Gibbs 補正因子の古典的導出　　Sasa et al. (SHNY: arXiv 2205:05863) + Tasaki

古典的同種粒子 N 個の有限系のカノニカル分布を考える。ハミルトニアンを H として，$e^{-\beta H}$ の $6N$ 次元位相空間積分で定義される，補正因子で割る前の 生の 分配関数を $\mathcal{Z}(T,V,N)$ とする。自由エネルギー $F(T,V,N)$ との間に，2 つの変数，温度（$\beta = 1/kT$）と体積 V について微分関係 [1]

$$\left(\frac{\partial \beta F}{\partial \beta}\right)_V = E = -\left(\frac{\partial \log \mathcal{Z}}{\partial \beta}\right)_V , \quad \left(\frac{\partial \beta F}{\partial V}\right)_T = -\beta P = -\left(\frac{\partial \log \mathcal{Z}}{\partial V}\right)_T \tag{1}$$

が成り立つから

$$\frac{F(T,V,N)}{kT} = -\log \mathcal{Z}(T,V,N) + \phi(N) = -\log \frac{\mathcal{Z}(T,V,N)}{\Phi(N)} \tag{2}$$

と書ける。積分定数 $\phi(N) = \log \Phi(N)$ は，これから決めるべき N だけの未知の関数である。ここで，H の中のポテンシャルエネルギー U にパラメータ α が含まれていて，対応する**一般的な力**が $X = \partial U/\partial \alpha$ で与えられ，やはり**準静的等温条件における仕事（力）の原理**が成立つとする：

これがＳＨＮＹのいちばん重要な部分。
熱力学的な根拠が一般にあるか？　※

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \alpha}\right)_{T,V} = \langle X \rangle_{T,V\,\text{一定}} \qquad \left(= -\frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial \log \mathcal{Z}}{\partial \alpha}\right)_{T,V} \right) \tag{3}$$

このとき，ハミルトニアンがパラメータ α の連続的な変化で移行できる限り，$\Phi(N)$ は α にはよらず**共通**（→p.3）である。目的はその形を知ることだから架空の操作でもよく，恣意的にポテンシャルを持ち込んだり眠らせたりしてよい。先ずは，短距離力であれ長距離力であれ，hard-core[2]であれ多体力であれ，相互作用は係数パラメータを操作して消し去り，**理想気体**で考えればよいわけである。そうしておいた上で，パラメータの連続な極限移行により系を任意の粒子数比に仕分けることができる，以下のような「分割ポテンシャル」を導入する。いわば SHNY と Tasaki の統合版である：

系の体積を V_1, V_2 の 2 つに分けて『V_1 に居る粒子の数』（V_2 でも同じ）を表す関数を定義し，

$$n(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, ..., \boldsymbol{r}_N) = \sum_{i=1}^{N} \theta(\boldsymbol{r}_i) , \qquad \theta(\boldsymbol{r}) = \begin{cases} 1 & \text{for } \boldsymbol{r} \text{ in } V_1 \\ 0 & \text{for } \boldsymbol{r} \text{ in } V_2 \end{cases} \tag{4}$$

$$U_B(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, ..., \boldsymbol{r}_N;\, N_1) = B\,[\,n(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, ..., \boldsymbol{r}_N) - N_1\,]^2 \qquad (0 \le N_1 \le N) \tag{5}$$

とすれば [3]，U_B は粒子の座標のあからさまな関数だから，ポテンシャルであることは確かであり，$\Phi(N)$ はパラメータ B にはよらない。生の分配関数は B が有限である限り同種粒子系では

$$\mathcal{Z}_B(T,V,N) = \sum_{n=0}^{N} \exp\left[-\beta B\,(n - N_1)^2\right] \frac{N!}{n!\,(N-n)!}\, \mathcal{Z}_0(T,V_1,n)\, \mathcal{Z}_0(T,V_2,N-n) \tag{6}$$

と明示的に書ける。$\mathcal{Z}_0(T,V,N) = [(2\pi m kT)^{3/2}\, V\,]^N$ は**古典理想気体**の生の分配関数である。

ここで $B \to \infty$ とした極限と，最初から $N_1 : N_2$ $(= N - N_1)$ に壁で仕切られていた系は熱力学的に同等で，(2) で与えられる自由エネルギーが等しいことを要請[4]すれば，任意の N, N_1 に対して

$$\frac{1}{\Phi(N)}\frac{N!}{N_1!\,(N-N_1)!} = \frac{1}{\Phi(N_1)} \times \frac{1}{\Phi(N-N_1)} , \quad \text{すなわち} \quad \frac{\Phi(N)}{N!} = \frac{\Phi(N_1)}{N_1!}\,\frac{\Phi(N-N_1)}{(N-N_1)!} \tag{7}$$

でなければならない。ここで $N_1 = 1$ とすれば

$$\Phi(N) = \Phi(1)\, N\Phi(N-1) = \Phi(1)^2\, N(N-1)\Phi(N-2) = \;...\; = \Phi(1)^N\, N! = h^{3N} N! \tag{8}$$

となる。（ $\Phi(1) = h^3$ は，1 粒子位相空間の体積に対するボーアの量子化条件 → **雑書庫** [216] ）

---

[1] 前者は熱力学の**ギブズ-ヘルムホルツの関係**。後者は．容器の壁を各粒子に対する階段関数的なポテンシャルで表しておいてから極限操作をとることで示される。→ **講義ノート**『統計物理学』演習問題 **19** ＝**次ページに再録**。この問で用いられている変数 L が，すぐ後に出てくるパラメータ α の例であり，(3) の後半の (　) の中は同様にして示される。

[2] Hard-core 系は，与えられた半径の排除体積ポテンシャルの高さを 0 から無限大まで連続移行したと考えれば，$\Phi(N)$ は大きさをもたない粒子系と共通である。

[3] **詳細版**では絶対値関数を用いたが，SHNY にこだわらなければこの形でよい。$\partial U/\partial B$ がどういう力であるかピンとこないが，$N_1 : N_2 \neq V_1 : V_2$ のとき B の増大に伴い密度差（**圧力差**）を生じるため，自由エネルギー（＝等温下で仕事をする能力）が増えることは確かである。なお，同じ方法は混合自由エネルギーの導出にも適用できる（→ **詳細版** p.5)。

[4] 最初から $B = \infty$ の系を連続操作で $B = 0$ にすることはできないから，$\Phi(N)$ は共通ではないことを利用する。

※（1）の双方とも最初の等式は熱力学関係式である。しかしながらこのようにして導入された積分定数Φは、６N次元位相空間の「体積」と量子力学的な「状態数」を対応させるための因子であるから、ハミルトニアンには依存しないであろう。（→ｐ．３）

ミクロカノニカル分布の場合：　N 粒子系のカノニカル分布について

$$\mathrm{e}^{-\beta F} = \iint \mathrm{e}^{-\beta H(\hat{q},\hat{p})} \frac{\mathrm{d}\hat{q}\,\mathrm{d}\hat{p}}{h^{3N}N!} \;\left(= \int e^{S(E)/k - \beta E}\,\mathrm{d}E\right) \tag{9}$$

のように古典的な位相空間の「体積」とギブズの **generic phase** での「状態数」が対応づけられたわけだから，ミクロカノニカル分布の微視状態数（状態密度）も当然

$$W(E)\mathrm{d}E = \mathrm{e}^{S(E)/k}\mathrm{d}E = \iint_{E \le H(\hat{q},\hat{p}) < E+\mathrm{d}E} \frac{\mathrm{d}\hat{p}\,\mathrm{d}\hat{q}}{h^{3N}N!} \tag{10}$$

となるだろう（→p.3）。$S(E)$ と $T^{-1}F(T)$ の間のルジャンドル変換を使ってちゃんと証明したいところであるが，ここは『同種粒子 N 個を $\mathcal{V}$ 個の等エネルギー状態に仕分ける場合の数』で考えてみる。

最初から粒子を区別しないボーズ-アインシュタイン統計則，フェルミ-ディラック統計則では

$$W_{\mathrm{BE}} = \frac{(\mathcal{V}+N-1)!}{N!\,(\mathcal{V}-1)!}\ ,\quad W_{\mathrm{FD}} = \frac{\mathcal{V}\,!}{N!\,(\mathcal{V}-N)!} \tag{11}$$

であるが，$\mathcal{V} \gg N$（N は有限で構わない）の「量子論的に希薄」の極限において両者は一致し

$$W_{\mathrm{MB}} = \frac{\mathcal{V}^N}{N!} \tag{12}$$

となる。[5] これが古典的な generic phase に対応するマクスウェル-ボルツマン統計則『**先ず，粒子が区別できるとして場合の数を数えた上で，仕上げに $N!$ で割りなさい**』である。

量子論は,「状態を表す位相空間は離散的である（状態数概念の成立）」,「同種粒子は区別しない（不可弁別性）」という 2 重の意味で同時に，古典統計力学を完結させている。

（付）脚注１の補足 ——— 講義ノート『統計物理学』演習問題より抜粋

**19 カノニカル分布の分配関数 $Z_N(T,V)$ は $(\partial \log Z_N/\partial V)_T = P/kT$ を満たすことを,（この結果として得られるヘルムホルツ自由エネルギーの定義，$F = -kT\log Z_N$, $P = -(\partial F/\partial V)_T$ を用いることなく）直接示せ。

［**ヒント．** ビリアル係数を計算したときと同じように，壁の位置を $x = L$ として各分子が壁から受ける力の位置エネルギー $\xi(x_i - L)$ を用いて圧力を表現せよ。なお，$\partial\xi(x_i-L)/\partial x_i = -\partial\xi(x_i-L)/\partial L$ である。最後に分配関数を計算する際には，$\xi(x-L) = 0\ (x < L)$, $\xi(x-L) = +\infty\ (x \ge L)$ とすればよい。］

解答例：　$x = L$ にある x 軸に垂直な面積 A の壁（ピストン）に及ぼす圧力を考える。各分子 i がこの壁から受ける力（圧力はその反作用）のポテンシャルを $\xi(x_i - L)$ とし，$U(x_1, x_2, ..., x_N) = \sum_i \xi(x_i - L)$，また，$U$ を除いたハミルトニアンを H とすれば

$$\begin{aligned}
PA &= \left\langle \sum_i \frac{\partial\xi(x_i-L)}{\partial x_i} \right\rangle_T = -\left\langle \sum_i \frac{\partial\xi(x_i-L)}{\partial L} \right\rangle_T = -\left\langle \frac{\partial U}{\partial L} \right\rangle_T \\
&= -\frac{1}{Z}\iint \mathrm{d}\hat{x}\mathrm{d}\hat{p}\,\frac{\partial U}{\partial L}\,\mathrm{e}^{-\beta H - \beta U} = \frac{1}{\beta Z}\iint \mathrm{d}\hat{x}\mathrm{d}\hat{p}\,\frac{\partial}{\partial L}\,\mathrm{e}^{-\beta H - \beta U} \\
&= \frac{1}{\beta Z}\frac{\partial}{\partial L}\iint \mathrm{d}\hat{x}\mathrm{d}\hat{p}\,\mathrm{e}^{-\beta H - \beta U} = \frac{1}{\beta Z}\frac{\partial Z}{\partial L} = kT\frac{\partial}{\partial L}\log Z \qquad \therefore P = \frac{\partial}{\partial V}kT\log Z
\end{aligned}$$

ただし，$A\mathrm{d}L = \mathrm{d}V$ とした。ポテンシャル ξ は，ヒントにあるようにすることによって，実際には座標についての積分を容器内に限定することで表現される。

[5] 必ずしも整数ではない，つまり何らかの意味での**場合の数**ではないことに注意。

（付）位相空間の体積と量子力学的状態数　力学的状態の表示 $(\hat{p}, \hat{q})$ が連続である古典統計力学では，カノニカル分布の確率密度 P から

$$S = -k \langle \log P \rangle \tag{13}$$

によってエントロピーを曖昧さなしに定義することはできない。状態の表現の詳しさ（基本事象の定義，あるいは位相空間の体積の単位の取り方[6]）によってエントロピーが変わる。少なくとも位相空間の体積を無次元化しておかなければならないことは明らかである。これに対して状態が本来的に離散的である量子力学では，密度行列と分配関数を

$$\rho = Z^{-1} \mathrm{e}^{-\beta H}\,, \quad Z = \mathrm{Tr}\,\mathrm{e}^{-\beta H} \tag{14}$$

とすれば，エントロピーは

$$S = -k \langle \log \rho \rangle = k\,\mathrm{Tr}\,\rho\,(\log Z + \beta H) = k \log Z + T^{-1} E \tag{15}$$

で与えることができる。与えられた系の粒子数 N と体積 V に対する適当な完全基底系（例えば運動量表示）をとればよいが，Trace 操作は表示には依存しないから，基底の取り方による曖昧さはない。エネルギー表示を用いれば熱力学第 3 法則を満たすことも示される。

量子統計では，この表示によらないエントロピーの定義により，自由エネルギーと分配関数の関係

$$F = E - TS = -kT \log Z \tag{16}$$

そのものはハミルトニアンの具体的な形には依存せず，与えられた系に応じて一意的に決まる。この関係は，分配関数を正しく定義することにより古典的極限においても保持されるべきものである。

そうすると，古典統計力学において (2) に現れた分母の $\varPhi(N) = \mathrm{e}^{\phi(N)}$ は，連続量である古典力学的な $6N$ 次元位相空間の体積の**可算化**，すなわち量子力学的な状態の**数**との対応

$$\left(\mathrm{e}^{-\beta F} = Z = \right) \int_{(6N)} \frac{\mathrm{d}\hat{p}\,\mathrm{d}\hat{q}}{\varPhi(N)} \left(\mathrm{e}^{-\beta H}\right) \iff \mathrm{Tr} \left(\mathrm{e}^{-\beta H}\right) \tag{17}$$

を決めるものであって，ハミルトニアン以前の原理的な力学量とみなすべきである。与えられた N 個の同種古典粒子の系で，あるハミルトニアンについて $\varPhi(N)$ が得られたなら，それは他のハミルトニアンについても共通である。個々のハミルトニアンに関する具体的な情報（例えば位置エネルギー U に含まれているパラメータ α）は，被積分関数 $\mathrm{e}^{-\beta H}$ として，$\varPhi(N)$ で割る前の生の分配関数 $\mathcal{Z}$ に取り込まれており，$\varPhi(N)$ には含まれないと考えてよい。

これは量子力学との整合性の要請であって，その意味では SHNY の議論は，完全に「古典力学と熱力学だけでギブス補正因子を決めた」とは言い切れないのである。しかしながら h^{3N} はともかく，Gibbs の熱力学的洞察 – generic phase – を具現する因子 $1/N!$ が，量子統計の古典的極限の漸近形としてではなく，教科書レベルの簡単な古典的筋書き（自由エネルギーの相加性）で，きちんと理屈づけられたことは興味深い。Gibbs にはまだ，量子論的な発想はなかったはずだからである。

カノニカル分布における熱　ついでながら以上の結果を用いれば，パラメータ α が等温条件下で $\mathrm{d}\alpha$ だけ準静的変化をするときの内部エネルギー変化は，p.1 の一般的な力 $X = \partial U/\partial\alpha$ を用いて

$$\mathrm{d}E = \langle X \rangle\,\mathrm{d}\alpha - \frac{1}{kT} \left(\langle HX \rangle - \langle H \rangle \langle X \rangle \right) \mathrm{d}\alpha \tag{18}$$

で与えられる。（$\langle \cdots \rangle$ は T, V 一定のもとでのカノニカル平均）右辺第 1 項が系になされる準静的仕事 dW（＝自由エネルギー変化 $\mathrm{d}F$）であるのに対して，第 2 項は分布関数の変化による寄与であって，熱源から受け取る熱 dQ（$= \mathrm{d}E - dW$）とみなせる。

[6] 比喩的に言えば「$1\mathrm{m}^3$ あたりか $1\mathrm{cm}^3$ あたりか」で密度の数値が違うため，$\log P$ に任意の付加定数は避けられない。