長を計算してみると、 H_2 分子の場合、 $p = 1 \text{ atm}$, $V = 1 \text{ cm}^3$, $T = 300 \text{ K}$ において $(V/N)^{1/3} = 3.4 \text{ nm}$ であるのに対して $\Lambda = 0.071 \text{ nm}$ であるから、古典条件 $\Lambda \ll (V/N)^{1/3}$ が成立している。最も軽い分子である H_2 でさえ古典条件が成立するから、同程度の p, V, T 条件であれば、他の分子についても古典条件が成立する。古典条件 $\Lambda \ll (V/N)^{1/3}$ を変形すると、

$$\frac{h^3}{(2\pi mkT)^{3/2}} \frac{N}{V} \ll 1 \quad (58)$$

となるが、 $(2\pi mkT)^{3/2} V / h^3$ は古典近似で得られる並進運動の分配関数 q_t であるから(式(41))³、古典条件では

$$\frac{N}{q_t} \ll 1 \quad (59)$$

が成立する。したがって、分子数が分配関数に比べて非常に小さい場合は、古典的に扱うことができることになる。分配関数は温度の上昇にともなって増加するから、温度が高いほど古典条件は成立しやすく、また、分子数が少ないほど古典条件が成立しやすい。逆に、温度が低下して分配関数が小さくなると式(59)が成立しなくなるが、これは、低温で式(49)が使えなくなることに対応している。通常目にする容器では古典条件が破れることはないが、ゼオライトの細孔や包接化合物の空洞などのサイズは、熱的 de Broglie 波長と同程度になるので、常温でも古典近似が適用できなくなる場合がある。

§5 量子統計と古典統計⁴

統計力学のテキストには、非局在同種粒子系⁵の統計として量子統計(Bose–Einstein 統計(以

¹ de Broglie 波長との関係を付録3に示す。

² 位置の不確定さの平均値、ということもできる。

³ $q_t = (2\pi mkT)^{3/2} V / h^3$ を導出する際に、温度が十分高く、エネルギー準位間隔を連続とみなして和計算を積分計算に置き換えるという近似(古典近似)が用いられている。

⁴ 本節の議論は、主に、文献1, pp 63~77, 文献3, pp 181~183, pp 206~215を基本にしている。BE 統計および FD 統計を量子統計と呼ぶのに対して、MB 統計(および補正 MB 統計)は「古典統計」と呼ばれる。古典統計であっても、エネルギー準位は量子論的に考え、分配関数に Planck 定数も含まれるので、すべてが古典的ではない。

⁵ BE 統計あるいは FD 統計の適用は、対象にしている粒子によって決まるものであり、粒子が必ずしも分子とは限らないので、原子・分子を「粒子」と記す。

下, BE 統計)と Fermi–Dirac 統計(以下, FD 統計))の解説が書かれているが, これらの統計と前節で解説した補正 MB 統計との関係を明確にしておくことはきわめて重要である。量子力学によれば, 世の中の粒子(電子, 陽子, 中性子, 中間子, 光子など)はすべて Bose 粒子か Fermi 粒子に分類される¹。スピン角運動量量子数が整数の粒子(Bose 粒子)は BE 統計に従い, 半整数のスピン量子数をもつ粒子(Fermi 粒子)は FD 統計に従う。これら2つの統計の特徴は, Bose 粒子の場合, 1つの量子状態に入ることができる粒子数に制限がないのに対し, Fermi 粒子は1つの量子状態に1個しか入ることができないことである²。世の中のすべての粒子が Bose 粒子か Fermi 粒子のいずれかに分類され, それぞれの統計に従うのであれば, 非局在同種分子系の統計として BE 統計と FD 統計の2つで十分はずなのに, なぜ, 補正 MB 統計という3つ目の統計が存在するのであろうか。結論からいうと, 厳密な意味で補正 MB 統計に従う気体はなく³, 補正 MB 統計が正しく表現する系は存在しない。にもかかわらず, 化学では補正 MB 統計の利用頻度が圧倒的に高い⁴。ではなぜ, 厳密に正しいはずの BE 統計や FD 統計よりも(正しくない)補正 MB 統計が頻繁に解説され利用されているのであろうか。

まず, 3つの統計の特徴と相違点を見ておくことにする。

補正 MB 統計

同種粒子でも「区別できる」とする MB 統計(式(4))に対して, 非局在同種粒子が区別できないことを考慮するための補正($1/N!$)を加える。1つの配置 $\{n_i\}$ の熱力学的縮重度(重み) $W_{\text{補正MB}}$ は式(4)-2を $N!$ で割った形

$$W_{\text{補正MB}} = \prod_i \frac{(g_i)^{n_i}}{n_i!} \quad (60)$$

で表される(i は準位の名称である)。1つの状態(≠準位)⁵に置くことができる粒子数に制限はない。

BE 統計

粒子は「区別できない」とする。1つの状態(≠準位)に置ける分子数は無制限であり, 縮重

¹ 2種類の粒子があること(2種類しかないこと)が量子力学によって証明されているわけではなく, 2種類の粒子があることが量子力学の基本原則(前提)である。電子, 陽子, 中性子, クォーク, ニュートリノなど基本的な粒子は Fermi 粒子である(陽子, 中性子は3つのクォークからできており, 奇数の Fermi 粒子からなるから結果的に Fermi 粒子である)。これに対して, 光子, 中間子などの Bose 粒子は, Fermi 粒子間の相互作用を媒介する役目をもつ粒子が多い(光子は電磁相互作用, 中間子は核子の結合を担っている)。偶数の Fermi 粒子からなる粒子は Bose 粒子である(例: ^{16}O の原子核は8個の陽子と8個の中性子からなる Bose 粒子である)。

² これはむしろ結論であって, Bose 粒子は粒子の交換によって状態関数が不変の粒子, Fermi 粒子は粒子の交換によって状態関数の符号が逆転する($\psi \rightarrow -\psi$)粒子である。

³ 日常的な気相という意味での気体だけではなく, 真空中の光子気体や金属中の電子気体なども含めた気体である。

⁴ 物理化学分野の研究における学術論文でも, 原子や分子の並進運動エネルギー分布などを報告したり議論したりする際, まず, BE 統計や FD 統計が使われることはなく, MB 統計(Boltzmann 分布)が適用される。しかし, 量子化学でなじみ深い反対称状態関数としての Slater 行列式は, 電子が Fermi 粒子であることの反映であり, また, 等核2原子分子の回転量子数の偶・奇による回転準位の統計的重みの違い(オルト水素・パラ水素の区別や基底酸素分子の偶数準位の欠落など)も, 原子核が従う統計(Bose 粒子か Fermi 粒子か)に依存しており, 化学の様々な現象は量子統計と深く結びついている。

⁵ 準位はエネルギーだけで指定されるものであり, 1準位の中に g 個の複数の状態が存在する場合を g 重縮重と呼ぶ。

度 g_i の準位 i に n_i 個の粒子を置く方法の数 W_i は

$$W_{i(\text{BE})} = \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i!(g_i - 1)!} \quad (61)$$

通りある。これを各準位について掛け合わせたものが1つの配置 $\{n_i\}$ の熱力学的縮重度となり、

$$W_{\text{BE}} = \prod_i W_{i(\text{BE})} = \prod_i \frac{(g_i + n_i - 1)!}{n_i!(g_i - 1)!} \quad (62)$$

で表される。

FD 統計

粒子は「区別できない」とする。1つの状態(≠準位)に高々1個の粒子しか置くことができないので、縮重度 g_i の準位 i に n_i 個の粒子を置く ($n_i \leq g_i$) 方法の数 $W_{i(\text{FD})}$ は

$$W_{i(\text{FD})} = \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!} \quad (63)$$

通りあり、これを各準位について掛け合わせたものが1つの配置 $\{n_i\}$ の熱力学的縮重度となり、

$$W_{\text{FD}} = \prod_i W_{i(\text{FD})} = \prod_i \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!} \quad (64)$$

で表される。

粒子を「区別しない」統計(BE および FD 統計)の場合、粒子の置き換えによって新しい微視的状态が生じないので、1つの配置 $\{n_i\}$ に対する熱力学的縮重度には、縮重度 g_i が2以上の準位しか寄与しない($g_i=1$ の場合、式(61)と式(63)はいずれも1になる)。したがって、BE および FD 統計の場合、準位 i ごとの寄与 $W_{i(\text{BE})}$ および $W_{i(\text{FD})}$ が決まる(MB 統計の場合(式(4))は準位ごとの寄与にはならない)。また、BE 統計の式(61)および FD 統計の式(63)は整数値であるが、補正 MB 統計の式(60)は必ずしも整数値にならない。

表3. 2粒子系($N=2$)のエネルギー準位の統計別の縮重度

2粒子系 エネルギー E_i	配置	縮重度(重み)			
		$W_{i(\text{MB})}$	$W_{i(\text{補正MB})}$	$W_{i(\text{BE})}$	$W_{i(\text{FD})}$
$E_1 = 6C$	$n(\varepsilon = 3C) = 2$	1	0.5	1	0
$E_2 = 9C$	$n(\varepsilon = 3C) = 1, n(\varepsilon = 6C) = 1$	6	3	3	3
$E_3 = 12C$	$n(\varepsilon = 3C) = 1, n(\varepsilon = 9C) = 1$	6	3	3	3
	$n(\varepsilon = 6C) = 2$	9	4.5	6	3
$E_4 = 14C$	$n(\varepsilon = 3C) = 1, n(\varepsilon = 11C) = 1$	6	3	3	3

分子間相互作用が無視できる2分子について、(MB 統計も含めた)4つの統計の縮重度 W を§3で扱った1分子の3次元並進運動エネルギー準位(図13)を用いて比較してみることにする。それぞれの統計のルールにもとづいて図13を参考にしながら縮重度を計算した結果をまとめたものが表3である(本来、複数分子系のエネルギー準位 i の縮重度は G_i で表すが、ここでは、式(4), (60), (62), (64)を用いたことがわかるように W_i で記した)。

MB 統計は、1量子状態に入ることができる分子数を制限せず、かつ、分子を区別するからの縮重度 W_{MB} が W_{BE} および W_{FD} より大きくなるのは当然である。MB 統計で(非局在系同種)分子を区別したことによる数えすぎを補正した補正 MB 統計の重み $W_{i(\text{補正MB})}$ は MB 統計の縮重度 W_{MB} を $N!=2$ で割ったものである。表3をよく見ると、 $W_{i(\text{補正MB})}$ ($= W_{\text{MB}}/N!$), $W_{i(\text{BE})}$, $W_{i(\text{FD})}$ の重みが一致している配置と一致していない配置がある。1準位に1粒子のみが配置されている場合には、 $W_{i(\text{補正MB})}$, $W_{i(\text{BE})}$, $W_{i(\text{FD})}$ の値は一致しているが、1準位に2粒子(複数粒子)が配置されている場合($n(\varepsilon=3C)=2$ および $n(\varepsilon=6C)=2$)には一致していない。FD 統計では1状態(≠準位)に2粒子を置くことが禁止されるので、当然、他の統計よりも縮重度が小さくなるが、補正 MB 統計と BE 統計は(粒子を区別せず、1状態における分子数が無制限という意味で)同じルールであるから、置き方は同じ数でもいいはずである。確かに、1準位の異なる状態に1個ずつ置く $\bullet - \bullet - \text{---}$ という配置については、MB 統計での数(6)を $N!=2$ で割った¹補正 MB 統計での数(3)は BE 統計による数と一致している。しかし、1状態に2個を置く $\bullet\bullet - \text{---}$ という配置については、もともと MB 統計で $N!$ 倍の置き方が生じないにもかかわらず、補正 MB 統計では $N!$ で割ってしまうために、補正 MB 統計の方が BE 統計より縮重度が小さくなっている(例: $E=12C$ の $n(\varepsilon=6C)=2$ では、補正 MB : 4.5, BE : 6)。このように、BE 統計または FD 統計と一致しない意味で、補正 MB 統計は厳密には正しくないのである。それぞれの統計による正準集団分配関数 Q の計算式を示すと

$$\begin{cases} Q_{\text{補正MB}} = (0.5)e^{-6C/kT} + 3e^{-9C/kT} + (7.5)e^{-12C/kT} + 3e^{-14C/kT} + \dots \\ Q_{\text{BE}} = 1e^{-6C/kT} + 3e^{-9C/kT} + 9e^{-12C/kT} + 3e^{-14C/kT} + \dots \\ Q_{\text{FD}} = 3e^{-9C/kT} + 6e^{-12C/kT} + 3e^{-14C/kT} + \dots \end{cases} \quad (65)$$

となる。式(65)から、3統計の正準集団分配関数の間に

$$Q_{\text{FD}} \leq Q_{\text{補正MB}} \leq Q_{\text{BE}} \quad (66)$$

の大小関係があることがわかる²。なお、等号は $n_i \leq 1$ (つまり、 $n_i = 0$ または 1) のときのみ成立する。式(66)からわかるように、BE 統計と FD 統計が(ほぼ)同じ結果を与える条件下では、補正 MB 統計が2つの量子統計と(ほぼ)同じ結果を与えることになる。これが、補正 MB 統計が厳密には正しくないにもかかわらず利用される理由である。

補正 MB 統計の準位占有数を、付録1に示した Lagrange 未定係数法により計算してみよう。

¹ 本来区別できない分子に名前を付けて区別する MB 統計では置き方が2倍多く生じるので2で割る。

² ただし、ある粒子が Bose 粒子になったり Fermi 粒子になったりすることはないので、本来、同じ粒子について Q_{BE} と Q_{FD} の大きさを比較することはできない。

補正 MB 統計の熱力学的縮重度は次式(=式(60))

$$W_{\text{補正MB}} = \prod_i \frac{(g_i)^{n_i}}{n_i!} \quad (67)$$

で与えられるから, MB 統計の場合(付録1)と同様に, 束縛条件

$$\sum_i n_i = N \quad (\text{全分子数}) \quad (68)$$

$$\sum_i \varepsilon_i n_i = E \quad (\text{全エネルギー}) \quad (69)$$

のもとで式(67)を最大にする n_i の組 $\{n_i\}$ を決めればよい。まず, 式(67)の対数をとって関数 f と名付ける($n_i \gg 1$ を仮定し, $n_i!$ に Stirling の公式を使う)。

$$f = \ln W_{\text{補正MB}} = \sum_i (n_i \ln g_i - n_i \ln n_i + n_i) \quad (70)$$

次に, 式(68), (69)から関数 g と h

$$g \equiv \left(\sum_i n_i \right) - N = 0 \quad (71)$$

$$h \equiv \left(\sum_i \varepsilon_i n_i \right) - E = 0 \quad (72)$$

を定義する。Lagrange 未定係数法を適用するから, 式(71)と式(72)にそれぞれ係数 $\alpha, -\beta$ をかけて式(70)にたし合わせた関数 F

$$F = f + \alpha g - \beta h \quad (73)$$

を作り, その変分

$$dF = df + \alpha dg - \beta dh \quad (74)$$

を0にする n_i の組 $\{n_i\}$ を計算する。df は,

$$df = \sum_i (\ln g_i dn_i - \ln n_i dn_i - \cancel{n_i \frac{dn_i}{n_i}} + \cancel{dn_i}) \quad (75)-1$$

$$= \sum_i (\ln g_i - \ln n_i) dn_i \quad (75)-2$$

であり, dg, dh は付録1にも示したように

$$dg = \sum_i dn_i = 0 \quad (76)$$

$$dh = \sum_i \varepsilon_i dn_i = 0 \quad (77)$$

であるから,

$$dF = \sum_i (\ln g_i - \ln n_i + \alpha - \beta \varepsilon_i) dn_i = 0 \quad (78)$$

したがって,

$$\ln g_i - \ln n_i + \alpha - \beta \varepsilon_i = 0 \quad (79)$$

が得られ, さらに変形すると,

$$\frac{g_i}{n_i} = e^{-\alpha} e^{\beta \varepsilon_i} \quad (80)$$

$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{e^{-\alpha} e^{\beta \varepsilon_i}} \quad (81)$$

の形になる。式中の $e^{-\alpha}$ を A と書いて,

$$\boxed{\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{A e^{\beta \varepsilon_i}} \quad (\text{補正MB統計})} \quad (82)$$

を得る。

同様に, BE 統計の準位占有数を計算する。BE 統計の熱力学的縮重度は式(62)

$$W_{\text{BE}} = \prod_i \frac{(g_i + n_i - 1)!}{n_i! (g_i - 1)!} \quad (83)$$

で与えられるから, MB 統計の場合と同様に, 束縛条件(式(68), (69))のもとで式(83)を最大にする n_i の組を決める。式(83)の対数をとって関数 f と名付ける ($g_i \gg 1$, $n_i \gg 1$ を仮定し¹, $(n_i + g_i + 1)!$, $n_i!$, $(g_i - 1)!$ に Stirling の公式を使う)。

$$f = \ln W_{\text{BE}} = \sum_i [(g_i + n_i - 1) \ln(g_i + n_i - 1) - (g_i + n_i - 1) - n_i \ln n_i + n_i - (g_i - 1) \ln(g_i - 1) + (g_i - 1)] \quad (84-1)$$

$$= \sum_i [(g_i + n_i - 1) \ln(g_i + n_i - 1) - n_i \ln n_i - (g_i - 1) \ln(g_i - 1)] \quad (84-2)$$

ここで, $n_i + g_i \gg 1$ より, $n_i + g_i - 1 \approx n_i + g_i$ とできるから,

$$f = \sum_i [(g_i + n_i) \ln(g_i + n_i) - n_i \ln n_i - (g_i - 1) \ln(g_i - 1)] \quad (85)$$

となる。変分 df を計算すると (g_i は定数),

¹ $g_i \gg 1$ が妥当である理由は後述する。

$$df = \sum_i \left[\ln(g_i + n_i) dn_i + (g_i + n_i) \frac{dn_i}{(g_i + n_i)} - \ln n_i dn_i - n_i \frac{dn_i}{n_i} \right] \quad (86)-1$$

$$= \sum_i [\ln(g_i + n_i) - \ln n_i] dn_i \quad (86)-2$$

となるから、式(76), (77)の dg , dh にそれぞれ α , $-\beta$ をかけて df にたし合わせた

$$dF = df + \alpha dg - \beta dh = 0 \quad (87)$$

に式(86)を代入すると

$$\sum_i [\ln(g_i + n_i) - \ln n_i + \alpha - \beta \varepsilon_i] dn_i = 0 \quad (88)$$

となるから、

$$\ln(g_i + n_i) - \ln n_i + \alpha - \beta \varepsilon_i = 0 \quad (89)$$

が得られる。これを変形すると

$$\ln \frac{g_i + n_i}{n_i} = -\alpha + \beta \varepsilon_i \quad (90)$$

となりさらに変形を続けて、

$$\frac{g_i + n_i}{n_i} + 1 = e^{-\alpha} e^{\beta \varepsilon_i} \quad (91)$$

$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{e^{-\alpha} e^{\beta \varepsilon_i} - 1} \quad (92)$$

に至る。式中の $e^{-\alpha}$ を A と書いて、

$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{A e^{\beta \varepsilon_i} - 1} \quad (\text{BE統計}) \quad (93)$$

を得る。

続いて、FD 統計の準位占有数を計算する。FD 統計の熱力学的縮重度は式(64)

$$W_{\text{FD}} = \prod_i \frac{g_i!}{n_i! (g_i - n_i)!} \quad (94)$$

で与えられるから、束縛条件(式(68), (69))のもとで式(94)を最大にする n_i の組を決める。式(94)の対数をとって関数 f と名付ける ($g_i \gg 1$, $n_i \gg 1$ かつ $g_i - n_i \gg 1$ を仮定し, $g_i!$, $n_i!$, $(g_i - n_i)!$ に Stirling の公式を使う)。

$$f = \ln W_{\text{FD}} = \sum_i [g_i \ln g_i - g_i - n_i \ln n_i + n_i - (g_i - n_i) \ln(g_i - n_i) + (g_i - n_i)] \quad (95)-1$$

$$= \sum_i [g_i \ln g_i - n_i \ln n_i - (g_i - n_i) \ln(g_i - n_i)] \quad (95)-2$$

を得る。変分 df は,

$$df = \sum_i \left[-\ln n_i dn_i - n_i \frac{dn_i}{n_i} + \ln(g_i - n_i) dn_i + (g_i - n_i) \frac{dn_i}{(g_i - n_i)} \right] \quad (96)-1$$

$$= \sum_i [-\ln n_i dn_i + \ln(g_i - n_i) dn_i] \quad (96)-2$$

であり, 式(76), (77)の dg , dh にそれぞれ α , $-\beta$ をかけて df にたし合わせた dF を0に等しくおくことより

$$dF = df + \alpha dg - \beta dh \quad (97)-1$$

$$= \sum_i [-\ln n_i + \ln(g_i - n_i) + \alpha - \beta \varepsilon_i] dn_i = 0 \quad (97)-2$$

となるから,

$$-\ln n_i + \ln(g_i - n_i) + \alpha - \beta \varepsilon_i = 0 \quad (98)$$

が得られ,

$$\ln \frac{g_i - n_i}{n_i} = -\alpha + \beta \varepsilon_i \quad (99)$$

を変形して,

$$\frac{g_i - n_i}{n_i} = e^{-\alpha} e^{\beta \varepsilon_i} \quad (100)$$

$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{e^{-\alpha} e^{\beta \varepsilon_i} + 1} \quad (101)$$

に至る。式中の $e^{-\alpha}$ を A と書いて,

$$\boxed{\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{A e^{\beta \varepsilon_i} + 1} \quad (\text{FD統計})} \quad (102)$$

を得る。定数 β は $\{n_i\}$ が与える熱力学変数の期待値(平均値)と結びつけて決定され, 式(82), (93), (102)すべてについて $\beta = 1/(kT)$ となる。以上, 得られた3統計の占有数分布式をまとめたものが表4である。3つの統計の分布式の違いは, 右辺分母の1の有無および1に付く符号だけの違いであるが, この一見わずかな差異が劇的な相違をもたらすことになる。

ここで, 単原子分子の例として $p = 1 \text{ atm}$, $V = 1 \text{ cm}^3$, $T = 300 \text{ K}$ の He について具体的な数値

表4. 補正MB統計, BE統計, FD統計の分布式と導出の際使用した近似

	占有数分布式 ^(注1)	近似
補正 MB 統計	$\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{Ae^{\beta\varepsilon_i}}$	$n_i \gg 1$
BE 統計	$\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{Ae^{\beta\varepsilon_i} - 1}$	$g_i \gg 1, n_i \gg 1$
FD 統計	$\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{Ae^{\beta\varepsilon_i} + 1}$	$g_i \gg 1, n_i \gg 1$ $g_i - n_i \gg 1$ ^(注2)

(注1) $\beta = 1/(kT)$ である。Aは $\sum n_i = N$ より決定される。

(注2) $g_i - n_i \gg 1$ が必ずしも $g_i \gg n_i$ を意味しないことに注意。たとえば、 $g_i = 2 \times 10^5$, $n_i = 1 \times 10^5$ のとき、 $g_i - n_i = 1 \times 10^5 \gg 1$ であるが、 $g_i \gg n_i$ ではない。

を計算してみよう。単原子分子であるから並進運動だけを考える¹。まず、3次元並進運動分子分配関数

$$q_t = \sum_{i_x, i_y, i_z} e^{-(h^2/8mV^{2/3})(i_x^2 + i_y^2 + i_z^2)/kT} = \left[\sum_i e^{-(h^2/8mV^{2/3})i^2/kT} \right]^3 = [q_{t(1D)}]^3 \quad (103)$$

を計算するが(エネルギーを与える式は式(17))、定数部 $h^2/(8mV^{2/3}) \equiv C$ の大きさが

$$C = \frac{(6.63 \times 10^{-34} \text{ Js})^2}{(8)(4 \times 10^{-3} \text{ kg}/6.02 \times 10^{23})(1 \times 10^{-6} \text{ m}^3)^{2/3}} \approx 8 \times 10^{-38} \text{ J} \quad (104)$$

であるから、

$$\frac{C}{kT} = \frac{8 \times 10^{-38} \text{ J}}{(1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1})(300 \text{ K})} \approx 2 \times 10^{-17} \quad (105)$$

となる。 $q_{t(1D)}$ の計算²

$$q_{t(1D)} = \sum_i e^{-Ci^2/kT} \quad (106)$$

において、 $e^{-Ci^2/kT} = 0.5$ となるのは $i \approx 2 \times 10^8$ のときであるから、 $i < 2 \times 10^8$ の範囲では $e^{-Ci^2/kT} \approx 1$ と近似し、 $i > 2 \times 10^8$ の範囲では $e^{-Ci^2/kT} \approx 0$ と近似して和を計算すると、

¹ 内部自由度として電子エネルギーがあるが、第1励起状態(³S)でさえ 1912 kJ mol^{-1} のエネルギーがあるから、室温条件では励起状態の占有確率を無視してよい。

² q_t は3次元並進分配関数、 $q_{t(1D)}$ は1次元分配関数を表す。(添字が煩雑になるのを避けるため $q_{t(3D)}$ の(3D)は略す。)

$$q_{t(1D)} = \sum_{i=1}^{2 \times 10^8} e^{-Ci^2/kT} + \sum_{i=2 \times 10^8}^{\infty} e^{-Ci^2/kT} \approx \sum_{i=1}^{2 \times 10^8} 1 + \sum_{i=2 \times 10^8}^{\infty} 0 = 2 \times 10^8 \quad (107)$$

つまり、 $q_t = (q_{t(1D)})^3 = 8 \times 10^{24}$ が得られる¹。今、考えている条件では、 $N = 2.4 \times 10^{19}$ 個であるから、 $N/q_t \approx 3 \times 10^{-6}$ となる。3次元並進運動の Boltzmann 分布式

$$n_j = \frac{N}{q_t} e^{-C(j_x^2 + j_y^2 + j_z^2)/kT} \equiv \frac{N}{q_t} e^{-Cj^2/kT} \quad (108)$$

において、 j^2 が $\approx 10^{15}$ より小さい(つまり j が $\approx 3 \times 10^7$ より小さい)領域では $e^{-Cj^2/kT} > 0.98$ となるので、これを $e^{-Cj^2/kT} \approx 1$ とみなせば $n_j \approx N/q_t \approx 3 \times 10^{-6}$ となる。 j が 3×10^7 より大きくなると n_j はさらに小さくなる。 n_j が 1 よりはるかに小さいことが不自然に感じられるかもしれないが、 $n_j \approx 3 \times 10^{-6}$ という数値は、約 33 万個の量子状態に 1 個の割合でしか分子が存在していないという意味であり、分子が存在していない量子状態の方が圧倒的に多いことになる。エネルギー間隔の単位が $\approx 8 \times 10^{-38}$ J という大きさであることから、近接するいくつかの準位は実質上縮重しているとみなせるので、ここでは、近接する 10^{12} 個の状態をひとかたまりの縮重準位として考えることにする²。この 10^{12} 個の近接状態に対して、 j_x, j_y, j_z はそれぞれ平均して 10^4 個の値をもっており、 10^{12} 個の状態に相当するエネルギー幅を式(104)を用いて計算すると $C(3 \times 10^8) \approx 2.4 \times 10^{-29}$ J が得られる³。ひとかたまりとみなした状態の数である 10^{12} という数値が非常に大きいと感じられるかもしれないが、現在のエネルギー測定技術で 2.4×10^{-29} J のエネルギー精度の測定を行うことは不可能であるから、 10^{12} 個の状態が 1 つの準位のように縮重しているとみなしても問題はない。この 10^{12} 個の近接量子状態をまとめて 1 つの準位とみなして「 i 」と名付けると $g_i = 10^{12}$ であり⁴、1 つ 1 つの量子状態上の分子数が $n_j = 3 \times 10^{-6}$ であるから、 10^{12} 個の状態を含む“準位” i にいる分子数は $n_i = n_j \times g_i = (3 \times 10^{-6}) \times 10^{12} = 3 \times 10^6$ となる。したがって、 $g_i \gg n_i \gg 1$ が成立している。また、 $N/q_t \approx 3 \times 10^{-6} \ll 1$ という値は、式(59)で示した古典条件に対応しており、補正 MB 統計がよい近似で使えることを意味している。

上記の He に関する計算例からもわかるように、通常の気体(極低温、高密度ではない)においては、大部分の量子状態に粒子はなく、1 個だけ粒子がある量子状態でさえほんのわずかの数である。これを式で表すと、

$$g_i \gg n_i \quad \text{あるいは} \quad \frac{n_i}{g_i} \ll 1 \quad (109)$$

であり、この条件を「希薄極限」と呼ぶ。ここで示した He の例では、 $n_i/g_i = 3 \times 10^{-6}$ であるから、希薄極限にある。

¹ $q_t = (2\pi mkT)^{3/2} V/h^3$ を用いて計算してもほぼ等しい 7.8×10^{24} という値が得られるが、 $q_t = (2\pi mkT)^{3/2} V/h^3$ は、エネルギー準位間隔 $\ll kT$ というある条件によって和を積分に置き換える古典近似で得られる結果であり、 q_t を最初から古典条件で計算するのは適当ではないので、(粗い計算であるが)あえて和の形で計算した。

² この 10^{12} という数字に強い根拠はない。

³ 3×10^8 は $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$ のとりうる値、つまり、 $(10^4)^2$ の 3 倍である。

⁴ このひとまとめにしたエネルギー準位からなる 1 つの準位を概念的エネルギー準位と呼ぶ。(文献 1, p 74)

式(109)の条件を式(62)の W_{BE} に適用してみよう。 W_{BE} の対数をとって得られた式(85)に(表4に示した BE 統計の分布式導出の条件である) $g_i \gg 1$ を適用して

$$\ln W_{BE} = \sum_i [(g_i + n_i) \ln(g_i + n_i) - n_i \ln n_i - g_i \ln g_i] \quad (110)$$

が得られる。これに、希薄極限 $g_i \gg n_i$ を適用すると、

$$\ln W_{BE} = \sum_i [g_i \ln(g_i + n_i) + n_i \ln g_i - n_i \ln n_i - g_i \ln g_i] \quad (111)$$

となる。今、 $g_i \gg n_i$ としているから、右辺第1項の対数部分を

$$\ln(g_i + n_i) = \ln \left[g_i \left(1 + \frac{n_i}{g_i} \right) \right] = \ln g_i + \ln \left(1 + \frac{n_i}{g_i} \right) \approx \ln g_i + \frac{n_i}{g_i} \quad (112)$$

と変形することができ¹、これを式(111)に代入して、

$$\ln W_{BE} \approx \sum_i (\cancel{g_i \ln g_i} + n_i \ln g_i - n_i \ln n_i - \cancel{g_i \ln g_i}) \quad (113-1)$$

$$= \sum_i (n_i + n_i \ln g_i - n_i \ln n_i) \quad (113-2)$$

を得る。ここで、Stirling の公式(の逆)

$$-\ln n_i! = -n_i \ln n_i + n_i \quad (114)$$

を利用すると、

$$\ln W_{BE} \approx \sum_i (n_i \ln g_i - \ln n_i!) = \sum_i \ln \frac{(g_i)^{n_i}}{n_i!} = \ln \left[\prod_i \frac{(g_i)^{n_i}}{n_i!} \right] \quad (115)$$

と変形できるから、条件 $g_i \gg n_i$ のもとで

$$W_{BE} \approx \prod_i \frac{(g_i)^{n_i}}{n_i!} = W_{\text{補正MB}} \quad (116)$$

が得られる。

次に、希薄極限の条件(式(109))を W_{FD} に適用してみる。 W_{FD} の対数をとった(95)-2

$$\ln W_{FD} = \sum_i [g_i \ln g_i - n_i \ln n_i - (g_i - n_i) \ln(g_i - n_i)] \quad (117)$$

から変形を始める。今、 $g_i \gg n_i$ が成立しているから、

¹ ここでは、 $\ln(1+x)$ の Taylor 展開、 $\ln(1+x) = \sum (-1)^{n-1} (x^n/n) = x - x^2/2 + x^3/3 - \dots$ を利用した。

$$\ln(g_i - n_i) = \ln \left[g_i \left(1 - \frac{n_i}{g_i} \right) \right] = \ln g_i + \ln \left(1 - \frac{n_i}{g_i} \right) \approx \ln g_i - \frac{n_i}{g_i} \quad (118)$$

とすることができ¹, これを式(117)に代入すると,

$$\ln W_{\text{FD}} \approx \sum_i \left(\cancel{g_i \ln g_i} - n_i \ln n_i - \cancel{g_i \ln g_i} + n_i + n_i \ln g_i - \frac{n_i^2}{g_i} \right) \quad (119)-1$$

$$= \sum_i \left(-n_i \ln n_i + n_i + n_i \ln g_i - \frac{n_i^2}{g_i} \right) \quad (119)-2$$

となる。 $g_i \gg n_i$ より

$$\frac{n_i}{g_i} \ll 1 \quad \text{つまり,} \quad \frac{n_i^2}{g_i} \ll n_i \quad (120)$$

であるから, 式(119)-2の末尾項を無視することができ,

$$\ln W_{\text{FD}} = \sum_i (-n_i \ln n_i + n_i + n_i \ln g_i) \quad (121)$$

に対して式(114)を適用すると,

$$\ln W_{\text{FD}} \approx \sum_i (-\ln n_i! + n_i \ln g_i) = \sum_i \ln \frac{(g_i)^{n_i}}{n_i!} = \ln \left[\prod_i \frac{(g_i)^{n_i}}{n_i!} \right] \quad (122)$$

と変形できるから, 条件 $g_i \gg n_i$ のもとで

$$W_{\text{FD}} \approx \prod_i \frac{(g_i)^{n_i}}{n_i!} = W_{\text{補正MB}} \quad (123)$$

が得られる。したがって, 希薄極限 $g_i \gg n_i$ により BE 統計と FD 統計の両方が補正 MB 統計と同じものになることがわかる。つまり,

$$W_{\text{BE}} = W_{\text{FD}} = W_{\text{補正MB}} \equiv \frac{W_{\text{MB}}}{N!} = \prod_i \frac{(g_i)^{n_i}}{n_i!} \quad (g_i \gg n_i) \quad (124)$$

が成立する。BE 統計と FD 統計が一致する状況を古典極限(classical limit)と呼ぶ。(低濃度あるいは高温の古典極限の条件下では)BE 統計や FD 統計の代わりに補正 MB 統計を利用しても構わないのである。希薄極限の場合, 1準位上に2個以上の粒子が存在する確率がきわめて低く(粒子が1個ある準位でさえ非常に少ない), 準位上に粒子を置く際の統計による違いが現れ

¹ ここでは, $\ln(1-x)$ の Taylor 展開, $\ln(1-x) = -\sum (x^n/n) = -x - x^2/2 - x^3/3 - \dots$ を利用した。

にくいために、3つの統計が同じ縮重度を与えるのは自然な結果である。

なお、希薄極限で、3つの統計(BE, FD, 補正 MB)が一致することは、表4からも容易にわかる。それぞれの統計の占有数分布式を少し変形すると、

$$\frac{g_i}{n_i} = Ae^{\beta\varepsilon_i} \quad (\text{補正 MB 統計}) \quad (125)$$

$$\frac{g_i + 1}{n_i} = Ae^{\beta\varepsilon_i} \quad (\text{BE 統計}) \quad (126)$$

$$\frac{g_i - 1}{n_i} = Ae^{\beta\varepsilon_i} \quad (\text{FD 統計}) \quad (127)$$

となり、これに、希薄極限の条件 $g_i/n_i \gg 1$ を適用すると、BE 統計と FD 統計の左辺の1が無視できて補正 MB 統計に一致することがわかる。これまでの議論と結果をまとめたものを表5に示す。表5に示した正準集団分配関数を、2分子系の3次元並進運動エネルギーについて書き下した例が式(65)である。

最後に、本 Monograph のまとめとして、小口達夫 氏による解説図¹を示す。

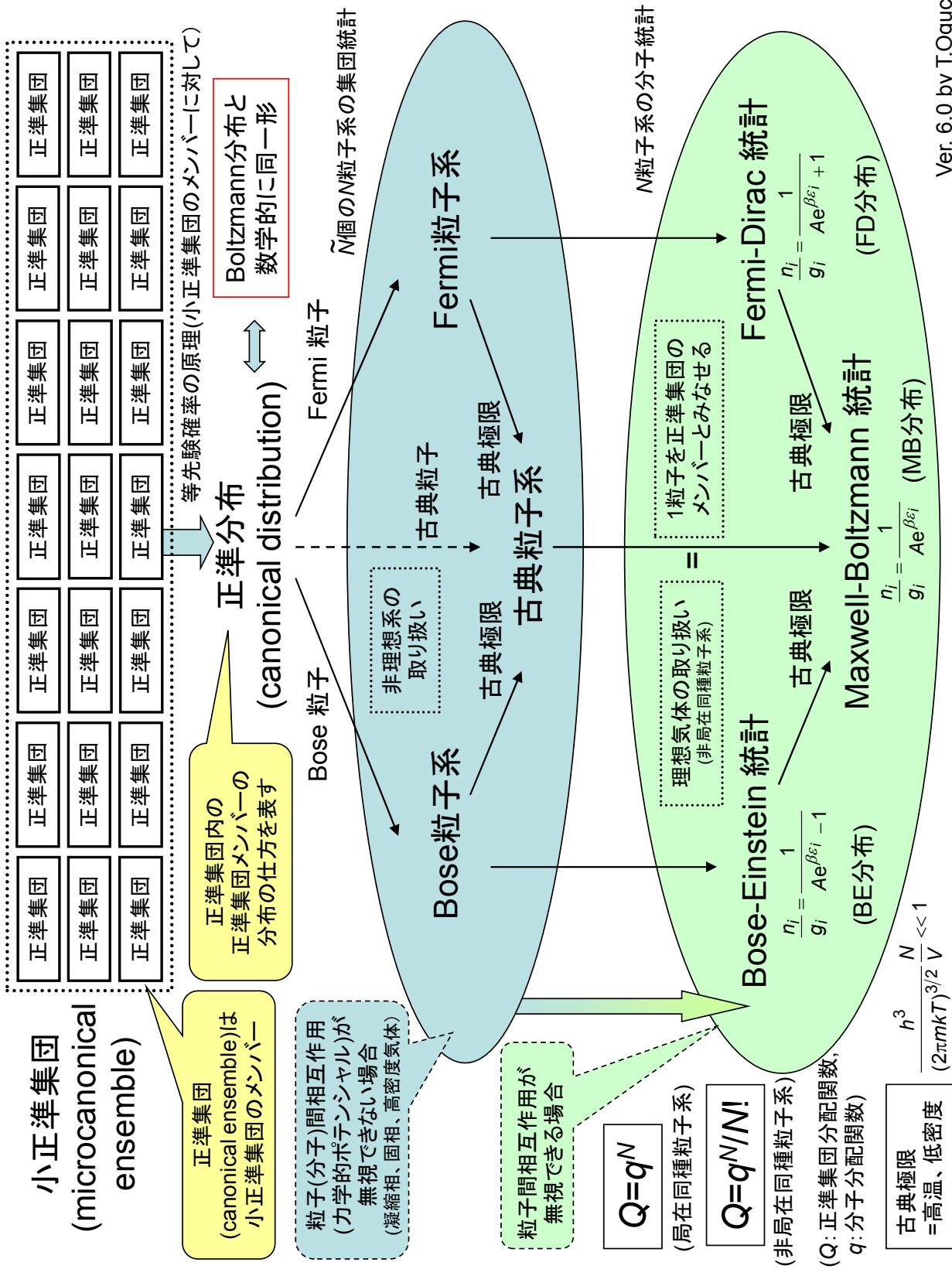
表5. 補正 MB 統計, BE 統計, FD 統計の正準集団分配関数, 占有数分布および希薄極限での関係

統計	正準集団分配関数 ^(注1)	占有数分布 ^(注2)	
補正MB統計	$\sum_{\{n_i\}} \left(\prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \right) \exp(-\sum_i \varepsilon_i n_i / kT)$	$\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{Ae^{\beta\varepsilon_i}}$	希薄極限 ($g_i \gg n_i$)
BE統計	$\sum_{\{n_i\}} \left(\prod_i \frac{(g_i + n_i - 1)!}{n_i! (g_i - 1)!} \right) \exp(-\sum_i \varepsilon_i n_i / kT)$	$\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{Ae^{\beta\varepsilon_i - 1}}$	
FD統計	$\sum_{\{n_i\}} \left(\prod_i \frac{g_i!}{n_i! (g_i - n_i)!} \right) \exp(-\sum_i \varepsilon_i n_i / kT)$	$\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{Ae^{\beta\varepsilon_i + 1}}$	

(注1) 分配関数の和は、 $\sum n_i = N$ を満たすすべての n_i の組 $\{n_i\}$ についてとる。

(注2) 占有数分布の導出に適用された近似については表4参照。

¹ http://home.hiroshima-u.ac.jp/kyam/pages/results/monograph/Ref19_terms.pdf ではカラー版で御覧いただけます。



付録1. 微視状態数 W を最大にする準位占有数 n_i の組 $\{n_i\}$ の計算(Boltzmann 分布式(15)の導出)

1つの巨視状態に含まれる微視状態の数 W (=熱力学的縮重度)は次式(=式(4))で表される。

$$W = \frac{N!}{\prod_i (n_i!)} \prod_i (g_i)^{n_i} \left(= N! \prod_i \frac{(g_i)^{n_i}}{n_i!} \right) \quad (128)$$

N は全分子数¹, n_i はエネルギー準位 i 上の分子数, g_i はエネルギー準位 i の縮重度である。本節の目的は W の極値(極大)を与える n_i の組 $n_0, n_1, \dots \equiv \{n_i\}$ を見つけることであるから, W を変数 $\{n_i\}$ の関数として扱う。全巨視状態に含まれる全微視状態の数 Ω は最確配置の W_m で代用できないが, $\ln \Omega$ は $\ln W_m$ で代用することができるから, 具体的には, $\ln W$ を最大にする $\{n_i\}$ を見つけることが目的となる(以下では $\ln W$ を関数 f という名称で呼ぶ($f \equiv \ln W$))。極値問題であるから, n_i の変化に対する $\ln W$ の変化が0

$$df \equiv d \ln W = 0 \quad (129)$$

となる n_i の組 $\{n_i\}$ を見出す必要がある。まず, 式(128)から $\ln W$ を計算すると,

$$f \equiv \ln W = \ln N! + \sum_i n_i \ln g_i - \sum_i \ln(n_i!) \quad (130)$$

となるから, $d \ln W$ は

$$df \equiv d \ln W = d \sum_i n_i \ln g_i - d \sum_i \ln(n_i!) \quad (131)$$

となる(N が定数であるから $d \ln N! = 0$ である)。縮重度 g_i は $\{n_j\}$ の関数ではないから, 式(131)の右辺第1項は

$$d \sum_i n_i \ln g_i = \sum_i \ln g_i dn_i \quad (132)$$

と変形できる。式(131)の右辺第2項に対しては, $\ln(n_i!)$ に Stirling の公式を適用して変形を進めると,

$$d \sum_i \ln(n_i!) = \sum_i d(n_i \ln n_i - n_i) \quad (133)-1$$

$$= \sum_i [\ln n_i dn_i + n_i d(\ln n_i) - dn_i] \quad (133)-2$$

$$= \sum_i (\ln n_i dn_i + n_i \frac{dn_i}{n_i} - dn_i) \quad (133)-3$$

¹ 本節で扱う準位エネルギー ε_i は1分子単独の準位エネルギーであるから, 系の単位は1分子である(N 分子系ではない)。したがって, この「全分子数」の N は1つの系の分子数ではなく, 1個の分子を複製した数である。同様に, 「全エネルギー」 E も複製した分子全体(N 個)のエネルギーである。(「複製」については§2を参照のこと。)

$$= \sum_i \ln n_i dn_i \quad (133)-4$$

が得られる。式(132)および(133)-4を式(131)に代入して、

$$df \equiv d \ln W = \sum_i \ln g_i dn_i - \sum_i \ln n_i dn_i \quad (134)-1$$

$$= \sum_i (\ln g_i - \ln n_i) dn_i \quad (134)-2$$

$$= \sum_i \left(\ln \frac{g_i}{n_i} \right) dn_i \quad (134)-3$$

を得る。 $\ln W$ の極値条件は式(129)であるから、

$$\sum_i \left(\ln \frac{g_i}{n_i} \right) dn_i = 0 \quad (135)$$

から $\ln W$ の極値を与える n_i の組 $\{n_i\}$ が得られる。ここで、 n_i の変化になんら制約がなく、 dn_i がすべて独立¹であるとする、式(135)は(自明な1次関係式となるので)、すべての i について成り立つ

$$\ln \frac{g_i}{n_i} = 0 \quad (136)$$

が $\{n_i\}$ を与えることになり、 $n_i = g_i$ となる。しかし、今は、分子数とエネルギーに関する次の2つの束縛条件(式(9)および式(10))

$$\sum_i n_i = N \quad (\text{全分子数}) \quad (137)$$

$$\sum_i \varepsilon_i n_i = E \quad (\text{全エネルギー}) \quad (138)$$

があるので²、式(135)を満たす関係が式(136)とはならない。式(137)と式(138)から関数 g および h

$$g \equiv \left(\sum_i n_i \right) - N = 0 \quad (139)$$

$$h \equiv \left(\sum_i \varepsilon_i n_i \right) - E = 0 \quad (140)$$

を定義すると、それぞれの n_i の変化に対する変化は

¹ 厳密な数学用語では「一次独立」という。

² 分子1個あたりの平均エネルギーは $\langle \varepsilon \rangle = E/N$ であり、 $\langle \varepsilon \rangle$ は T で決まる一定値である。

$$dg = \sum_i dn_i = 0 \quad (141)$$

$$dh = \sum_i \varepsilon_i dn_i = 0 \quad (142)$$

となる。関数(f)の条件(g, h)付き極値問題と解くには数学的常套手段である Lagrange 未定係数法を利用する。同法によれば, dg と dh に未定係数をかけて df にたし合わせた全体の変化を0にする $\{n_i\}$ を決定するので, ここでは, 未定係数 α と $-\beta$ をそれぞれ dg と dh にかけたものを df にたし合わせて

$$dF \equiv df + \alpha dg - \beta dh \quad (143)$$

を作る。 $dF = 0$ が成り立つ状況を考えるので, 式(143)に式(134)-3, (141), (142)を代入して

$$dF = \sum_i \left(\ln \frac{g_i}{n_i} \right) dn_i + \alpha \sum_i dn_i - \beta \sum_i \varepsilon_i dn_i = 0 \quad (144)$$

となり, これを変形して

$$\sum_i \left(\ln \frac{g_i}{n_i} + \alpha - \beta \varepsilon_i \right) dn_i = 0 \quad (145)$$

を得る。式(139)および式(140), つまり式(141)および式(142)により dn_i が独立ではなくなったが(束縛条件1つにつき, $\{n_i\}$ のうち独立なものが1つ減るから, 2つの束縛条件によって $\{n_i\}$ のうち独立な変数が2つ減った), 未定係数を2個導入して, 束縛条件を1本の式に組み込むことで2つの変数の独立性が回復し, $\{n_i\}$ をすべて独立に扱うことができるようになるから¹, 式(145)の dn_i はすべて独立である。したがって, 自明な1次関係式から式(145)の()内がすべて0であることになり,

$$\ln \frac{g_i}{n_i} + \alpha - \beta \varepsilon_i = 0 \quad (146)$$

が成立するので, これから $\{n_i\}$ を決定する。式(146)を変形して,

$$\ln \frac{g_i}{n_i} = e^{(-\alpha + \beta \varepsilon_i)} = e^{-\alpha} e^{\beta \varepsilon_i} \quad (147)$$

より

$$n_i = g_i e^{\alpha} e^{-\beta \varepsilon_i} \quad (148)$$

を得る。式(147)で表される n_1, n_2, \dots の組 $\{n_i\}$ が $\ln W$ の最大値 $\ln W_m$ を与える。

全分子数一定の条件(式(137))に式(148)を代入すると,

¹ 束縛条件の個数だけ独立な変数の数が減るが, 未定係数を束縛条件の数だけ用意して束縛条件式を式に組み込むことにより, 元の変数がすべて独立に扱えるようになる, というのが Lagrange 未定係数法の“しかけ”である。

$$N = \sum_i g_i e^{\alpha} e^{-\beta \varepsilon_i} = e^{\alpha} \sum_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i} \quad (149)$$

となり、これより

$$e^{\alpha} = \frac{N}{\sum_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i}} \quad (150)$$

が得られるから、式(150)を式(148)に代入して、全分子数 N に対する準位 i 上の分子数 n_i の割合(比)の形として

$$\frac{n_i}{N} = \frac{g_i e^{\alpha} e^{-\beta \varepsilon_i}}{e^{\alpha} \sum_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i}} = \frac{g_i e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i}} \quad (151)$$

を得る。 n_i/N は分子(1個)が準位 i 上にある確率であるから、これを p_i と書けば

$$p_i = \frac{n_i}{N} = \frac{g_i e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i}} \quad (152)$$

となる。これが Boltzmann 分布式であり、 p_1, p_2, \dots の組 $\{p_i\}$ が確率分布を表している。未定係数 β は、確率分布 $\{p_i\}$ が与える熱力学変数の期待値(平均値)が熱力学的平衡量に等しいことから決められる。ここでは、1次元並進運動エネルギーの1分子あたりの平均エネルギーを計算する。

長さ L の1次元空間内にある1個の分子の並進運動エネルギーは

$$\varepsilon_i = \frac{h^2}{8mL^2} i^2 \quad (i=1, 2, \dots) \quad (153)$$

で与えられ¹、すべての準位の縮重度は1である($g_i=1$)。式(152)の確率分布を利用して ε_i の平均値(期待値) $\langle \varepsilon \rangle$ を表すと、

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{E}{N} = \sum_i E_i p_i = \sum_i E_i \frac{n_i}{N} = \sum_i \frac{E_i e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum_i e^{-\beta \varepsilon_i}} = \frac{\sum_i E_i e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum_i e^{-\beta \varepsilon_i}} \quad (154)$$

となる²。長さ1 cm の1次元空間内に He 原子がいる状況を想定すると、準位間隔の単位である $h^2/8mL^2$ が 8×10^{-38} J となるから、室温付近(≈ 300 K)では準位間隔は非常に狭く ($h^2/8mL^2 = 8 \times 10^{-38}$ J $\ll kT \approx 4 \times 10^{-21}$ J)、連続的とみなせるから和を積分に置き換える。

¹ サイズ L の1次元箱の中の質量 m の粒子に対する Schrödinger 方程式を解いて得られる。

² N 個の複製分子全体がもつエネルギーが E であるから $\langle \varepsilon \rangle = E/N$ である。

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\int_1^{\infty} \frac{h^2}{8mL^2} i^2 \exp\left(-\frac{\beta h^2}{8mL^2} i^2\right) di}{\int_1^{\infty} \exp\left(-\frac{\beta h^2}{8mL^2} i^2\right) di} = \frac{\frac{h^2}{8mL^2} \int_1^{\infty} i^2 \exp\left(-\frac{\beta h^2}{8mL^2} i^2\right) di}{\int_1^{\infty} \exp\left(-\frac{\beta h^2}{8mL^2} i^2\right) di} \quad (155)$$

積分下限は1であるが、これを0としても差し支えないから(∵式(153)で*i* = 0 とすると $E_i = 0$ であり、*i* = 0 は積分に寄与しない),

$$\langle \varepsilon \rangle \approx \frac{\frac{h^2}{8mL^2} \int_0^{\infty} i^2 \exp\left(-\frac{\beta h^2}{8mL^2} i^2\right) di}{\int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{\beta h^2}{8mL^2} i^2\right) di} \quad (156)$$

として計算する。分母に対して積分公式

$$\int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{a} \right)^{1/2} \quad (157)$$

を利用すると,

$$\int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{\beta h^2}{8mL^2} i^2\right) di = \frac{1}{2} \left(\frac{8\pi mL^2}{\beta h^2} \right)^{1/2} \quad (158)$$

となり、分子に対して

$$\int_0^{\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{4a} \left(\frac{\pi}{a} \right)^{1/2} \quad (159)$$

を利用すると

$$\frac{h^2}{8mL^2} \int_0^{\infty} i^2 \exp\left(-\frac{\beta h^2}{8mL^2} i^2\right) di = \left(\frac{h^2}{8mL^2} \right) \left(\frac{1}{4} \right) \left(\frac{8mL^2}{\beta h^2} \right) \left(\frac{8\pi mL^2}{\beta h^2} \right)^{1/2} = \frac{1}{4\beta} \left(\frac{8\pi mL^2}{\beta h^2} \right)^{1/2} \quad (160)$$

であるから、式(158)と(160)を式(156)に代入して、

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\frac{1}{4\beta} \left(\frac{8\pi mL^2}{\beta h^2} \right)^{1/2}}{\frac{1}{2} \left(\frac{8\pi mL^2}{\beta h^2} \right)^{1/2}} = \frac{1}{2\beta} \quad (161)$$

を得る。1次元並進運動エネルギーの1分子あたりの平均エネルギー $\langle \varepsilon \rangle$ は $kT/2$ であるから、

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad (162)$$

であることがわかる。なお，集団平均として得られた式(161)の $\langle \varepsilon \rangle$ を観測量である $kT/2$ に等しくおくことは，エルゴード仮説によって保証されている。

付録2. 熱力学関数の正準集団分配関数による表現

物理量 X の N 分子系1つあたりの平均値(期待値)¹ $\langle X \rangle$ は確率分布(正準分布) $\{\tilde{p}_i\}$ により式(26)

$$\langle X \rangle = \frac{\tilde{X}}{\tilde{N}} = \sum_i X_i \tilde{p}_i = \sum_i X_i \frac{N_i}{\tilde{N}} = \sum_i X_i \frac{G_i e^{-E_i/kT}}{\sum_i G_i e^{-E_i/kT}} = \frac{\sum_i X_i G_i e^{-E_i/kT}}{Q(N, V, T)} \quad (163)$$

で与えられる²。以下で、いろいろな物理量(熱力学関数)の正準集団分配関数 $Q(N, V, T)$ との関係³を導出する³。

N 分子系1つあたりのエネルギーの平均値 $E \equiv \langle E \rangle = \tilde{E}/\tilde{N}$ は⁴

$$E = \sum_i E_i \tilde{p}_i = \sum_i E_i \frac{N_i}{\tilde{N}} = \sum_i E_i \frac{G_i e^{-E_i/kT}}{\sum_i G_i e^{-E_i/kT}} = \frac{\sum_i E_i G_i e^{-E_i/kT}}{Q(N, V, T)} \quad (164)$$

である(以下では $Q(N, V, T)$ を単に Q と書く)。 V, N 一定条件において、

$$\frac{\partial}{\partial T} G_i e^{-E_i/kT} = \frac{1}{kT^2} E_i G_i e^{-E_i/kT} \quad (165)$$

であるから、

$$kT^2 \frac{\partial}{\partial T} G_i e^{-E_i/kT} = E_i G_i e^{-E_i/kT} \quad (166)$$

ゆえに、式(164)の最終式の分子は

$$\sum_i E_i G_i e^{-E_i/kT} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \sum_i G_i e^{-E_i/kT} = kT^2 \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{V, N} \quad (167)$$

となる。したがって、

$$E = \frac{kT^2}{Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{V, N} \quad (168)$$

つまり

$$E = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{V, N} \quad (169)$$

¹ 通常、物理量 X の N 分子系1つあたりの平均値(期待値) $\langle X \rangle$ の値を、単に、 X の値と呼んでいる。

² したがって、分配関数を手に入れれば、すべての物理量を計算することができる。

³ さらに分子分配関数との関係を得るには、表2を適用して変形すればよい。

⁴ N 分子系 \tilde{N} 個の全エネルギーが \tilde{E} であるから、 N 分子系1つあたりの平均エネルギー E は $E \equiv \langle E \rangle = \tilde{E}/\tilde{N}$ である。

が得られる。これより、系のエネルギーは分配関数(の対数)の温度依存性を反映していることがわかる。なお、 E は熱力学で内部エネルギー(U)と呼ばれるものに相当し、構成分子の力学的エネルギー(=運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの和)の平均値である。

次に、 N 分子系1つあたりのエントロピー $S \equiv \langle S \rangle = \tilde{S}/\tilde{N}$ を計算する。 N 分子系 \tilde{N} 個のエントロピー \tilde{S} は Boltzmann の式

$$\tilde{S} = k \ln \tilde{W} \quad (170)$$

で与えられる。 \tilde{W} は N 分子系 \tilde{N} 個のエネルギー分布の最確配置の熱力学的縮重度である(図15)。 \tilde{W} は

$$\tilde{W} = \tilde{N}! \prod_i \frac{(G_i)^{N_i}}{N_i!} \quad (171)$$

であるから(式(19)), $\ln \tilde{W}$ を計算すると,

$$\ln \tilde{W} = \ln \tilde{N}! - \sum_i \ln N_i! + \sum_i N_i \ln G_i \quad (172)-1$$

$$= \tilde{N} \ln \tilde{N} - \tilde{N} - \sum_i (N_i \ln N_i - N_i) + \sum_i N_i \ln G_i \quad (172)-2$$

$$= \sum_i N_i \ln \tilde{N} - \tilde{N} - \sum_i (N_i \ln N_i - N_i) + \sum_i N_i \ln G_i \quad (172)-3$$

$$= \sum_i N_i \ln \tilde{N} - \sum_i N_i \ln N_i + \sum_i N_i \ln G_i \quad (172)-4$$

$$= \sum_i N_i \ln \left(\frac{\tilde{N} G_i}{N_i} \right) \quad (172)-5$$

となる。Boltzmann 分布式(式(24), (25))

$$\frac{N_i}{\tilde{N}} = \frac{G_i e^{-E_i/kT}}{Q} \quad (173)$$

より,

$$\frac{\tilde{N} G_i}{N_i} = Q e^{E_i/kT} \quad (174)$$

であるから、式(174)を式(172)-5に代入して変形すると,

$$\ln \tilde{W} = \sum_i N_i \ln (Q e^{E_i/kT}) \quad (175)-1$$

$$= \sum_i N_i \left(\frac{E_i}{kT} + \ln Q \right) \quad (175)-2$$

$$= \sum_i \left(\frac{N_i E_i}{kT} + N_i \ln Q \right) \quad (175-3)$$

$$= \frac{\tilde{E}}{kT} + \tilde{N} \ln Q \quad (175-4)$$

となるから、式(175-4)を式(170)に代入して N 分子系 \tilde{N} 個のエントロピー

$$\tilde{S} = k \left(\frac{\tilde{E}}{kT} + \tilde{N} \ln Q \right) = \frac{\tilde{E}}{T} + k\tilde{N} \ln Q \quad (176)$$

を得る。したがって、 N 分子系1つあたりのエントロピー $S \equiv \langle S \rangle = \tilde{S} / \tilde{N}$ は

$$S = \frac{E}{T} + k \ln Q \quad (177)$$

となる(ここで、 $E = \tilde{E} / \tilde{N}$ を利用した)。

Helmholtz エネルギー A は $A = U - TS = E - TS$ であるから、式(177)を用いて、

$$A = E - TS = E - T \left(\frac{E}{T} + k \ln Q \right) = -kT \ln Q \quad (178)$$

つまり、

$$A = -kT \ln Q \quad (179)$$

となる。

化学ポテンシャル μ は、物質量的変化も含めた Helmholtz エネルギーの微分式

$$dA = -SdT - pdV + \mu dN \quad (180)$$

より得られる

$$\mu = \left(\frac{\partial A}{\partial N} \right)_{V,T} \quad (181)$$

に式(179)を代入して、

$$\mu = -kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N} \right)_{V,T} \quad (182)$$

となる。

圧力 p は、式(180)から得られる

$$p = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,N} \quad (183)$$

に，式(179)を代入して，

$$p = kT\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_{T,N} \quad (184)$$

となる。

Gibbs エネルギー G は， $G = A + pV$ に式(179)を代入して

$$G = -kT \ln Q + pV \quad (185)$$

となる。なお，理想気体の場合は $pV = NkT$ であるから，式(185)は $G = -kT \ln Q + NkT$ と書くこともできる。エンタルピーは $H = U + pV = E + pV$ であるから，

$$H = kT^2\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{N,V} + kTV\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_{N,T} \quad (186)$$

で与えられる。以上で，熱力学関数 E, p, μ, S, A, G, H を正準集団分配関数により表すことができたが，それぞれの式の中身から熱力学関数の示量性および示強性を知ることができる。示量性関数および示強性関数からなる関数について，

- (i) 示強性関数の任意の関数 = 示強性関数
- (ii) 示量性関数の比(あるいは微分) = 示強性関数
- (iii) 示量性関数の線形関数 = 示量性関数

という性質がある。なお，(iii)には，(示強性関数)×(示量性関数)や(示量性関数)/(示強性関数)などの形も含まれる¹。分配関数 Q は示量性でも示強性でもないが，その対数 $\ln Q$ は示量性である。式(169)で与えられる E に含まれている T^2 は(i)により示強性であり， $\partial \ln Q / \partial T$ は(示量性関数)/(示強性関数)の形であるから(iii)により示量性となる。したがって， E 自身は(示強性関数)×(示量性関数)の形となり，(iii)により示量性関数である。式(184)で与えられる p に含まれている T は示強性であり， $\partial \ln Q / \partial V$ は(示量性関数)/(示量性関数)という形であるから(ii)により示強性となり，(示強性関数)×(示強性関数)の形となる p は(i)により示強性関数である。式(182)で与えられる μ に含まれている T は示強性であり， $\partial \ln Q / \partial N$ は(示量性関数)/(示量性関数)の形であり，(ii)により示強性となるから， μ は(示強性関数)×(示強性関数)の形となり(i)により示強性関数である。式(177)で与えられる S

¹ (示強性関数)×(示量性関数)^{3/4}×(示量性関数)^{1/4}なども示量性関数である。

に含まれている $\ln Q$ は示量性であり、 E/T は(示量性関数)/(示強性関数)の形であるから(iii)により示量性となる。したがって、 S は示量性関数の和となり示量性である。式(179)で与えられる A に含まれている T は示強性であり、 $\ln Q$ が示量性であるから、 A は(示強性関数) \times (示量性関数)の形となり(iii)により示量性である。式(185)で与えられる G の第1項は A と同じであるから示量性、第2項は(iii)より示量性であり、示量性関数の和となる G は示量性である。式(186)で与えられる H の第1項は E であるから示量性であり、第2項は、 TV が(iii)より示量性、 $\partial \ln Q / \partial V$ が示強性であるから(iii)により示量性となり、示量性関数の和となる H は示量性である。以上の結果をまとめると、 E : 示量性、 p : 示強性、 μ : 示強性、 S : 示量性、 A : 示量性、 G : 示量性、 H : 示量性となる。

付録3. 熱的 de Broglie 波長(式(57))の導出

物質波の波長(=de Broglie 波長)は

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (187)$$

で表される。ここで、 h は Planck 定数、 p は物体の運動量、 v は物体の速さ、 m は物体の質量である。また、温度 T における分子の並進速さ分布を与える Maxwell-Boltzmann 分布式は

$$f(v,T)dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-(mv^2/2kT)} dv \quad (188)$$

である。分布 $f(v,T)$ における λ の平均値(期待値) $\langle \lambda \rangle$ は、

$$\langle \lambda \rangle = \int_0^\infty f(v,T) \lambda dv = \int_0^\infty 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \lambda v^2 e^{-(mv^2/2kT)} dv \quad (189)-1$$

$$= \int_0^\infty 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left(\frac{h}{mv} \right) v^2 e^{-(mv^2/2kT)} dv \quad (189)-2$$

$$= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left(\frac{h}{m} \right) \int_0^\infty v e^{-(mv^2/2kT)} dv \quad (189)-3$$

で与えられる。ここで、数学公式

$$\int_0^\infty x e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a} \quad (190)$$

を用いて、

$$\langle \lambda \rangle = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left(\frac{h}{m} \right) \left(\frac{2kT}{2m} \right) = \frac{\sqrt{2}h}{(\pi mkT)^{1/2}} \quad (191)$$

となる。熱的 de Broglie 波長を $\Lambda \equiv \langle \lambda \rangle / 2$ で定義し、

$$\Lambda = \frac{h}{(2\pi mkT)^{1/2}} \quad (192)$$

を得る。

付録4. 平衡定数と分子分配関数の関係(気体)

気相化学反応¹



の平衡定数を分子分配関数を用いて表すことを考えよう²。平衡定数 K (無次元)は化学反応の標準反応 Gibbs エネルギー $\Delta_r G^\circ$ (単位: J mol^{-1})と

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K \quad (194)$$

の関係があり、 $\Delta_r G^\circ$ は反応にかかわる各物質の標準化学ポテンシャル μ_i° を用いて

$$\Delta_r G^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ \quad (195)$$

と表される³(i は物質名、 ν_i は化学反応式の量論数⁴)。したがって、平衡定数を分子分配関数で表すには、標準化学ポテンシャルを分子分配関数で表現する必要がある。化学ポテンシャルは本書付録2の式(182)により正準集団分配関数を用いて

$$\mu = -kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N} \right)_{V,T} \quad (196)$$

と表されるから、表2の正準集団分配関数 Q と分子分配関数 q の関係を利用して変形を進める(Q も q も無次元)。ここでは気相化学反応を考えているので、1種類の気体物質については同種・非局在にあたる式

$$Q = \frac{q^N}{N!} \quad (197)$$

を適用する(N は分子数)。式(197)を変形すると(Stirlingの公式を適用),

$$\ln Q = N \ln q - N \ln N + N \quad (198)$$

となり、これを V, T 一定条件で分子数 N により微分した結果

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N} \right)_{V,T} = \ln q - \ln N - N \frac{1}{N} + 1 = \ln q - \ln N = \ln \frac{q}{N} \quad (199)$$

を式(196)に代入して

$$\mu = -kT \ln \frac{q}{N} \quad (200)$$

を得る(式(200)の導出に関する注意は付録5で詳説する)。式(200)により化学ポテンシャルを分

¹ 本節で扱う気体は理想気体(独立非局在系)であると仮定する。

² 統計熱力学はマクロとミクロを接続する学問体系であり、その主役である分配関数は熱力学の重要な物理量を直接表現するための強力な“武器”である。

³ 平衡定数と標準モル Helmholtz エネルギーの関係については付録6を参照。

⁴ 量論係数(stoichiometric coefficient)は化学反応式に書かれた係数であり正値しかとらないが、量論数(stoichiometric number)は、始原系(反応式の左辺物質)については負にとり、生成系(反応式の右辺物質)については正にとる。

子分配関数で表すことができたが、熱力学で使用される化学ポテンシャルは Gibbs エネルギーの部分モル量(=部分モル Gibbs エネルギー)として、通常、1 mol あたりのエネルギーの単位 (J mol^{-1}) で表されるのに対し、式(200)は式(196)からわかるように1分子あたりのエネルギー(単位: J molecule^{-1}) で表現されている¹。そこで以下では、式(200)を Avogadro 定数(N_A)倍した

$$\mu = -N_A k T \ln \frac{q}{N} = -RT \ln \frac{q}{N} \quad (\text{単位: } \text{J mol}^{-1}) \quad (201)$$

により熱力学での化学ポテンシャルに対応させる(R は気体定数)²。物質 i の化学ポテンシャルには添字 i を付けて、

$$\mu_i = -RT \ln \frac{q_i}{N_i} \quad (202)$$

と記す。式(202)が以降の議論の基本式となる。念のため、各物理量の単位を確認しておく、 μ_i : J mol^{-1} , R : $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$, T : K , q_i : 無次元, N_i : 無次元である。以上で、熱力学で使われる化学ポテンシャルが分子分配関数と結びついたので、いよいよ標準化学ポテンシャルと分子分配関数の関係を導いていく。

熱力学のテキストに記されているように、化学ポテンシャルは各標準状態ごとに

$$(\text{標準状態: 単位濃度 } c^\circ) \quad \mu_i = \mu_{c,i}^\circ + RT \ln \frac{c_i}{c^\circ} \quad (203)$$

$$(\text{標準状態: 単位圧力 } p^\circ) \quad \mu_i = \mu_{p,i}^\circ + RT \ln \frac{p_i}{p^\circ} \quad (204)$$

$$(\text{標準状態: 分率 } x_i = 1) \quad \mu_i = \mu_{x,i}^\circ + RT \ln x_i \quad (205)$$

と表すことができるから³、基本式(202)を上記3式それぞれに代入して変形すれば、各標準化学ポテンシャルの分子分配関数による表現を導出することができる(はずである)。

標準状態を単位濃度 c° で規定する場合⁴、式(202)を式(203)に代入すると、

$$-RT \ln \frac{q_i}{N_i} = \mu_{c,i}^\circ + RT \ln \frac{c_i}{c^\circ} \quad (206)$$

となり、これを変形して

$$\mu_{c,i}^\circ = -RT \ln \left(\frac{q_i}{N_i} \frac{c_i}{c^\circ} \right) \quad (207)$$

¹ 1分子あたりのエネルギーで表した化学ポテンシャルは「分子化学ポテンシャル」とも呼ばれる。

² Avogadro 定数の次元は mol^{-1} であるが、Avogadro 数は無次元である。

³ 標準状態を区別できるように、標準化学ポテンシャルにそれぞれ添字(濃度: c , 圧力: p , 分率: x)を付けた。

⁴ IUPAC の推奨値は $c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ である。

を得る。これで、すでに目的とした $\mu_{c,i}^\circ$ が得られているが、濃度 c_i は体積を V と書けば

$$c_i = \frac{N_i}{N_A V} \quad (208)$$

と表されるから(各物理量の単位は、 c_i : mol·(体積)⁻¹, N_i :無次元, N_A : mol⁻¹, V : (体積)), 式(208)を式(207)に代入すると

$$\mu_{c,i}^\circ = -RT \ln \left(\frac{q_i}{N_i} \frac{N_i}{N_A V} \frac{1}{c^\circ} \right) = -RT \ln \left(\frac{q_i}{N_A V} \frac{1}{c^\circ} \right) \quad (209)$$

が得られる。式中に体積 V があるので、標準化学ポテンシャルが体積に依存するようになってしまうが、分子分配関数 q_i も体積に依存することに注意する必要がある。一般に、分子分配関数 q は分子の運動自由度ごとの分配関数の積として表すことができ、並進、回転、振動の分配関数をそれぞれ q_t, q_r, q_v とすると、

$$q = q_t q_r q_v \quad (210)$$

と書くことができる。3つの運動自由度の分配関数のうち、体積に依存するのは並進分配関数のみであるから(式(41)), 式(210)中の体積をあらわに書き出して分離した、

$$q = q'_t q'_r q'_v V \equiv q' V \quad (211)$$

つまり、

$$q_i = q'_i V \quad (212)$$

を式(209)に代入すれば(真数の分母分子の体積 V が相殺して)、単位濃度 c° で規定された標準状態での物質 i の化学ポテンシャル(=標準化学ポテンシャル)を与える式

$$\mu_{c,i}^\circ = -RT \ln \left(\frac{q'_i}{N_A c^\circ} \right) \quad (\text{標準状態: 単位濃度 } c^\circ) \quad (213)$$

が得られる。 q'_i は、式(212)からわかるように、物質 i の単位体積あたりの分子分配関数である。各物理量の単位は、 q'_i : (体積)⁻¹, N_A : mol⁻¹, c° : mol·(体積)⁻¹ であるから、式(213)の対数の真数部分は(確かに)無次元になっている。また、式(213)には体積に依存する変数が含まれていないので標準化学ポテンシャルは体積に依存しない¹。なお、式(208)右辺の **Avogadro** 定数 N_A は濃度を「mol·(体積)⁻¹」単位で表すためのものであり、濃度の単位を「(体積)⁻¹」、たとえば dm⁻³ や cm⁻³ などの数密度として表す場合は不要である²。式(213)を式(195)の μ_i に代入して変形すると、

$$\Delta_r G_c^\circ = \sum_i \nu_i \left[-RT \ln \left(\frac{q'_i}{N_A c^\circ} \right) \right] \quad (214)-1$$

¹ そもそも、化学ポテンシャルは示強関数であるから体積に依存しない。

² IUPAC による標準濃度の推奨単位が mol dm⁻³ であるから、ここでは mol 単位で分子数を表現した。

$$= -RT \sum_i \ln \left(\frac{q'_i}{N_A c^\circ} \right)^{\nu_i} \quad (214-2)$$

$$= -RT \ln \prod_i \left(\frac{q'_i}{N_A c^\circ} \right)^{\nu_i} \quad (214-3)$$

となる。式(214-3)を式(194)と比較して得られる平衡定数

$$K = \prod_i \left(\frac{q'_i}{N_A c^\circ} \right)^{\nu_i} \quad (215)$$

が単位濃度 c° を標準状態とする平衡定数、つまり濃度平衡定数であるから、これを K_c で表すと、

$$K_c = \prod_i \left(\frac{q'_i}{N_A c^\circ} \right)^{\nu_i} = \frac{1}{(N_A c^\circ)^{\Delta \nu}} \prod_i (q'_i)^{\nu_i} \quad (216)$$

が得られる (ν_i は量論数)。なお、 $\Delta \nu$ は化学反応式の量論数の総和である¹。具体的に式(193)の化学反応に適用した場合には、

$$K_c = \frac{(q'_C)^{\nu_C} (q'_D)^{\nu_D}}{(q'_A)^{\nu_A} (q'_B)^{\nu_B}} \frac{1}{(N_A c^\circ)^{\Delta \nu}} \quad (217)$$

となり²、平衡状態での各物質の濃度 c_i° を用いて表した平衡定数

$$K_c = \frac{(c_C^\circ/c^\circ)^{\nu_C} (c_D^\circ/c^\circ)^{\nu_D}}{(c_A^\circ/c^\circ)^{\nu_A} (c_B^\circ/c^\circ)^{\nu_B}} = \frac{(c_C^\circ)^{\nu_C} (c_D^\circ)^{\nu_D}}{(c_A^\circ)^{\nu_A} (c_B^\circ)^{\nu_B}} \frac{1}{(c^\circ)^{\Delta \nu}} \quad (218)$$

に等しい。多くのテキストは平衡定数の式に因子 $1/(c^\circ)^{\Delta \nu}$ を記していないが、平衡定数が無次元であることに従えばこの因子が必要である³。ある化学反応の平衡定数 K つまり $\Delta_r G^\circ$ を予想するためには、式(195)中の各物質の標準化学ポテンシャル μ_i° が必要であるが、これを熱力学⁴から直接計算することはできない。通常、標準化学ポテンシャル μ_i° を標準生成 Gibbs エネルギー $\Delta_f G_i^\circ$ に置き換えて計算するが、その計算はデータベースなどから $\Delta_f G_i^\circ$ の値を得て数値を代入するだけの作業であり、 $\Delta_f G_i^\circ$ 自身を熱力学により直接計算することはできない。しかし、統計熱力学によれば、分子の運動自由度ごとのエネルギー準位構造の情報から式(213)を用いて $\mu_i^\circ \rightarrow \Delta_f G_i^\circ \rightarrow K$ の順で平衡定数を予想(計算)することができるのである⁵。

¹ ν_i が量論数であれば $\Delta \nu = \nu_A + \nu_B + \nu_C + \nu_D$ であり、 ν_i が量論係数であれば $\Delta \nu = \nu_C + \nu_D - \nu_A - \nu_B$ である。

² K_c を表す式の前半分数部分の ν_i は(量論数ではなく)量論係数として書かれている。

³ 平衡定数は $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$ の対数真数部にあたるから無次元でなければならない。

⁴ この「熱力学」はマクロな物理量を扱う意味での熱力学である。

⁵ 熱力学は反応にかかわる物質の純粋な状態の物理量と平衡定数を結びつけてくれる素晴らしい学問体系ですが、その純粋な状態の物理量を物質のエネルギー準位情報から直接計算してくれる統計熱力学という学問体系の威

前述したように、式(217)に Avogadro 定数 N_A が含まれているのは、濃度 c_i の単位を「 $\text{mol} \cdot (\text{体積})^{-1}$ 」とした結果である(式(208)参照)。化学ポテンシャルとして分子化学ポテンシャル(式(200), (単位: J molecule^{-1}))を用いれば、式(208)は $c_i = N_i/V$ となり(c_i の単位は、体積の単位を cm^{-3} とすれば、 $c^\circ = 1 \text{ molecule cm}^{-3}$)、式(213)の対数真数部に N_A が現れないので、平衡定数の式(217)にも N_A が現れない。このように、単位のとり方によって式の形が異なるので、テキストを読み比べる際には単位設定に注意する必要がある¹。

式(217)と(218)から

$$\frac{(q'_C/N_A)^{\nu_C} (q'_D/N_A)^{\nu_D}}{(q'_A/N_A)^{\nu_A} (q'_B/N_A)^{\nu_B}} = \frac{(c_C^\circ)^{\nu_C} (c_D^\circ)^{\nu_D}}{(c_A^\circ)^{\nu_A} (c_B^\circ)^{\nu_B}} \quad (219)$$

が成り立つので、各物質の平衡濃度 c_i° が q'_i/N_A で表されているように見えるが、 q'_i は分子1個の並進・回転・振動のエネルギー構造と温度だけから決まり、濃度には依存しないので、平衡濃度が分配関数で計算できると考えるべきではない(式(219)は、反応が進行して平衡に到達した時点での各物質の濃度比(右辺)を、反応にかかわる物質それぞれの1分子のエネルギー準位構造の情報(左辺)だけから知ることができるという驚異的な事実を表している)。また、「平衡定数は濃度の比であり、濃度は単位体積あたりの分子数であるから、分配関数を体積で割った単位体積あたりの分配関数 q'_i を用いている」と考えるのは、濃度という言葉に引きずられたことによる誤解である。後述するように、無次元の分配関数から体積を分離した単位体積あたりの分配関数 q'_i は、標準状態が、濃度だけでなく、圧力、濃度、分率で規定されても平衡定数を表すことに利用できるものである。単位体積あたりの分配関数を使用する根拠として「平衡定数は体積に依存しないので、単位体積あたりの分配関数(=体積に依存しない分配関数)を使う必要がある」という解説を見かけることもあるが、これは、結論から遡った“対処療法的”な表現であり、かえって混乱を招く可能性がある。

次に、標準状態を単位圧力 p° で規定する場合の標準化学ポテンシャル $\mu_{p,i}^\circ$ について考えよう²。式(202)を式(204)に代入すると、

$$-RT \ln \frac{q_i}{N_i} = \mu_{p,i}^\circ + RT \ln \frac{p_i}{p^\circ} \quad (220)$$

となり、

$$\mu_{p,i}^\circ = -RT \ln \left(\frac{q_i}{N_i} \frac{p_i}{p^\circ} \right) \quad (221)$$

が得られる。圧力 p_i は(理想気体条件より)

$$p_i = \frac{N_i k T}{V} = \frac{N_i R T}{N_A V} \quad (222)$$

と表されるから(各物理量の単位は、 N_i : 無次元, k : J K^{-1} , T : K , V : (体積), R : $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, N_A : mol^{-1})、式(222)を式(221)に代入して

力は驚嘆に値すると思います。

¹ 標準状態を規定する単位を変えると標準状態が変わることになるから、標準化学ポテンシャルの値が変わり、結果的に平衡定数の値も変わる。

² IUPAC の推奨値は $p^\circ = 1 \text{ bar}$ である。

$$\mu_{p,i}^{\circ} = -RT \ln \left(\frac{q_i}{N_i} \frac{N_i RT}{N_A V p^{\circ}} \right) = -RT \ln \left(\frac{q_i}{N_A V} \frac{RT}{p^{\circ}} \right) \quad (223)$$

を得る。式(212)を式(223)に代入すると真数中の体積が消えて、単位圧力 p° で規定された標準状態での物質 i の化学ポテンシャル(=標準化学ポテンシャル)を与える式として

$$\mu_{p,i}^{\circ} = -RT \ln \left(\frac{q_i' RT}{N_A p^{\circ}} \right) \quad (\text{標準状態：単位圧力 } p^{\circ}) \quad (224)$$

が得られる。各物理量の単位は、 q_i' : (体積)⁻¹, N_A : mol⁻¹, RT/p° : (体積)・mol⁻¹ であるから対数の真数部分は無次元になっている。式(224)を式(195)の μ_i° に代入して変形すると、

$$\Delta_r G_p^{\circ} = \sum_i \nu_i \left[-RT \ln \left(\frac{q_i' RT}{N_A p^{\circ}} \right) \right] \quad (225)-1$$

$$= -RT \sum_i \ln \left(\frac{q_i' RT}{N_A p^{\circ}} \right)^{\nu_i} \quad (225)-2$$

$$= -RT \ln \prod_i \left(\frac{q_i' RT}{N_A p^{\circ}} \right)^{\nu_i} \quad (225)-3$$

となる。式(225)-3を式(194)と比較して得られる平衡定数

$$K = \prod_i \left(\frac{q_i' RT}{N_A p^{\circ}} \right)^{\nu_i} \quad (226)$$

が標準圧力 p° を標準状態とする平衡定数、つまり圧平衡定数であるから文字 K_p を与えて、

$$K_p = \prod_i \left(\frac{q_i' RT}{N_A p^{\circ}} \right)^{\nu_i} = \left(\frac{RT}{N_A p^{\circ}} \right)^{\Delta \nu} \prod_i (q_i')^{\nu_i} \quad (227)$$

を得る。具体的に式(193)の化学反応に適用した場合は、

$$K_p = \frac{(q_C')^{\nu_C} (q_D')^{\nu_D}}{(q_A')^{\nu_A} (q_B')^{\nu_B}} \left(\frac{RT}{N_A p^{\circ}} \right)^{\Delta \nu} \quad (228)$$

となり、当然ながら、平衡時の各物質の分圧 p_i^e を用いて表した平衡定数

$$K_p = \frac{(p_C^e/p^{\circ})^{\nu_C} (p_D^e/p^{\circ})^{\nu_D}}{(p_A^e/p^{\circ})^{\nu_A} (p_B^e/p^{\circ})^{\nu_B}} = \frac{(p_C^e)^{\nu_C} (p_D^e)^{\nu_D}}{(p_A^e)^{\nu_A} (p_B^e)^{\nu_B}} \frac{1}{(p^{\circ})^{\Delta \nu}} \quad (229)$$

に等しい。式(216)と式(227)それぞれの第3式にある $\Pi(q'_i)^{v_i}$ の部分はまったく同じであるから、 K_c と K_p の間には

$$K_p = \left(\frac{c^\circ RT}{p^\circ} \right)^{\Delta v} K_c \quad (230)$$

が成立する。化学反応の始原系と生成系それぞれの量論係数の和が等しい場合 ($\Delta v = 0$) は $K_p = K_c$ となる。なお、式(213)および式(224)には全圧に依存する因子がないので、 K_p および K_c は全圧に依存しない。

物理化学のテキストとして有名な文献8a が同書トピック15F(文献8b では第17章)で定義している「モル分配関数¹」(文献8a, p 690; 文献8b, p 633)および「標準モル分配関数」(文献8a, p 690; 文献8b, p 651)と本書の式との関係を確認しておく。文献8a が同書トピック15F で導出している式(15F・8)(文献8では p 633 の式(17・8))

$$G - G(0) = -nRT \ln \frac{q}{N} \quad (231)$$

($G(0)$ は $T=0$ での Gibbs エネルギー)を $G(0)=0$ として変形すると

$$\mu = \frac{G}{n} = -RT \ln \frac{q}{N} \quad (232)$$

となり², 本書の式(201)と同じものが得られる。文献8は分子数 N を物質量 n と Avogadro 定数 N_A (それぞれの単位は、 N : 無次元, n : mol, N_A : mol⁻¹)により次式

$$N = nN_A \quad (233)$$

で置き換えて

$$-RT \ln \frac{q}{N} = -RT \ln \left(\frac{q}{n N_A} \right) \quad (234)$$

とし、右辺の真数部にある q/n を「モル分配関数」 q_m

$$q_m = \frac{q}{n} \quad (235)$$

と定義している(q_m の単位は mol⁻¹)。したがって、文献8の表記方法で化学ポテンシャルを表すと、

$$\mu = -RT \ln \frac{q_m}{N_A} \quad (236)$$

となる。同式は本書の式(213)

$$\mu_{c,i}^\circ = -RT \ln \left(\frac{q'_i}{N_A c^\circ} \right) \quad (237)$$

¹ 文献8は「モル分配関数を定義しておくとなることがあとで(すぐに)わかる」と述べているが、他の成書であまり見かけないものであり、物理量自身の中身が隠れて見えにくくなり、単位も混乱しやすいので、(筆者は)あまり便利と思えない。(個人的には、平衡定数計算に使用する分配関数は温度だけに依存し体積に依存しない形で定式化しておく方が理解しやすいと思う。)

² $\mu = G/n$ については付録5の後半を参照。

に似ているが、式(236)の q_m は体積を含んでいる分子分配関数であり、式(237)の q'_i は体積と切り離された(単位体積あたりの)分子分配関数である。すでに示したように、式(236)の q_m は mol^{-1} 、式(237)の q'_i は $(\text{体積})^{-1}$ 、 c° は $\text{mol} \cdot (\text{体積})^{-1}$ の単位をもっている。

文献8は同書17・8節で平衡定数と分子分配関数の関係を示す際に、標準状態を圧力 $p^\circ = 1 \text{ bar}$ にとり¹、式(236)の形をもつ次式

$$\mu^\circ = -RT \ln \frac{q_m^\circ}{N_A} \quad (238)$$

により標準モル Gibbs エネルギー G°/n を与え²、標準状態でのモル分配関数として「標準モル分配関数」 q_m° を定義している。 q_m° を計算する際の注意点として「並進の成分だけが圧力に依存するから³、 V_m を V_m° で置き換えた分配関数を計算すれば q_m° が求められる。ここで、 $V_m^\circ = RT/p^\circ$ である。」と述べているが、周辺の式に体積 V_m や V_m° が含まれた式がないため解説の意味を理解しづらい⁴。 V_m および V_m° は、添字 m が付いていることからわかるように、単なる体積ではなく1 mol あたりの体積(単位： $(\text{体積}) \cdot \text{mol}^{-1}$)である。式(236)の q_m についてすでに述べたように、 q_m (および q_m°) は体積 V (および V_m°) を中に含んでいるために、 q_m (および q_m°) を使う限り体積があらわに見えないことが理解しづらい原因である(と思える)。式(238)は圧力 $p^\circ = 1 \text{ bar}$ を標準状態とするときの標準化学ポテンシャルであるから、物質 i について表記した

$$\mu_i^\circ = -RT \ln \frac{q_{i,m}^\circ}{N_A} \quad (239)$$

は本書の式(224)

$$\mu_{p,i}^\circ = -RT \ln \left(\frac{q'_i RT}{N_A p^\circ} \right) \quad (240)$$

と同じものであるはずである(式(239)は形の上では式(213)に近いが、式(239)は単位圧力(1 bar)で標準状態を規定する場合の式であり、式(213)は単位濃度(1 mol dm^{-3})で標準状態を規定する場合の式である)。式(239)と式(240)が等しいことから、文献8の標準モル分配関数は本書で記した物理量と

$$q_{i,m}^\circ = q'_i \frac{RT}{p^\circ} \quad (241)$$

という関係があることがわかる。式(241)右辺の RT/p° が文献8が記している V_m° に相当しているから、 $q_{i,m}^\circ = q'_i V_m^\circ$ である。(くどいようだが)再度、それぞれの単位を確認しておくと、 $q_{i,m}^\circ$ は mol^{-1} 、 q'_i は $(\text{体積})^{-1}$ 、 RT/p° は $(\text{体積}) \cdot \text{mol}^{-1}$ である。

[筆者意見] 文献8は平衡定数が無次元であることにこだわり(それ自体は非常によい姿勢である)、分配関数を常に無次元数として与えようとしたために、標準状態のとり方に合わせた分配関数を準備しなければならなくなり、結果として「標準モル分配関数」という量を導入している。本書の式(213)や式(224)のように、分配関数から体積を分離した単位体積あたりの分配関数 q'_i の形にしておけば、 q'_i が標準状態に依存しないので平衡定数の骨格部分($(q'_i)^{\nu_i}$ の比の部分)が標準状態によらず共通の形となり、標準状態に応じて $[1/(c^\circ N_A)]^{\Delta \nu}$ や $[RT/(p^\circ N_A)]^{\Delta \nu}$ などの因子をかけるだ

¹ 成分名や標準状態を表す記号や位置などが文献8とまったく同じにはなっていませんが、余計な混乱を防ぐためです。お許しください。

² 純粋物質を考える限り、モル Gibbs エネルギー G/n は部分モル Gibbs エネルギー $(\partial G/\partial n)_{p,T}$ (=化学ポテンシャル μ) に等しい(付録5参照)。

³ 「並進の成分だけが体積に依存するから」と書かれた方が理解しやすい。

⁴ 理解しづらいと感じたのは筆者だけかもしれない。

けで、必要な平衡定数の式を得ることができる¹。

最後に、標準状態を $x_i = 1$ (純粋) とする標準化学ポテンシャルについて考えよう。式(202)を式(205)に代入すると、

$$-RT \ln \frac{q_i}{N_i} = \mu_{x,i}^\circ + RT \ln x_i \quad (242)$$

となり、

$$\mu_{x,i}^\circ = -RT \ln \left(\frac{q_i}{N_i} x_i \right) \quad (243)$$

が得られる。理想気体の場合、全圧を p で表せば、分率 x_i は

$$x_i = \frac{p_i}{p} = \frac{N_i RT}{N_A V p} \quad (244)$$

と表されるから (p_i については式(222)を利用)、式(244)を式(243)に代入して

$$\mu_{x,i}^\circ = -RT \ln \left(\frac{q_i}{N_i} \frac{N_i RT}{N_A V p} \right) = -RT \ln \left(\frac{q_i}{N_A V} \frac{RT}{p} \right) \quad (245)$$

を得る。これに式(212)を代入すると真数中の体積が消えて、分率 $x_i = 1$ という標準状態での物質 i の化学ポテンシャル (= 標準化学ポテンシャル) を与える式として

$$\boxed{\mu_{x,i}^\circ = -RT \ln \left(\frac{q_i' RT}{N_A p} \right)} \quad (\text{標準状態: } x_i = 1) \quad (246)$$

が得られる(式(246)は式(224)に酷似しているが、式(224)中の圧力 p° は標準状態を規定する単位圧力であるのに対し、式(246)中の p は混合気体の全圧であるから2つの式はまったく異なる状態を表している)。なお、各物理量の単位は、 q_i' : (体積)⁻¹, N_A : mol⁻¹, RT/p : (体積)·mol⁻¹ であるから対数の真数部分は無次元になっている。式(246)を式(195)の μ_i° に代入して変形すると

$$\Delta_r G_x^\circ = \sum_i \nu_i \left[-RT \ln \left(\frac{q_i' RT}{N_A p} \right) \right] \quad (247)-1$$

$$= -RT \sum_i \ln \left(\frac{q_i' RT}{N_A p} \right)^{\nu_i} \quad (247)-2$$

¹ (個人的には)標準状態に依存する分配関数というのはわかりにくい。

$$= -RT \ln \prod_i \left(\frac{q'_i RT}{N_A p} \right)^{\nu_i} \quad (247)\text{-}3$$

となる。式(247)-3を式(194)と比較して得られる平衡定数

$$K = \prod_i \left(\frac{q'_i RT}{N_A p} \right)^{\nu_i} \quad (248)$$

は純粋状態($x_i = 1$)を標準状態とする平衡定数、つまり分率平衡定数であるから文字 K_x を与えて、

$$K_x = \prod_i \left(\frac{q'_i RT}{N_A p} \right)^{\nu_i} = \left(\frac{RT}{N_A p} \right)^{\Delta \nu} \prod_i (q'_i)^{\nu_i} \quad (249)$$

を得る。具体的に式(193)の化学反応に適用した場合は、

$$K_x = \frac{(q'_C)^{\nu_C} (q'_D)^{\nu_D}}{(q'_A)^{\nu_A} (q'_B)^{\nu_B}} \left(\frac{RT}{N_A p} \right)^{\Delta \nu} \quad (250)$$

となり、当然ながら、平衡時の各物質のモル分率 x_i^e を用いて表した平衡定数

$$K_x = \frac{(x_C^e)^{\nu_C} (x_D^e)^{\nu_D}}{(x_A^e)^{\nu_A} (x_B^e)^{\nu_B}} \quad (251)$$

に等しい。濃度平衡定数 K_c (式(217)), 圧平衡定数 K_p (式(228))は全圧に依存しなかったが、式(246)が全圧に依存することを反映して、($\Delta \nu \neq 0$ であれば)分率平衡定数 K_x (式(250))は全圧に依存する。また、3つの平衡定数の間には次の関係がある。

$$K_x = \left(\frac{p^\circ}{p} \right)^{\Delta \nu} K_p = \left(\frac{c^\circ RT}{p} \right)^{\Delta \nu} K_c \quad (252)$$

なお、平衡定数の中の分子分配関数を計算する際には分子の準位エネルギーの基準点に注意する必要がある。上記の解説では化学反応にかかわる物質がもつ準位エネルギーをすべて共通の基準から測る場合を記しているが、各物質の分配関数を各物質がとりうる最低エネルギーを基準にして計算すると、生成系と始原系のエネルギー差 ΔE による因子(エネルギー補正因子) $e^{-\Delta E/RT}$ が入り、たとえば、濃度平衡定数(式(217))の場合、

$$K_c = \frac{(q'_C)^{\nu_C} (q'_D)^{\nu_D}}{(q'_A)^{\nu_A} (q'_B)^{\nu_B}} \frac{1}{(N_A c^\circ)^{\Delta \nu}} e^{-\Delta E/RT} \quad (253)$$

となる。

3種類の標準状態に対応する平衡定数(式(217), (228), (250))の形を比較すると、

$$\frac{(q'_C)^{\nu_C} (q'_D)^{\nu_D}}{(q'_A)^{\nu_A} (q'_B)^{\nu_B}} \quad (254)$$

の部分はすべて共通で、この項に標準状態ごとの因子がかけられた形になっている。その関係をまとめたものが表6である。

表6. 濃度平衡定数, 圧平衡定数, 分率平衡定数のまとめ(気体反応)

	共通部分 ^a	因子 ^b
濃度平衡定数 K_c	$\frac{(q'_C)^{\nu_C} (q'_D)^{\nu_D}}{(q'_A)^{\nu_A} (q'_B)^{\nu_B}}$	$\frac{1}{(N_A c^\circ)^{\Delta \nu}}$
圧平衡定数 K_p		$\left(\frac{RT}{N_A p^\circ}\right)^{\Delta \nu} = \left(\frac{kT}{p^\circ}\right)^{\Delta \nu}$
分率平衡定数 K_x		$\left(\frac{RT}{N_A p}\right)^{\Delta \nu} = \left(\frac{kT}{p}\right)^{\Delta \nu}$

^a 化学反応 $\nu_A A + \nu_B B \rightarrow \nu_C C + \nu_D D$ に対する式。それぞれの物質の最低エネルギー準位を基準にして分配関数を計算する場合は $e^{-\Delta E/RT}$ (エネルギー補正因子) をかける必要がある。

^b 濃度平衡定数 K_c の因子の N_A は、濃度を $\text{mol} \cdot (\text{体積})^{-1}$ で表す場合に必要であり、濃度を $\text{molecule} \cdot (\text{体積})^{-1}$ で表す場合は不要。

付録5. $\mu_i = -kT \ln \frac{q_i}{N_i}$ (式(200))の導出について

付録4で理想気体(独立非局在系)について式(200)を導出した際、式(196)

$$\mu = -kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N} \right)_{V,T} \quad (255)$$

を利用した。式(255)は Helmholtz エネルギーに関する式(180)

$$dA = -SdT - pdV + \mu dN \quad (256)$$

から得られる式(181)

$$\mu = \left(\frac{\partial A}{\partial N} \right)_{V,T} \quad (257)$$

に式(179)

$$A = -kT \ln Q \quad (258)$$

を代入したものである。しかし、熱力学のテキストの大多数が、化学ポテンシャル μ を部分モル Gibbs エネルギーとして定義しているの、式(257)のような Helmholtz エネルギーによる表記に違和感を覚える読者もあるだろう¹。そこで、まず最初に、化学ポテンシャルが内部エネルギー U 、エンタルピー H 、Helmholtz エネルギー A 、Gibbs エネルギー G のいずれを用いても定義できることを示す。 $G = A + pV$ から、

$$dA = dG - pdV - Vdp \quad (259)$$

が得られ、同式を式(256)に代入した

$$dG - \cancel{pdV} - Vdp = -\cancel{pdV} - SdT + \mu dN \quad (260)$$

より

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN \quad (261)$$

を得る。式(256)から式(257)を導いたのと同様に、式(261)から化学ポテンシャル

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{p,T} \quad (262)$$

を定義することができる(むしろ、この式が多くテキストに示されている化学ポテンシャルの定義である)。同様の展開で $A = U - TS$ および $G = H - TS$ を利用すれば²,

$$dU = TdS - pdV + \mu dN \quad (263)$$

$$dH = TdS + Vdp + \mu dN \quad (264)$$

¹ 熱力学では Gibbs エネルギーが大活躍し、統計熱力学では Helmholtz エネルギーが大活躍する印象があるが、その理由が本付録により理解できるであろう。

² 熱力学のごく一般的な表記に従い、本節では内部エネルギーを U で表す。

が得られ、式(263)と式(264)による化学ポテンシャルの定義もまとめて表記すると、

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{V,S} = \left(\frac{\partial H}{\partial N} \right)_{p,S} = \left(\frac{\partial A}{\partial N} \right)_{V,T} = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{p,T} \quad (265)$$

となる。

以上は純粋物質(単一物質)についての記述であるが、混合系の場合には式(263), (264), (256), (261)がそれぞれ

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dN_i \quad (266)$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i \quad (267)$$

$$dA = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dN_i \quad (268)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i \quad (269)$$

の形となる。したがって、物質 i の化学ポテンシャル μ_i は

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{V,S,N_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial N_i} \right)_{p,S,N_j} = \left(\frac{\partial A}{\partial N_i} \right)_{V,T,N_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{p,T,N_j} \quad (270)$$

と書かれる(添字の N_j は物質 i 以外のすべての物質の分子数を一定に保つことを意味する)。ただし、本節では純粋物質の化学ポテンシャルを扱うので式(265)の形を用いて議論を進める。式(270)について注意すべきことは、化学ポテンシャル μ を U, H, A, G で表せてはいるが、 μ は G の部分モル量であって U, H, A の部分モル量ではないという点である。物理量 X の部分モル量は

$$\left(\frac{\partial X}{\partial N_i} \right)_{p,T,N_j} \quad (271)$$

定義されるが¹、式(270)の U, H, A に関する微分は部分モル量の定義とは異なっている。

本節のはじめに述べたように、付録4の式(196)から式(200)までの展開は Helmholtz エネルギーによる化学ポテンシャルの定義にもとづく導出であるが、多くの場合、化学ポテンシャルという G と Gibbs エネルギーによる定義(式(262))にもとづいて導出を行おうと考えるのではないだろうか²。そこで、まず、Gibbs エネルギーを正準集団分配関数 Q で表現する。 $G = A + pV$ に式(258)を代入すると

$$G = -kT \ln Q + pV \quad (272)$$

となるが、いずれ N で微分する(式(262))ことを意識して、理想気体の式 $pV = NkT$ を代入し、

$$G = -kT \ln Q + NkT \quad (273)$$

¹ 物質量の単位に mol を使うならば、 $(\partial X / \partial n_i)_{p,T,n_j}$ の形になる。

² そう考えたのは筆者だけかもしれないが。

とする。 $\ln Q$ の N による微分については、すでに式(199)で結果を得ているので、式(273)を式(262)に代入した結果として、

$$\mu = -kT \ln \frac{q}{N} + kT \quad (274)$$

を得る。ところが、この式は Helmholtz エネルギーによる定義に従って導出した化学ポテンシャル(式(200))

$$\mu = -kT \ln \frac{q}{N} \quad (275)$$

と(kT 分)異なっている(大問題発生!)。なぜ、どのエネルギーによる定義でも同じ化学ポテンシャルが得られるとした式(265)と矛盾する結果になったのであろうか¹。以下で原因を考えてみよう。

式(265)は、どのエネルギーによる定義を用いても同じものが得られることを保証しているが、 N による微分を行う際、一定値に固定して定数扱いする変数が異なる点に注意する必要がある。式(258)および式(273)の中の正準集団分配関数 Q は式(29)の直後に示したように N, V, T の関数である。そして、 Q を同種・非局在系として表した式(197)

$$Q = \frac{q^N}{N!} \quad (276)$$

に現れた分子分配関数 q は式(15)の直後に示したように V と T の関数である。したがって、Helmholtz エネルギーによる定義にもとづく式(255)の微分部分は、

$$\left[\frac{\partial \ln Q(N, V, T)}{\partial N} \right]_{V, T} = \left[\frac{\partial}{\partial N} \left(\ln \frac{q(V, T)^N}{N!} \right) \right]_{V, T} \quad (277)$$

という構造になっており、 V および T を固定して N による微分を行う際、分子分配関数 q が定数扱いできることになり、微分の結果得られた式(199)により式(200)が導かれている。ところが、Gibbs エネルギーによる定義にもとづく場合には、式(262)に従って p および T を固定して N による微分を行う必要があるため、式(273)にある $\ln Q$ を微分する際には

$$\left[\frac{\partial \ln Q(N, V, T)}{\partial N} \right]_{p, T} = \left[\frac{\partial}{\partial N} \left(\ln \frac{q(V, T)^N}{N!} \right) \right]_{p, T} \quad (278)$$

という構造になる(式(277)と式(278)はほとんど同じ形をしているが、微分の操作としては異なることに注意する必要がある)。理想気体を想定しているので $pV = NkT$ が成立しているが、このうち p と T を固定しても、

$$V = N \frac{kT}{p} \quad (279)$$

¹ しかも、化学ポテンシャルの定義に用いられる頻度が圧倒的に高い Gibbs エネルギーにもとづく導出を行ったにもかかわらず矛盾が生じてしまった。

の関係により V が N に依存して変化する¹ ($V \propto N$) から q は N の関数であることになり、式(278)の微分を行う際には、分子分配関数 q を定数扱いすることができなくなる。分子分配関数 q は式(210)に示したように並進、回転、振動の運動自由度に分解²することができるが、3つの運動自由度のうち V に依存するのは並進運動のみである。したがって、式(41)と式(279)から

$$q \propto V \propto N, \text{ つまり, } q = aN \text{ (} a: \text{定数)} \quad (280)$$

とおくことができ、式(280)を式(276)に代入すれば、

$$Q = \frac{(aN)^N}{N!} \quad (281)$$

が得られる。式(262)に式(273)を代入し、式(281)を適用すると、

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{p,T} = -kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N} \right)_{p,T} + \frac{\partial}{\partial N} (NkT) \quad (282-1)$$

$$= -kT \left[\frac{\partial}{\partial N} \left(\ln \frac{(aN)^N}{N!} \right) \right]_{p,T} + kT \quad (282-2)$$

となる。式(282)-2の右辺第1項の対数部は、

$$\ln \frac{(aN)^N}{N!} = N \ln(aN) - N \ln N + N \quad (283)$$

と変形できるから、これを N で微分した

$$\left[\frac{\partial}{\partial N} \left(\ln \frac{(aN)^N}{N!} \right) \right]_{p,T} = \ln(aN) + \cancel{N} \frac{1}{\cancel{N}} - \ln N - \cancel{N} \frac{1}{\cancel{N}} + 1 \quad (284-1)$$

$$= \ln(aN) - \ln N + 1 \quad (284-2)$$

$$= \ln q - \ln N + 1 \quad (284-3)$$

を式(282)-2に代入すると、

$$\mu = -kT(\ln q - \ln N + 1) + kT \quad (285-1)$$

$$= -kT(\ln q - \ln N) \quad (285-2)$$

$$= -kT \ln \frac{q}{N} \quad (285-3)$$

となり、(ついに!) Helmholtz エネルギーによる定義にもとづいて導出した化学ポテンシャル(式(275))と同じものを Gibbs エネルギーによる定義にもとづいて得ることができる。

以上の展開から、分配関数との関連で化学ポテンシャルを扱う際には、式(265)のどれを用

¹ 圧力 p が一定で分子数 N が変化すると体積 V が変化する。

² 完全に分離できるのは近似的な扱いであるが、ここでは運動自由度ごとの相互作用(カップリング)を考える必要はない。

いても構わないというものの)Helmholtz エネルギーによる定義を用いる方が Gibbs エネルギーによる定義を用いるよりもシンプルであることがわかるであろう。分配関数を扱わない熱力学では、相平衡や化学反応などを直接 Gibbs エネルギー(あるいは、 $(\partial G/\partial N)_{p,T}$ や $(\partial G/\partial n)_{p,T}$ で定義される化学ポテンシャル)で議論する方がわかりやすく、Helmholtz エネルギーの出番はほとんどないが、熱力学関数を分配関数に結びつけて議論する統計熱力学においては化学ポテンシャルをほとんどの成書が Helmholtz エネルギーによる定義に従って導入している理由が上記の例で理解できる(筆者は式(200)を Gibbs エネルギーによる定義(式(262))にもとづいて導出しているテキストに遭遇したことがない)。しかしながら、次に示すように、純粋物質(単一物質)の場合には Gibbs エネルギーの性質にもとづいて意外に容易に式(200)を導くことができる¹。

Gibbs エネルギー G は示量性の物理量であるから、同種物質の同数(N 個)分子からなる同一系を合体²させると2倍になる。式(261)からわかるように Gibbs エネルギーは N, p, T の関数であり、 N, p, T のうち T と p は示強性の変数であるから、同一系を合体させる際に T と p は一定のままである。したがって、

$$G(2N, p, T) = 2G(N, p, T) \quad (286)$$

が成り立つ(N が2倍になると G 自身も2倍になる)。つまり、 G が N に比例するから、

$$G(N, p, T) = NG(1, p, T) \equiv Nf(p, T) \quad (287)$$

と表すことができる。式(287)を式(262)に代入すると

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{p,T} = f(p, T) \quad (288)$$

となるから、

$$G(N, p, T) = N\mu \quad (289)$$

を得る。つまり、純粋物質(単一物質)の場合には、

$$\mu = \frac{G(N, p, T)}{N} \quad (290)$$

により化学ポテンシャルを得ることができる³。なお、式(266)~(269)からわかるように、 N 以外の変数が示強性の変数であるのは G だけであるから、式(289)型の関係が成り立つのは G のみであり、 U, H, A については式(289)型の関係は成り立たない⁴。Gibbs エネルギーは式(273)

$$G = -kT \ln Q + NkT \quad (291)$$

で表されており、式(291)の $\ln Q$ に式(198)を代入すると、

¹ 実は、こちらの方がはるかに容易でスマートな“裏ワザ”であるが、純粋物質(単一物質)のみに適用可能であることを忘れてはならない。

² 同一系の合体とは分子数(物質量) N と体積 V の比 N/V を一定に保って N と V それぞれを2倍にすることである。

³ 微分しなくていいので超楽である。

⁴ 別の表現をすると、化学ポテンシャル μ が部分モル量となっているのは G だけである、といえる。

$$G = -kT(N \ln q - N \ln N + N) + NkT \quad (292)-1$$

$$= -NkT(\ln q - \ln N) \quad (292)-2$$

$$= -NkT \ln \frac{q}{N} \quad (292)-3$$

となるので、式(290)に代入して

$$\mu = \frac{G}{N} = -kT \ln \frac{q}{N} \quad (293)$$

を得る((微分により苦労して到達した)式(285)-3と同じ結果になっている)。Helmholtz エネルギーは N, V, T の関数であり、同一系の合体の際に、(V が示量性の変数であるために) N 以外の変数を一定に保つことができないので(残念ながら式(290)のような)Gibbs エネルギーと同様の扱いはできない。

式(286)~(289)の展開を Helmholtz エネルギーに適用してみよう。Helmholtz エネルギーも示量性の物理量であるから、同一系を合体すると、

$$A(2N, 2V, T) = 2A(N, V, T) \quad (294)$$

が成り立つ。さらに、

$$A(N, V, T) = NA(1, V/N, T) = Nf(V/N, T) \quad (295)$$

と書くことができる。式(295)を式(265)の A に代入すると、

$$\mu = \left(\frac{\partial A}{\partial N} \right)_{V, T} = f(V/N, T) + N \left[\frac{\partial f(V/N, T)}{\partial N} \right]_{V, T} \quad (296)$$

つまり、 $\mu \neq f(V/N, T)$ であるから

$$A(N, V, T) \neq N\mu \quad (297)$$

となり、Gibbs エネルギーの場合の式(289)と同形の式が得られない。内部エネルギーとエンタルピーに適用しても(N 以外の変数に示量性の物理量が含まれているから)同様の結果になる。

なお、Helmholtz エネルギー A を分子分配関数で表すと、

$$A = -kT \ln Q = -kT(N \ln q - N \ln N + N) \quad (298)-1$$

$$= -NkT \left(\ln \frac{q}{N} + 1 \right) \quad (298)-2$$

$$= -NkT \ln \left(\frac{eq}{N} \right) \quad (298)-3$$

となり、式(298)を N で割った

$$\frac{A}{N} = -kT \left(\ln \frac{q}{N} + 1 \right) = -kT \ln \frac{q}{N} - kT = \mu - kT \quad (299)-2$$

からも、 $A \neq N\mu$ であることがわかる。

正準分配関数 Q および分子分配関数 q を用いた Helmholtz エネルギー A , Gibbs エネルギー G , 化学ポテンシャル μ の表現を表7にまとめる。表7から, Helmholtz エネルギーは正準集団分配関数でシンプルに表され, Gibbs エネルギーおよび化学ポテンシャルは分子分配関数表記がシンプルであることがわかる。

表7. Helmholtzエネルギー, Gibbsエネルギー, 化学ポテンシャルの分配関数表記(独立非局在系)

	正準集団分配関数表記	分子分配関数表記	
Helmholtz エネルギー A	$-kT \ln Q$	$-NkT \ln \left(\frac{eq}{N} \right)$	
Gibbs エネルギー G	$-kT \ln Q + pV$ (注1)	$-NkT \ln \frac{q}{N}$	
化学ポテンシャル μ	$-kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N} \right)_{V,T}$	$-kT \ln \frac{q}{N}$	

(注1) 理想気体条件 $pV = NkT$ を適用すれば $-kT \ln Q + NkT$ となる。

付録6. 平衡定数と Helmholtz エネルギーの関係

物理化学あるいは熱力学のテキストには、平衡定数 K と標準反応 Gibbs エネルギー $\Delta_r G^\circ$ の関係を表す次式(式(194))が必ず記されている。

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K \quad (300)$$

しかし、平衡定数と標準反応 Helmholtz エネルギー $\Delta_r A^\circ$ の関係を記したテキストをほとんど見かけない¹。付録4で(気相反応の)平衡定数を分子分配関数で表し、付録5で分子分配関数と Helmholtz エネルギーの関係が明らかになったので、本付録では、(分子分配関数を介して)平衡定数と Helmholtz エネルギーの関係を考えよう。

最初に、標準状態を単位モル濃度 $c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ により規定する²濃度平衡定数 K_c について考える。 K_c は次式(式(216))

$$K_c = \prod_i \left(\frac{q'_i}{N_A c^\circ} \right)^{\nu_i} \quad (301)$$

で表される。成分 i の Helmholtz エネルギー A_i と分子分配関数 q_i の関係は式(298)

$$A_i(N_i, V, T) = -N_i kT \ln \left(\frac{eq_i}{N_i} \right) \quad (302)$$

で表されるが、濃度の単位としてモル濃度 (mol dm^{-3}) を用いるから、次の関係

$$N_i = n_i N_A \quad (303)$$

により、分子数 N_i を物質量 n_i (単位 mol) で表現すると、式(302)は

$$A_i(n_i, V, T) = -n_i N_A kT \ln \left(\frac{eq_i}{n_i N_A} \right) = -n_i RT \ln \left(\frac{eq_i}{n_i N_A} \right) \quad (304)$$

となる。式(304)を分子分配関数を表す式に変形すると、

$$q_i = \frac{n_i N_A}{e} e^{-A_i(n_i, V, T)/n_i RT} \quad (305)$$

が得られる。ここで、成分 i のモル Helmholtz エネルギー

$$\bar{A}_i(V/n_i, T) \equiv \frac{A_i(n_i, V, T)}{n_i} \quad (306)$$

を定義し、単位体積あたりの分子分配関数 q'_i を得るために、式(305)を体積 V で割ると、

$$q'_i = \frac{q_i}{V} = \frac{n_i N_A}{eV} e^{-\bar{A}_i(V/n_i, T)/RT} \quad (307)$$

となる。 n_i/V は成分 i のモル濃度 c_i であるから、式(307)は

¹ 筆者の経験では、標準反応 Helmholtz エネルギーという用語をテキストで見た記憶がない。

² つまり、物質量の単位を mol とし、体積の単位を dm^3 とする。

$$q'_i = \frac{N_A c_i}{e} e^{-\bar{A}_i(1/c_i, T)/RT} \quad (308)$$

の形になる。モル Helmholtz エネルギー $\bar{A}_i(V/n_i, T)$ は次式で表されるから(式(309)の導出は本付録末尾に記す),

$$\bar{A}_i(1/c_i, T) = \bar{A}_i^\circ(1/c^\circ, T) + RT \ln \frac{c_i}{c^\circ} \quad (309)$$

式(309)を式(308)に代入して,

$$q'_i = \frac{N_A c_i}{e} \left[e^{-\bar{A}_i^\circ(1/c^\circ, T)/RT} \times e^{-\ln(c_i/c^\circ)} \right] \quad (310)-1$$

$$= \frac{N_A c_i}{e} \frac{c^\circ}{c_i} e^{-\bar{A}_i^\circ(1/c^\circ, T)/RT} \quad (310)-2$$

$$= \frac{N_A c^\circ}{e} e^{-\bar{A}_i^\circ(1/c^\circ, T)/RT} \quad (310)-3$$

を得る。式(310)を式(301)に代入すると,

$$K_c = \prod_i \left[\frac{1}{N_A c^\circ} \frac{N_A c^\circ}{e} e^{-\bar{A}_i^\circ(1/c^\circ, T)/RT} \right]^{v_i} \quad (311)-1$$

$$= \frac{1}{e^{\Delta v}} \exp \left(- \sum_i v_i \bar{A}_i^\circ(1/c^\circ, T)/RT \right) \quad (311)-2$$

となる。式(311)の自然対数をとると,

$$\ln K_c = -\Delta v - \frac{1}{RT} \sum_i v_i \bar{A}_i^\circ(1/c^\circ, T) \quad (312)$$

したがって,

$$RT \ln K_c = -(\Delta v)RT - \sum_i v_i \bar{A}_i^\circ(1/c^\circ, T) \quad (313)$$

が得られる。ここで, 単位モル濃度 c° で標準状態を規定した標準反応 Helmholtz エネルギー

$$\Delta_r A_c^\circ = \left(\frac{\partial A_c^\circ}{\partial \xi} \right)_{V, T} \equiv \sum_i v_i \bar{A}_i^\circ(1/c^\circ, T) \quad (314)$$

を定義すると¹, 式(313)より

¹ A_c° は標準状態を単位モル濃度 c° で規定した全系の標準 Helmholtz エネルギー ($A_c^\circ = \sum n_i \bar{A}_i^\circ(1/c^\circ, T)$)。

$$\Delta_r A_c^\circ + (\Delta \nu)RT = -RT \ln K_c \quad (315)$$

が得られる。

次に、圧平衡定数 K_p について考える。標準状態を単位圧力 $p^\circ = 1 \text{ bar}$ により規定した平衡定数は式(227)

$$K_p = \prod_i \left(\frac{q_i' RT}{N_A p^\circ} \right)^{\nu_i} \quad (316)$$

である。単位体積あたりの分子分配関数の式(307)に、理想気体の式 $p_i V = n_i RT$ を適用すると、

$$q_i' = \frac{N_A p_i}{eRT} e^{-\bar{A}_i(RT/p_i, T)/RT} \quad (317)$$

となる。モル Helmholtz エネルギーは次式で表されるから(式(318)の導出は本付録末尾に記す)、

$$\bar{A}_i(RT/p_i, T) = \bar{A}_i^\circ(RT/p^\circ, T) + RT \ln \frac{p_i}{p^\circ} \quad (318)$$

式(318)を式(317)に代入して、

$$q_i' = \frac{N_A p_i}{eRT} \left[e^{-\bar{A}_i^\circ(RT/p^\circ, T)/RT} \times e^{-\ln(p_i/p^\circ)} \right] \quad (319)-1$$

$$= \frac{N_A p_i}{eRT} \frac{p^\circ}{p_i} e^{-\bar{A}_i^\circ(RT/p^\circ, T)/RT} \quad (319)-2$$

$$= \frac{N_A p^\circ}{eRT} e^{-\bar{A}_i^\circ(RT/p^\circ, T)/RT} \quad (319)-3$$

が得られ、式(319)を式(316)に代入すると、

$$K_p = \prod_i \left[\frac{RT}{N_A p^\circ} \frac{N_A p^\circ}{eRT} e^{-\bar{A}_i^\circ(RT/p^\circ, T)/RT} \right]^{\nu_i} \quad (320)-1$$

$$= \frac{1}{e^{\Delta \nu}} \exp \left(- \sum_i \nu_i \bar{A}_i^\circ(RT/p^\circ, T)/RT \right) \quad (320)-2$$

となる。式(320)の自然対数をとると、

$$\ln K_p = -\Delta \nu - \frac{1}{RT} \sum_i \nu_i \bar{A}_i^\circ(RT/p^\circ, T) \quad (321)$$

したがって、

$$RT \ln K_p = -(\Delta \nu)RT - \sum_i \nu_i \bar{A}_i^\circ(RT/p^\circ, T) \quad (322)$$

が得られる。ここで、単位圧力 p° で標準状態を規定した標準反応 Helmholtz エネルギー

$$\Delta_r A_p^\circ = \left(\frac{\partial A_p^\circ}{\partial \xi} \right)_{V,T} \equiv \sum_i \nu_i \bar{A}_i^\circ(RT/p^\circ, T) \quad (323)$$

を定義すると¹、式(322)より

$$\Delta_r A_p^\circ + (\Delta \nu)RT = -RT \ln K_p \quad (324)$$

が得られる。

分子分配関数を化学ポテンシャルで表した場合については式展開を省略するが、式(292)と式(298)の比較から、化学ポテンシャルを用いると、式(311)-2と式(320)-2の因子 $e^{\Delta \nu}$ がなくなり、あまりにも有名な $\Delta_r G_c^\circ = -RT \ln K_c$ および $\Delta_r G_p^\circ = -RT \ln K_p$ が得られる。

式(315)と式(324)は同じ形であるが、標準状態が異なるので、 $\Delta_r A_c^\circ$ と $\Delta_r A_p^\circ$ は同じ値ではない。したがって、当然、 K_p と K_c は同じ値ではない。なお、 $\Delta_r G_c^\circ = \Delta_r A_c^\circ + (\Delta \nu)RT$ であるから、式(315)の K_c の値は $\Delta_r G_c^\circ = -RT \ln K_c$ の K_c と同じ値である。同様に、 $\Delta_r G_p^\circ = \Delta_r A_p^\circ + (\Delta \nu)RT$ であるから、式(324)の K_p の値は $\Delta_r G_p^\circ = -RT \ln K_p$ の K_p と同じ値である。したがって、定温定容条件では Helmholtz エネルギーを使い、定温定圧条件では Gibbs エネルギーを使うという区別は必要なく、いずれの反応条件でも、 $\Delta_r G_c^\circ = \Delta_r A_c^\circ + (\Delta \nu)RT = -RT \ln K_c$ および $\Delta_r G_p^\circ = \Delta_r A_p^\circ + (\Delta \nu)RT = -RT \ln K_p$ が成り立つ²。ただし、平衡定数の値は同じでも、化学反応式の始原系と生成系の分子数が同じでなければ ($\Delta \nu \neq 0$)、反応条件(定温定容あるいは定温定圧)に依存して、平衡状態での反応進行度 ξ_e 、各成分の物質質量 n_i^e 、分圧 p_i^e 、モル分率 x_i^e が異なる点に注意する必要がある³。本節の議論において標準モル Helmholtz エネルギー $\bar{A}_i^\circ(1/c^\circ, T)$ および $\bar{A}_i^\circ(RT/p^\circ, T)$ が化学ポテンシャルと同様の役割を果たしているように見えるが、標準モル Helmholtz エネルギーは化学ポテンシャルではない(付録5)。

式(309)と式(318)の導出を行う。注目する成分の Helmholtz エネルギーの全微分は

$$dA(n, V, T) = -S(n, V, T)dT - p(n, V, T)dV \quad (325)$$

である(成分の名称 i は省略する)。全体を物質質量 n で割ると、

$$d\bar{A}(V/n, T) = -\bar{S}(V/n, T)dT - p d(V/n) \quad (326)$$

となり、モル体積 V/n を v で表すと、

$$d\bar{A}(v, T) = -\bar{S}(v, T)dT - p dv \quad (327)$$

¹ A_p° は標準状態を単位圧力 p° で規定した全系の標準 Helmholtz エネルギー ($A_p^\circ = \sum n_i \bar{A}_i^\circ(RT/p^\circ, T)$)。

² 理想気体の場合、 K_c も K_p も温度だけの関数であるから、温度が同じである限り、定温定容条件でも定温定圧条件でも、 K_c 同士、 K_p 同士は同じ値になる。

³ 詳細については、拙書「化学ポテンシャルと平衡定数」付録5および付録6を参照。URL は下記。

https://home.hiroshima-u.ac.jp/kyam/pages/results/monograph/Ref17_thermo_G.pdf

が得られる。定温条件($dT=0$)での

$$d\bar{A}(v,T) = -pdv = -\frac{RT}{v}dv = -RTd\ln v \quad (328)$$

を, $v=v^\circ$ から v まで積分して

$$\bar{A}(v,T) = \bar{A}^\circ(v^\circ,T) - RT\ln\frac{v}{v^\circ} \quad (329)$$

を得る。モル体積 v とモル濃度 c の関係 $v=1/c$ を用いると,

$$\bar{A}(1/c,T) = \bar{A}^\circ(1/c^\circ,T) + RT\ln\frac{c}{c^\circ} \quad (330)$$

となり, 式(309)が得られる。また, モル体積 v は圧力(注目成分の分圧) p により $v=RT/p$ と表されるから, 式(329)に適用すると,

$$\bar{A}(RT/p,T) = \bar{A}^\circ(RT/p^\circ,T) + RT\ln\frac{p}{p^\circ} \quad (331)$$

となり, 式(318)が得られる。

付録7. 微視状態総数 Ω と最確配置の熱力学縮重度 W_m の関係¹

§1の式(7)で、微視状態総数 Ω を最確配置に含まれる微視状態の数(=熱力学的縮重度) W_m で置き換える近似を記したが、膨大な数の項の和を1つの項だけで置き換えるのは、あまりにも大胆であり、にわかには信じがたいのではないだろうか。また、全分子数(全複製数)の増加にともなって W_m/Ω が小さくなるにもかかわらず、 $\ln W_m/\ln \Omega$ が1に近づく(つまり、 $\ln W_m \approx \ln \Omega$ となる)ことも、直感

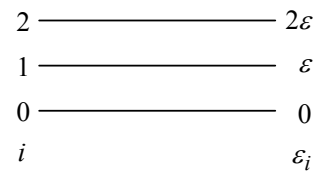


図18. エネルギー準位図

ではわかりにくい。そこで、本節では、微視状態総数 Ω と最確配置の熱力学縮重度(重み) W_m の大きさが全分子数 N とともにどのように変化するか、具体的に計算してみることにする。分子が占有可能な準位数が多いと計算が大変になるので、1分子のエネルギー準位構造が、図18に示すように等間隔で無縮重の3準位であると²、Boltzmann 因子の大きさを $e^{-\varepsilon/kT} = 0.1$ とする³(つまり、系の温度が $T = \varepsilon/(2.303k)$ である)。このとき、分子分配関数 q は

$$q = 1 + e^{-\varepsilon/kT} + e^{-2\varepsilon/kT} = 1 + 0.1 + 0.01 = 1.11 \quad (332)$$

である。

まず、最低準位 $i=0$ の占有分子数 n_0 が100個である場合を考える(これを case(i)とする)。最確配置での準位 $i=1$ と2の分子数は、それぞれ $n_1 = 10$ 、 $n_2 = 1$ となるから、全分子数は $N = 111$ であり、全エネルギーは $E = (10 \times \varepsilon) + (1 \times 2\varepsilon) = 12\varepsilon$ である。したがって、分子1個あたりの平均エネルギーは $\langle \varepsilon \rangle = E/N = 12\varepsilon/111 = 0.108\varepsilon$ である。111個の分子に図18の3準位系を使って12量子を配分するのであるから、case(i)の微視状態総数 Ω_1 は⁴

$$\Omega_1 = \frac{(N+m-1)!}{m!(N-1)!} = \frac{(111+12-1)!}{12!(111-1)!} = \frac{122!}{(12!)(110!)} \quad (333)-1$$

$$= \frac{9.88 \times 10^{202}}{(4.79 \times 10^8)(1.59 \times 10^{178})} = 1.30 \times 10^{16} \quad (333)-1$$

となる。また、case(i)の最確配置の熱力学的縮重度 W_1 は

$$W_1 = \frac{N!}{\prod_i n_i!} = \frac{111!}{(100!)(10!)(1!)} = \frac{1.76 \times 10^{180}}{(9.33 \times 10^{157})(3.63 \times 10^6)(1)} = 5.20 \times 10^{15} \quad (334)$$

となるから、

$$\frac{W_1}{\Omega_1} = \frac{5.20 \times 10^{15}}{1.30 \times 10^{16}} = 0.40 \quad (335)$$

¹ 本節の解説は、文献3, pp 56~60および pp 77~80を参考にしている。

² かなりシンプルに感じられるが、議論の厳密さが失われるわけではない。

³ Boltzmann 因子の大きさは完全に任意であり、0.1である必然性はない(ここでは、適当な数値として0.1に設定しただけである)。

⁴ 等間隔(ε)のエネルギー準位構造をもつ分子 N 個にエネルギー $E = m\varepsilon$ (m 個のエネルギー量子)を分配する方法の総数(微視状態総数)は、 $\Omega = (N+m-1)!/m!(N-1)!$ である。

である。

次に、case(ii)として、 $n_0=1000$ の場合を考える。最確配置では、 $n_1=100$ 、 $n_2=10$ であるから、 $N=1110$ および $E=(100\times\varepsilon)+(10\times 2\varepsilon)=120\varepsilon$ となる。分子1個あたりの平均エネルギーはcase(i)と同じである¹。case(ii)の微視状態総数 Ω_2 は

$$\Omega_2 = \frac{(N+m-1)!}{m!(N-1)!} = \frac{(1110+120-1)!}{120!(1110-1)!} = \frac{1229!}{(120!)(1109!)} \quad (336)-1$$

$$= \frac{1.80 \times 10^{3265}}{(6.69 \times 10^{198})(1.31 \times 10^{2897})} = 2.05 \times 10^{169} \quad (336)-2$$

であり、最確配置の熱力学的縮重度 W_2 は

$$W_2 = \frac{N!}{\prod_i n_i!} = \frac{1110!}{(1000!)(100!)(10!)} \quad (337)-1$$

$$= \frac{1.46 \times 10^{2900}}{(4.02 \times 10^{2567})(9.33 \times 10^{157})(3.63 \times 10^6)} = 1.07 \times 10^{168} \quad (337)-2$$

となるから、

$$\frac{W_2}{\Omega_2} = \frac{1.07 \times 10^{168}}{2.05 \times 10^{169}} = 5.2 \times 10^{-2} \quad (338)$$

が得られる。

最後に、case(iii)として、 $n_0=10000$ とすると、最確配置では、 $n_1=1000$ 、 $n_2=100$ であるから、 $N=11100$ 、 $E=(1000\times\varepsilon)+(100\times 2\varepsilon)=1200\varepsilon$ である。微視状態総数 Ω_3 と最確配置の熱力学的縮重度 W_3 は、それぞれ、

$$\Omega_3 = \frac{(N+m-1)!}{m!(N-1)!} = \frac{(11100+1200-1)!}{1200!(11100-1)!} = \frac{12299!}{(1200!)(11099!)} \quad (339)-1$$

$$= \frac{2.32 \times 10^{44962}}{(6.35 \times 10^{3175})(6.20 \times 10^{40080})} = 5.89 \times 10^{1705} \quad (339)-2$$

および

$$W_3 = \frac{N!}{\prod_i n_i!} = \frac{11100!}{(10000!)(1000!)(100!)} \quad (340)-1$$

$$= \frac{6.89 \times 10^{40084}}{(2.85 \times 10^{35659})(4.02 \times 10^{2567})(9.33 \times 10^{157})} = 6.45 \times 10^{1699} \quad (340)-2$$

であるから、

¹ 別の表現をすると、どの case でも温度は同じである。

$$\frac{W_3}{\Omega_3} = \frac{6.45 \times 10^{1699}}{5.89 \times 10^{1705}} = 1.1 \times 10^{-6} \quad (341)$$

となる。式(335), (338), (341)からわかるように、全分子数の増加にともなって、全微視状態数 Ω に占める最確配置の微視状態数 W_m の割合は急激に減少する。したがって、 $\Omega \approx W_m$ と近似することはできないから、式(7)は成り立たない(しかし、それでは困る)。ところが、付録2に示すように、熱力学関数は Ω 自身ではなく $\ln \Omega$ で表されるから、 $\Omega \approx W_m$ が成り立たなくても $\ln \Omega \approx \ln W_m$ が成り立てばよい。そこで、 $\ln W_m / \ln \Omega$ を計算すると、

$$\text{case(i)} \quad N = 111 \quad \frac{\ln W_1}{\ln \Omega_1} = \frac{36.2}{37.1} = 0.976 \quad (342)$$

$$\text{case(ii)} \quad N = 1110 \quad \frac{\ln W_2}{\ln \Omega_2} = \frac{387.0}{389.9} = 0.993 \quad (343)$$

$$\text{case(iii)} \quad N = 11100 \quad \frac{\ln W_3}{\ln \Omega_3} = \frac{3915}{3928} = 0.997 \quad (344)$$

となり、総分子数が増大するにつれて、最確配置に含まれる微視状態数の対数 $\ln W_m$ は、全微視状態数の対数 $\ln \Omega$ に近づき、(Avogadro 定数に比べてはるかに少ない)11100個という全分子数の場合でも、 $\ln W_m$ は $\ln \Omega$ の99.7%に相当する大きさになることから、きわめて高い精度で $\ln \Omega \approx \ln W_m$ が成り立つのである¹。

¹ 本節の議論を、全エネルギー E を固定して、全分子数 N だけを増加させて行うのは正しくない。 E を固定して N を増加させると分子1個あたりの平均エネルギー $\langle \varepsilon \rangle = E/N$ が減少することになるが、これは、系の温度を低下させることにあたるから、系の状態を変えてしまうことになる。

雑感

本書も例外ではないが、ほとんどのテキストが正準集団分配関数(カノニカル分配関数)の説明や導出を示す前に分子分配関数を導出している。そのため、分子分配関数が正準集団分配関数であることを理解できないままになったり、分子分配関数は小正準集団分配関数なのだろうかというような誤解が生じたりする。通常の展開では、分子分配関数を導出した直後に、熱力学関数が分子分配関数で表されることを示すために、 N 個の分子¹のエネルギーやエントロピーと分子分配関数の関係が導出される。その際の解説は以下のようなものである。

 N 個の分子の全エネルギーは

$$E = \sum_i n_i \varepsilon_i \quad (345)$$

で与えられるから、Boltzmann 分布式(式(15))から得られる

$$n_i = \frac{N g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{q} \quad (346)$$

を代入すると

$$E = \frac{N}{q} \sum_i g_i \varepsilon_i e^{-\varepsilon_i/kT} \quad (347)$$

となる。また、

$$\varepsilon_i e^{-\varepsilon_i/kT} = -k \left[\frac{\partial}{\partial (1/T)} e^{-\varepsilon_i/kT} \right]_V = kT^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} e^{-\varepsilon_i/kT} \right)_V \quad (348)$$

であるから²、式(348)を式(347)に代入して変形すると、

$$E = \frac{NkT^2}{q} \sum_i g_i \left(\frac{\partial}{\partial T} e^{-\varepsilon_i/kT} \right)_V \quad (349)-1$$

$$= \frac{NkT^2}{q} \left(\frac{\partial}{\partial T} \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT} \right)_V \quad (349)-2$$

$$= \frac{NkT^2}{q} \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_V \quad (349)-3$$

$$= NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V \quad (349)-4$$

が得られる。したがって、 N 個の分子のエネルギーは

¹ 「 N 個の分子」を「 N 分子系」と呼ぶべきでないことがあとでわかるであろう。

² 体積が変化するとエネルギー準位構造が変化するので、ここでは定容条件で考える。

$$E = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V \quad (350)$$

と表すことができる。

N 個の分子のエントロピーは Boltzmann の式

$$S = k \ln W_m \quad (351)$$

で表される。なお、 W_m は式(7)で与えられる最確配置に含まれる微視状態の総数である。1つの配置の微視状態数は式(4)-2で与えられるから、 W_m を

$$W_m = N! \prod_i \frac{(g_{mi})^{n_{mi}}}{n_{mi}!} \quad (352)$$

と表すことができる。(添字が増えて見にくくなるのを防ぐため、ここ以降は右辺の添字 m を省略する。)式(352)を式(351)に代入する前に $\ln W_m$ を計算しておくとして、

$$\ln W_m = \ln N! + \sum_i n_i \ln g_i - \sum_i \ln n_i! \quad (353)-1$$

$$= N \ln N - N + \sum_i n_i \ln g_i - \sum_i n_i \ln n_i + \sum_i n_i \quad (353)-2$$

$$= N \ln N + \sum_i n_i \ln g_i - \sum_i n_i \ln n_i \quad (353)-3$$

$$= \sum_i n_i \ln N + \sum_i n_i \ln g_i - \sum_i n_i \ln n_i \quad (353)-4$$

$$= \sum_i n_i \ln \left(\frac{Ng_i}{n_i} \right) \quad (353)-5$$

となる。式(353)-5の真数部 (Ng_i/n_i) は Boltzmann 分布式(式(15))から

$$\frac{Ng_i}{n_i} = \frac{q}{e^{-\varepsilon_i/kT}} = qe^{\varepsilon_i/kT} \quad (354)$$

と表すことができるから、式(354)を用いて $\ln W_m$ の変形を続けると、

$$\ln W_m = \sum_i n_i \ln(qe^{\varepsilon_i/kT}) \quad (355)-1$$

$$= \frac{1}{kT} \sum_i n_i \varepsilon_i + \sum_i n_i \ln q \quad (355)-2$$

$$= \frac{E}{kT} + N \ln q \quad (355)-3$$

となる。式(355)-3を式(351)に代入して、 N 個の分子のエントロピーを表す式として

$$S = \frac{E}{T} + Nk \ln q \quad (356)$$

が得られる。

以上で、 N 個の分子のエネルギー(式(350))とエントロピー(式(356))が得られたが、分子分配関数が(複数分子ではなく)1分子の分配関数であるにもかかわらず N 個の分子という“集団”の物理量が得られていることが不自然に感じられないだろうか。実は、上記の議論には分子が相互作用しない(独立系)という前提が含まれているが、その前提を明示せず、分子分配関数が得られたから N 個の分子のエネルギーやエントロピーを計算するという展開で記述してしまうと、分子分配関数本来の意味を見失う可能性がある。本書で再三述べたように、分子分配関数が対象としている「系」に含まれる分子数は1個であり、 N 個($N \geq 2$)ではない。上記の解説は、一見、 N 分子系のエネルギーとエントロピーを導き出しているように見えるが、正確に表現すると、1分子系が N 個ある場合の、全体(N 個の分子)のエネルギーとエントロピーを計算しているのであり、 N 分子系1つあたりのエネルギーとエントロピーを計算しているわけではない。さらに言い換えると、本来、分子分配関数からは注目する物理量の分子1個あたりの平均値(期待値)しか得ることができないが、独立系の分子が N 個ある状況を考えているので、分子1個あたりの物理量の大きさを単純に個数倍(N 倍)して全体(N 個分)の物理量が得られているのである。

§2で述べた、1つの系を \tilde{N} 個複製して正準集団を作る方法にもとづいて、式(24)で与えられる確率分布 $\{\tilde{p}_i\}$ は1つの系についての確率分布であるから、その確率分布により計算されるのは注目する物理量の系1つあたりの平均値(期待値)である。となると、式(15)においては n_i よりも p_i の方が重要な量であり¹、 p_i を用いて分子1個あたりの物理量(の平均値)を計算する必要がある。分子1個あたりのエネルギーを $\langle \varepsilon \rangle$ と表すと、

$$\langle \varepsilon \rangle = \sum_i p_i \varepsilon_i \quad (357)$$

となる。Boltzmann 分布式(式(15))より得られる

$$p_i = \frac{g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{q} \quad (358)$$

を式(357)に代入すると、

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{q} \sum_i \varepsilon_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT} \quad (359)$$

が得られ、式(347)～式(349)-4の式変形を参考にして、分子1個あたりのエネルギーとして

¹ n_i は N に依存するが、 p_i は N に依存しないので、 n_i よりも p_i の方が系特有の量である。「重要な」よりも「本質的な」と表現する方が適切かもしれない。

$$\langle \varepsilon \rangle = kT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V \quad (360)$$

を得る。式(360)は $\langle \varepsilon \rangle = E/N$ に式(350)を代入しても得られるが、ここでは確率分布 p_i にもとづいて $\langle \varepsilon \rangle$ を導出した。

分子1個あたりのエントロピー $\langle s \rangle$ は(エネルギーの場合の $\langle \varepsilon \rangle = E/N$ と同様に)式(351)の $1/N$ の大きさ、つまり、

$$\langle s \rangle = \frac{S}{N} = \frac{k}{N} \ln G_m \quad (361)$$

となるから、最終的に、式(356)を N で割って

$$\langle s \rangle = \frac{\langle \varepsilon \rangle}{T} + k \ln q \quad (362)$$

と表すことができる。

1つの系が分子 N 個からなる N 分子系については、付録2で、1つの系あたりのエネルギーおよびエントロピーがそれぞれ式(169)

$$\langle E \rangle = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V \quad (363)$$

および式(177)

$$\langle S \rangle = \frac{\langle E \rangle}{T} + k \ln Q \quad (364)$$

になることを示した¹。式(360)と式(363)はいずれも系1つあたりのエネルギーを表しており、相違点は系を構成する分子の数だけであるから(式(360)は1分子、式(363)は N 分子)、式の形はまったく同じになっている($\langle \varepsilon \rangle \leftrightarrow \langle E \rangle$, $q \leftrightarrow Q$ という対応)。エントロピーについても、式(362)と式(364)はともに1つの系あたりのエントロピーを表し、この場合も相違点は系を構成する分子数のみであるから、式の形はまったく同じになっている($\langle s \rangle \leftrightarrow \langle S \rangle$, $q \leftrightarrow Q$ という対応)。しかし、1分子系が N 個ある場合のエネルギー(式(350))と N 分子系が1つあたりのエネルギー(式(363))は同形ではない。同様に、1分子系が N 個ある場合のエントロピー(式(356))と N 分子系1つあたりのエントロピー(式(364))も同形ではない。以上の議論をまとめると表8のようになり、「1分子系」と「 N 分子系1つ」の式構造は同形であるが、「1分子系 N 個」は同形ではないことがわかる。「1分子系 N 個」の式と「 N 分子系1つ」の式を比較すると $Q = q^N$ が得られるが、この式は非局在系の場合には不適當であるから(表2参照)、「1分子系 N 個」の表記は分子分配関数の理解にとって適切な式とはいえない。

¹ 付録2では平均を表す記号 $\langle \quad \rangle$ は省略した。

表8. 1分子系と N 分子系の平均エネルギーおよび平均エントロピーの式比較

系のとり方	エネルギー	エントロピー
1分子系	$\langle \varepsilon \rangle = kT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V$	$\langle s \rangle = \frac{\langle \varepsilon \rangle}{T} + k \ln q$
1分子系 N 個	$\langle E \rangle = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V$	$\langle S \rangle = \frac{\langle E \rangle}{T} + Nk \ln q$
N 分子系1つ	$\langle E \rangle = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V$	$\langle S \rangle = \frac{\langle E \rangle}{T} + k \ln Q$

文献

1. 瀬川富士 訳「理工学のための統計力学入門」ブレイン図書, 1975年(初版) (原著: D. Rapp, *Statistical Mechanics*, Holt, Rinehart and Winston, New York, 1972)
2. 菊池 誠, 飯田昌盛, 白石 正 訳「MIT の統計力学および熱力学」現代工学社, 1983年(初版)
3. 市村 浩 訳「エントロピー」好学社, 1976年(増補改訂版) (原著: J. D. Fast, *Entropy*, 2nd ed., Philips Technical Library, Eindhoven, 1968)
4. 上野 實, 大島広行 阿部正彦, 金元哲夫, 築山光一, 湯浅 真 監訳「物理化学 III(化学反応速度論と統計熱力学)」丸善, 2000年(初版) (原著: G. K. Vemulapalli, *Physical Chemistry*, Prentice-Hall, 1993)
5. 中川一朗, 新妻成哉, 菊地公一, 村田重夫, 小西史郎 訳「分子統計熱力学入門」東京化学同人, 1978年(第1版第3刷) (原著: J. H. Knox, *Molecular Thermodynamics*, John Wiley & Sons, 1971)
6. 藤代亮一 訳「ムーア 物理化学(上)」東京化学同人, 1976年(第4版第3刷) (原著: W. J. Moore, *Physical Chemistry*, 4th ed., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1972)
7. 「化学ポテンシャルと平衡定数」漁火書店
http://home.hiroshima-u.ac.jp/kyam/pages/results/monograph/Ref17_thermo_G.pdf
- 8a. 中野元裕, 上田貴洋, 奥村光隆, 北河康隆 訳「アトキンス 物理化学(下)」東京化学同人, 2017年(第10版第1刷) (原著: P. Atkins and J. de Paula, *Physical Chemistry*, 10th ed., Oxford University Press, 2014)
- 8b. 千原秀昭, 中村亘男 訳「アトキンス 物理化学(下)」東京化学同人, 2009年(第8版第2刷) (原著: P. Atkins and J. de Paula, *Physical Chemistry*, 8th ed., Oxford University Press, 2006)
9. 阿部龍蔵「新・演習 熱・統計力学」サイエンス社, 2006年(初版)
10. 小島和夫, 越智健二「化学系のための統計熱力学」培風館, 2003年(初版)
11. 小林 宏, 岩橋槇夫 訳「統計熱力学入門 -演習によるアプローチ-」東京化学同人, 2004年(第6刷) (原著: N. O. Smith, *Elementary Statistical Thermodynamics; A Problems Approach*, Plenum Press, New York, 1982)
12. 川勝年洋「統計物理学」朝倉書店, 2011年(初版第3刷)

あとがき

物理化学のテキストが数多く出版されていますが¹、統計熱力学の章において「アンサンブル(集団)」の概念をきちんと解説してあるテキストを見かけなくなりました²。アンサンブルの概念は統計熱力学において非常に重要であり本質ともいえるものですが、難解という理由で、初学者向けのテキストから削除されるのはとても残念なことです³。日常的に研究を進める上では、「アンサンブル」や「エルゴード仮説」を気にしなくても、Boltzmann 分布式だけ暗記しておけば、(Bose 凝縮や超伝導理論の研究者でない限り)支障はないかもしれません。しかし、分子系を複製して正準集団というアンサンブルを作るという Gibbs 氏の素晴らしいアイデアに敬意を払いながら、目の前のマクロな物質を扱って得られたデータを統計熱力学を通してミクロな描像と接続して眺めることによって、独創性で新規なアイデアが芽生えるかもしれません。

第5版改訂の際に付録4, 5を追記し、平衡定数を通じて熱力学と統計熱力学のつながりを明確にするための解説を加えました。また、第8版改訂の際には、付録2の熱力学関数を正準集団分配関数で表現する式の導出過程を平易な展開に書き換えました。熱力学の偉大な成果である平衡定数は標準化学ポテンシャルから計算することができますが、熱力学自身は標準化学ポテンシャルを計算することができません。しかし、統計熱力学が誇る万能な“道具”である分配関数によって、分子1個のエネルギー構造と標準化学ポテンシャルがつながります。本書が、オングストローム単位⁴の世界から光年単位の宇宙スケールの世界までを、統計熱力学と熱力学にもとづいて物理化学的センスで眺める端緒になれば幸いです。

謝辞

原稿をお読みいただき、貴重な御助言をくださると同時に、素晴らしい解説図を作成してくださった小口達夫 氏に深く感謝いたします。

¹ 筆者が学生時代にはありえなかったカラー刷りも珍しくなくなりました。

² 文献6は、著者逝去(2001年12月20日)のため改訂の機会がなくなりましたが、いわゆる教科書の中では、他書よりもはるかに詳しく小正準集団および正準集団が解説されています(第5章)。統計熱力学に限らず物理化学の教科書としてゆるぎない名著だと思います。

³ 講義も解説書も、わかりやすいことは非常に大切なことですが、「わかりやすい=理解しやすい」であって「わかりやすい=簡単」ではないと(筆者は)思います。

⁴ オングストロームは SI 単位ではないので0.1 nm とすべきですが、0.1 nm 単位では味気ないので、オングストロームを用いました。

統計熱力学における古典統計と量子統計の関係

2007年 1月 8日 初版第1刷
2007年 1月 28日 第2版第9刷
2007年 7月 5日 第3版第2刷
2011年 2月 20日 第4版第4刷
2012年 6月 12日 第5版第5刷
2012年 10月 8日 第6版第12刷
2016年 7月 31日 第7版第18刷
2018年 4月 22日 第8版第2刷
2020年 8月 16日 第9版第7刷
2021年 8月 29日 第10版第4刷

著者 山崎 勝義
発行 漁火書店

検印 

印刷 ブルーコピー
製本 ホッチキス
