

『Gibbs 因子，これで決着！』 Sasa, Hiura, Nakagawa, Yoshida + Tasaki (+ 私見)

佐々たちの論文（以下では SHNY: 2022/5 arXiv:2205.05863v1）は，熱力学的極限ではなく，古典的な少数粒子系にカノニカル分布を用いて，自由エネルギー変化と準静等温の仕事の関係を統計力学で表すことに尽きる。まず， $h^{3N} N!$ で割る前の，位相空間の積分で定義される分配関数 $Z(T, V, N)$ と自由エネルギー $F(T, V, N)$ の間に，一般に

$$F(T, V, N) = -kT [\log Z(T, V, N) - \phi(N)] = -kT \log \frac{Z(T, V, N)}{\Phi(N)} \quad (1)$$

の形が成り立つことを説明している。 $\phi(N) = \log \Phi(N)$ は，これから決めるべき， N だけの未知の関数である。分配関数と自由エネルギーの関係については，現役時代の講義でも微分形 ($\beta = 1/kT$)

$$\left(\frac{\partial \beta F}{\partial \beta} \right)_V = E = - \left(\frac{\partial \log Z}{\partial \beta} \right)_V, \quad \left(\frac{\partial \beta F}{\partial V} \right)_T = - \left(\frac{\partial \log Z}{\partial V} \right)_T \quad (2)$$

は意識的に触れていたが¹，積分形 (1) については，当たり前すぎて考えたことがなかった。ここでこの表式が新たに役立つのは，ポテンシャルエネルギー U に一般的なパラメータ α が含まれているときである。対応する一般的な力が $-\partial U / \partial \alpha$ で定義されるときは，やはり準静的等温過程の仕事において

$$\left(\frac{\partial F_\alpha}{\partial \alpha} \right)_{T, V} = \left\langle \frac{\partial U}{\partial \alpha} \right\rangle_{T, V - \text{定}} = - \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \log Z_\alpha}{\partial \alpha} \right)_{T, V} \quad (3)$$

が成立つとすれば，パラメータの連続的な変化による準静的仕事で移行できる限り，(1) の $\Phi(N)$ は一般的なハミルトニアンに共通で普遍的な関数である。目的は その形を知ること であるから思考実験でもよく，恣意的にポテンシャルを持ち込んだり眠らせたりすればよい。結果的には，短距離であれ長距離であれ粒子間の相互作用も粒子の大きさも消し去った理想気体で考えれば十分である。

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 **ポテンシャル** を導入し，その極限が最初から 2 つの独立な系に仕切られていた場合と熱力学的に等価，つまり自由エネルギーが等しいことを要請すれば， $\Phi(N)$ の形を決めることができる。

SHNY では，系を任意の粒子数比「 $N_1 : N_2$ 」に準静的に分割する操作を考える。分割比は任意であるから，最終状態は必ずしも熱平衡（圧力が等しい）ではなく，当然，自由エネルギーの変化がある。これを分割操作の準静的仕事と関係づければ，関数 $\Phi(N)$ の形が求まるというわけだ。そこで，特定の比に仕分けるための難解なポテンシャルと説明図が現れるのであるが，私には未だに半分しか理解できていない。（共著者たちも最初は悩んだという裏話を聞いて安心している。）この解説の最後に，我流の簡易版を紹介してあるので，SHNY のポテンシャルに悩んでいる人は参考にしてほしい。

ここは田崎の明解な解説（2022/6/14: YouTube）に従おう。田崎は，(1) ポテンシャルを，粒子を適当な位置に 1 個ずつ捕捉するポテンシャルに徐々に置き換え，(2) ほぼ凍結されてから仕切りを入れ，(3) その後に逆に解凍すればよいとした。捕捉ポテンシャルは，どうせ古典力学の思考実験であるから，粒子が 1 個ずつしか入らない十分に深い穴としてよく，ほぼ凍結後の分配関数は N 個の同種粒子の置き換わりを考慮して

$$Z_N = N! \zeta(T)^N \quad (4)$$

の形になる。 $\zeta(T)$ は穴に捕らわれた 1 個の粒子の，前と同じ意味での分配関数（ポテンシャルの深さを D として， $\sim e^{\beta D} \times$ 穴の体積）である。この間の準静的仕事は， N は不変だから $\Phi(N)$ は必要なくて

$$W_{\text{trapp}} = kT [\log Z(T, V, N) - (\log N! + N \log \zeta(T))] = kT \left[\log \frac{Z(T, V, N)}{N!} - N \log \zeta(T) \right] \quad (5)$$

¹ 前者は Gibbs-Helmholtz の式（熱力学）。後者については「講義ノート」「統計物理学」「演習問題」19 参照。

である。ここで好きな位置に仕切りを入れて (= 仕事を要しない) から, 仕切ったまま各部分で準静的に解凍するのに要する仕事は, 同様に

$$W_{\text{untrapp}} = -kT \left[\log \frac{Z(T, V_1, N_1)}{N_1!} - N_1 \log \zeta(T) + \log \frac{Z(T, V_2, N_2)}{N_2!} - N_2 \log \zeta(T) \right] \quad (6)$$

である。したがって, 準静的に仕分けたことによる自由エネルギー変化は

$$\begin{aligned} W_{\text{trapp}} + W_{\text{untrapp}} &= F(T, V_1, N_1) + F(T, V_2, N_2) - F(T, V, N) \\ &= -kT \left[\log \frac{Z(T, V_1, N_1)}{N_1!} + \log \frac{Z(T, V_2, N_2)}{N_2!} - \log \frac{Z(T, V, N)}{N!} \right] \end{aligned} \quad (7)$$

となり, $N_1 : N_2$ が任意であることから, $\Phi(N) = N!$ とすることが妥当である。 $\Phi(N)$ をこのようにとれば, 仕切りを入れる直前と直後で自由エネルギー差がないことも, (1), (4) から自明である。

私に対して質問メールが寄せられた。田崎さんに聞けばよいのにと思ったが, 素直に答えておいた。

Q: 『凍結した状態では固体と同じで, 田崎の $Z_N = N! \zeta(T)^N$ の $N!$ は不要ではないか?』

確かに現役時代の講義では, Gibbs 補正に関して, 「固体で各粒子が局在していると考えるときは, (たとえ, 量子系であっても) $N!$ で割る必要はない」と説明してきたのである。

A: 『後で積分定数 $\Phi(N) = N!$ で割るから, 結果的にはそうなる。』

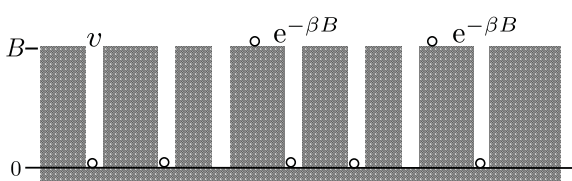
私も動画を見たとき, 一瞬, 同じように迷ったのであるが, この紹介記事では慎重を期して「ほぼ凍結」としてある。最初は「這い出る余地はあるが, 1 粒子の座標積分が $\zeta(T)$ で圧倒される程度の深い穴」と書いていたのだが, あまりにも煩わしいのでいつの間にか削除してしまった。

SHNY 論文の謎のポテンシャルの理解に苦しんでいるときに佐々さんから動画の紹介メールをもらい, スライド 5 の絵を見たときに全てが分かった気がして, 感激のあまり少し前に Up しておいた記事にこの紹介記事を追加した。しかしながら私の SHNY-Tasaki に対する理解は, この程度のレベルである。SHNY のポテンシャルも, なんとか気持ちは汲めたが, 「これがポテンシャルと言われてもなあ」という段階である。Tasaki の解説もまだ, trapp してから「仕事なし」で仕切りを入れる過程に引っかかりを感じてはいるが, 結果的に仕切りを入れる直前と直後で自由エネルギー差がないことで納得している。

あるいはこれを $\Phi(N)$ に対する要請と考えればいい。任意に分割するのと同じことだが, 障壁の高さ B を無限大に近づけた極限が最初から粒子を局在させた場合²と一致する条件である。まず hard-core (必須) 以外の相互作用 (長距離力や多体相互作用でもよい) の係数を準静的に 0 にしておいてから, B を準静的に増大させていく。この間, $\Phi(N)$ はずっと共通である。 B がいくら大きくても有限である限り, 各粒子は膨大な時間がかかって全域を巡るから, それぞれ「どの穴にはまるか?」の自由度 $N!$ が残り ($B \rightarrow \infty$ では「数えすぎ」), 各窪みの可動域の体積を v , $\zeta(T) = (2\pi mkT)^{3/2} v$ として

条件: $\lim_{B \rightarrow \infty} \frac{Z_B(T, V, N)}{\Phi(N)} = \frac{N! \zeta(T)^N}{\Phi(N)} = \left(\frac{\zeta(T)}{\Phi(1)} \right)^N, \quad \Phi(1) = h^3 \rightarrow \Phi(N) = h^{3N} N! \quad (8)$

『Tasaki の障壁ポテンシャル』
 粒子の個数だけ窪みがあるが,
 粒子は 1 個ずつしか入れない。



² 最初から壁があったもの ($B = \infty$) を眠らせる (= 準静的に $B \rightarrow 0$ にする) ことはできないことに注意。

SHNY もどき

既存の相互作用（長距離力も可）を全て³ 眠らせておいてから，仕分けポテンシャルを導入する。



まず，図のように容器の体積を任意に V_1, V_2 の領域に分け，以下のような階段ポテンシャルを定義しておく：

$$\theta_L(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0 & \text{for } \mathbf{r} \text{ in } V_1 \\ 1 & \text{for } \mathbf{r} \text{ in } V_2 \end{cases}, \quad \theta_R(\mathbf{r}) = \begin{cases} 1 & \text{for } \mathbf{r} \text{ in } V_1 \\ 0 & \text{for } \mathbf{r} \text{ in } V_2 \end{cases} \quad (9)$$

ここで $1, 2, \dots, N$ のすべての置換 σ の集合を P とし，SHNY に倣って ($B > 0$)

$$U_B(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = B \times \min_{\sigma \in P} \left(\sum_{i=1}^{N_1} \theta_L(\mathbf{r}_{\sigma[i]}) + \sum_{i=N_1+1}^N \theta_R(\mathbf{r}_{\sigma[i]}) \right) = B |n - N_1| \quad (10)$$

改良版 p.4
explicitに書ける

(n は左にいる粒子の数) とすれば，ちょうど N_1 個の粒子が左に，残りの $N - N_1 (= N_2)$ 個が右に居るときにだけ $U = 0$ となり，そうなる置換は必ずある。それ以外では常に $U \geq B$ でポテンシャルが高くなり，粒子数配分が $N_1 : N_2$ からどちらにずれても，それを引き戻す多体力（同調圧力？）が働く。つまり，統計力学的には配置実現確率 $e^{-\beta U}$ が小さくなり， $B \rightarrow \infty$ で $e^{-\beta U} \rightarrow 0$ である。

$U = 0$ となる粒子の仕分けは ${}_N C_{N_1} = N! / N_1! N_2!$ 通り存在するが， B がいくら大きくても有限である限り，その全てが実現可能のため，分配関数に平等にカウントされる。したがって $B \rightarrow \infty$ の極限が，最初から仕切りの壁があった場合と，（同じ自由エネルギーを与えるという意味で）熱力学的に一致する条件は，先ほどと同様に考えて

$$\lim_{B \rightarrow \infty} \frac{Z_B(T, V, N)}{\Phi(N)} = \frac{1}{\Phi(N)} \frac{N!}{N_1! N_2!} z(T, V_1, N_1) z(T, V_2, N_2) = \frac{z(T, V_1, N_1)}{\Phi(N_1)} \times \frac{z(T, V_2, N_2)}{\Phi(N_2)} \quad (11)$$

となる。分配関数 z は，大きさをもたない自由粒子系（理想気体）であれば

$$z(T, V_i, N_i) = \zeta(T, V_i)^{N_i}, \quad \zeta(T, v) = (2\pi m k T)^{3/2} v \quad (12)$$

であるが，両辺に共通に現れるのでその具体的な形は問わない。以上より，任意の N, N_1 に対して

$$\frac{\Phi(N)}{N!} = \frac{\Phi(N_1)}{N_1!} \times \frac{\Phi(N - N_1)}{(N - N_1)!} \quad (13)$$

でなければならない。ここで $N_1 = 1$ とすれば期待した通りの結果が得られる：

$$\Phi(N) = \Phi(1) N \Phi(N - 1) = \Phi(1)^2 N(N - 1) \Phi(N - 2) = \dots = \Phi(1)^N N! \quad (14)$$

今の場合，体積比も粒子数比も任意のため一般に $V_1/N_1 \neq V_2/N_2$ だから，左右で圧力差があり，仕分けポテンシャル (10) による多体力の微妙な同調圧力差がこれに対抗するのではないかと思うが，そもそも架空の力なので計算の仕方が分からず，そのあたりのことは想像するしかない。

³ Hard-core は，パラメータ操作によって統計力学的に連続に除去することは（多分）不可能であるが，逆に所定の半径 a の台地状の soft-core potential の高さ B を 0 から ∞ まで連続に増加させれば， $\Phi(N)$ は質点系と共通である。

$$U_B(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = (B/2) \sum_{i,j} \theta_a(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|), \quad \theta_a(r) \text{ は } r \leq a \text{ のとき } 1, r > a \text{ のとき } 0$$

(改良版) 実はこのポテンシャルは (10) の最後の表式のように explicit に書ける⁴ (2022/10/5), SHNY をまねておどろしく定義したが, 中身はこれだけのものであると分かった。それなら置換や min などめんどろなことをしなくても, 左側に居る粒子の数 (右側でも同様) を表す関数を定義して

$$n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i=1}^N \theta(\mathbf{r}_i), \quad \theta(\mathbf{r}) = \begin{cases} 1 & \text{for } \mathbf{r} \text{ in } V_1 \\ 0 & \text{for } \mathbf{r} \text{ in } V_2 \end{cases} \quad (15)$$

$$U_B(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = B |n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) - N_1| \quad (16)$$

とすれば全く同じことである。各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る。これなら分配関数も explicit に書いて, B が有限である限り

$$Z_B(T, V, N) = \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} e^{-\beta B |n - N_1|} z(T, V_1, n) z(T, V_2, N-n) \quad (17)$$

となり, $B \rightarrow \infty$ の極限が (11) のようになることが分かりやすい。 $B \rightarrow \infty$ で実際に実現しているのは $n = N_1$ である配分のどれか一つに違いないが, 可能性のある微視状態を全てカウントする のが, 統計集団と分配関数の流儀であり, この種の数えすぎを補正するのが Gibbs 因子, $\Phi(N)$ である。

— **まとめ** — 「 N_1 個を分割するポテンシャル」というと, 何か不可解な多体相互作用のように思えるが, $N_1 = 1$ として「1 個だけ隔離するポテンシャル」と考えればそう不自然ではないだろう。(体積が V/N 程度の領域を V_1 として,) (16), (17) で $N_1 = 1$ とすれば, 「 $B \rightarrow \infty$ の極限と, 最初から 1 個が隔離されていた場合とで, 自由エネルギーは一致すべし」の要請により

$$\begin{aligned} \lim_{B \rightarrow \infty} \Phi(N)^{-1} Z_B(T, V, N) &= \Phi(N)^{-1} N z(T, V_1, 1) z(T, V_2, N-1) \\ &= [\Phi(1)^{-1} z(T, V_1, 1)] \times [\Phi(N-1)^{-1} z(T, V_2, N-1)] \end{aligned} \quad (18)$$

となり, $\Phi(N)$ に対する漸化式 (および結論) が得られる:

$$\Phi(N) = \Phi(1) N \Phi(N-1) \quad \left(= \Phi(1)^2 N(N-1) \Phi(N-2) = \dots = \Phi(1)^N N! \right) \quad (19)$$

これで田崎の解説と同等になるが, 教科書に書くとしたらこれが一番すっきりしているだろう。

田崎の trapping potential 粒子の hard-core が必須としたが, 上の定義に倣って, 1 つの窪みに 2 個以上の粒子が入ったときは値が 0 より高くなるような仮想的ポテンシャルを導入すれば, hard-core は必ずしも必要⁵ではなく, 窪みはガバガバでよい。例えば, 各窪み k の領域を V_k として

$$n_k(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i=1}^N \theta_k(\mathbf{r}_i), \quad \theta_k(\mathbf{r}) = \begin{cases} 1 & \text{for } \mathbf{r} \text{ in } V_k \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (20)$$

$$U_B(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = B \sum_{k=1}^N |n_k(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) - 1| \quad (21)$$

でよいだろう。全ての窪みに粒子が 1 個ずつ入ったときにだけ, $U = 0$ となる。粒子が 1 個はまっている窪み k から粒子が這い上ると, $n_k = 1$ から $n_k = 0$ となり, U は B だけ高くなる。この粒子が, 既に粒子が詰まっている窪み k' にはまると, $n_{k'} (\neq 0)$ が 1 だけ増え, U はさらに B だけ高くなる。空の窪み k'' にはまったときは, $n_{k''} = 0$ から $n_{k''} = 1$ になり, U の値は B だけ減って元にもどる。

⁴ 例えば左に居る粒子が N_1 より m 個多いとしよう。このうち N_1 個は θ_L の和の項に入れてポテンシャルを 0 にできるが, 残りの m 個は θ_L の項からはみ出し θ_R の項に入らざるを得ないから, エネルギーの最小値は mB である。逆に左に居る粒子が N_1 より m 個少ない場合は, 右側で N_2 より m 個多くなるから, 同様にして最小値は mB である。

⁵ 分割の場合, hard-core が残ったままでは微妙に邪魔になる。仕切りがあったとした場合に hard-core のため排除される境界の薄い層を除いた領域を, 新たに V_1, V_2 とし, それぞれ N_1, N_2 個まで収容できるとして以下に倣ってもよい。

混合系

異なる粒子 A, B の数を $N_A, N_B (= N - N_A)$ とする。式 (9) で定義した階段関数 θ_L, θ_R を用いて

$$\bar{n}_A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_A}) = \sum_{i=1}^{N_A} \theta_L(\mathbf{r}_i), \quad \bar{n}_B(\mathbf{r}_{N_A+1}, \mathbf{r}_{N_A+2}, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i=N_A+1}^N \theta_R(\mathbf{r}_i) \quad (22)$$

により「右へはみ出た A 粒子の数」, 「左へはみ出た B 粒子の数」を表し, 仮想的なポテンシャル

$$U_B(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = B [\bar{n}_A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_A}) + \bar{n}_B(\mathbf{r}_{N_A+1}, \mathbf{r}_{N_A+2}, \dots, \mathbf{r}_N)] \quad (23)$$

を定義する。これとは別に, 最初から仕切りで仕分けられたそれぞれの粒子の純粋系では, 既に得られた結果により $\Phi(N_A) = N_A!, \Phi(N_B) = N_B!$ とすれば, パラメータ $B \rightarrow \infty$ の極限と比較することにより, 以下の関係が得られる:

$$\log \Phi(N_A, N_B) = \log \Phi(N_A) + \log \Phi(N_B) = \log (N_A! N_B!) \quad (24)$$

したがって混合系の自由エネルギー F_{AB} は

$$F_{AB} = -kT \log \left[\frac{1}{N_A! N_B!} \left(\frac{2\pi m_A kT}{h^2} \right)^{3N_A/2} \left(\frac{2\pi m_B kT}{h^2} \right)^{3N_B/2} V^{N_A+N_B} \right] \quad (25)$$

となる。一方, それぞれが体積 V_A, V_B の空間に分離された系では

$$F_{A+B} = -kT \log \left[\frac{1}{N_A!} \left(\frac{2\pi m_A kT}{h^2} \right)^{3N_A/2} V_A^{N_A} \right] - kT \log \left[\frac{1}{N_B!} \left(\frac{2\pi m_B kT}{h^2} \right)^{3N_B/2} V_B^{N_B} \right] \quad (26)$$

であるから, 混合自由エネルギー, つまり 準静等温的に分離 するのに要する (最小) 仕事は

$$W_{AB} = F_{A+B} - F_{AB} = kT \log \frac{V^{N_A+N_B}}{V_A^{N_A} V_B^{N_B}} = kT \left(N_A \log \frac{V}{V_A} + N_B \log \frac{V}{V_B} \right) (> 0) \quad (27)$$

となる。仕切りが可動壁で圧力が共通に保たれておれば以下の関係がある:

$$\frac{V_A}{V} = \frac{N_A}{N}, \quad \frac{V_B}{V} = \frac{N_B}{N}, \quad N = N_A + N_B \quad (28)$$

ここでは実際にどのような操作で分離するかは問わない。必ずしも (23) の U_B に対する一般的な力に抗する仕事である必要はない⁶。例えば, 混合エントロピーを求める際にしばしば用いられる, 半透膜を使った入れ子シリンダ装置を逆に操作すればよいだろう。半透膜を張ったシリンダをそれぞれの体積が V となるまで引き出して分離する際には, 半透膜の性質により仕事を要しない。そのあと, 半透膜を通常のピストンに置き換えて, それぞれの体積 V_A, V_B まで圧縮するとき所定の仕事を要する。この最小仕事が (27) の W_{AB} となることが, 予め 統計力学から 分かったわけである。

蛇足 上のどの例でも, $B \rightarrow \infty$ の極限と最初から $B = \infty$ である系とは, 統計力学的には異なることに注意。つまり最初から $B = \infty$ の系を連続 (準静的) 操作で $B \rightarrow 0$ にすることは不可能であり, $\Phi(N)$ は共通ではない。この差を利用して $\Phi(N)$ を決める等式を要請したのである。

なお, 仕切りをゆっくりと挿入する方法 は単純で分かりやすいが, 極限を特定の分割比に絞れないため, $\Phi(N)$ を決めることができないことに注意。

この後に書かれていたHard-core系に関する項目は, 勘違いと, p.3脚注との重複があったため, 削除しました。

⁶ そもそも架空のポテンシャルであって, 奇妙な多体力であるということ以上には具体的にどういう力であるか思い浮かばないであろう。