# Gibbs 補正 $1/N!$ の簡単な説明（Not fixed yet, or forever!）　2016/2/17

ボルツマンの式「$S = k\log W$」で，$N$ 個の同種粒子から成る**孤立系**の**全微視状態数** $W$ として，古典統計力学では $h^{3N}$ を単位にして測った $\Gamma$ 空間の体積を $N!$ で割ったものを用いる。これにより，結果的にエントロピーその他の熱力学関数の相加性が保証されるのであるが，相加性の観点だけなら $N!$ でなくてもよく，$N^N$ の方が直接的[1] である。よくあるのは量子力学における同種粒子の**不可弁別性**による説明であり，確かに希薄気体の極限ではボーズ統計・フェルミ統計ともに $N!$ 分母が導かれる。しかしながら $N!$ 分母は，もともと Gibbs による **generic phase** の洞察に基づくものであって,「どの分子がどこにいるか？」の子細を問うたのでは平衡状態が存在しないという，熱力学の基本的立場に合致しており，古典統計力学の範囲で説明されるべきものである。

プランクの提唱した「$S = k\log W$」は，ミクロカノニカル統計集団の方法として手順が簡潔であり，後に情報エントロピーと関係づけられることによってすっかり定着してしまったが，本来は熱力学第二法則との関連で，熱平衡状態におけるエントロピーは「最も確からしい状態」の状態数，すなわち**最大微視状態数**に立ち返って考えるべきである。その上で，巨視的な系（$N \gg 1$）では**大きな数の法則**「最も確からしい状態が全微視的状態の圧倒的部分を占め，$N \gg 1$ のとき対数の比の意味で両者は一致する」を適用すればよい。（→ 例えば講義ノート『熱・統計力学　量子力学』の５章)。

体積 $V$ の容器の中に $N$ 個の同種分子が閉じ込められている孤立系を考える。（短距離分子間力が働いていても構わないと思う。）どの分子も長時間の間に容器の中のどの位置も万遍なく一様に訪問し，各分子の存在確率は一様であるとする。この場合,「どの分子がどこにいるか？」の子細を問わないとき，分子が一様に空間分布した状態が最も確からしい状態 — 熱平衡状態 — である。

ここで体積 $V$ を任意に左右に分け，それぞれの体積を $V_1, V_2\,(= V - V_1)$ とする。それぞれの空間に含まれる分子数を $N_1, N_2\,(= N - N_1)$ とすると，存在確率が体積に比例するため，2 項分布の性質により「$N_1 : N_2 = V_1 : V_2$」が満たされる組み合わせが最も確からしい状態である。したがって，この比が一定に保たれている一様な分布の状態だけ[2] を拾い上げればよい。この最大微視状態数 $G_{\max}(N,V)$ 個の状態の各組において，左に居る分子の番号を小さい方から順に $1', 2', \ldots, N_1$，右に居る分子も同様に $1'', 2'', \ldots, N_2$ となるように番号を付け替えれば，各部分の最大微視状態数の間には

$$G_{\max}(N,V) = \frac{N!}{N_1!\,N_2!}\,G_{\max}(N_1,V_1)\,G_{\max}(N_2,V_2) \tag{1}$$

の関係が成り立つことは明らかである。右辺の先頭の 2 項係数は，左に居る分子 $N_1$ 個を選ぶ「場合の数」である。以上により，任意の体積分割に対してエントロピーの相加性

$$S = S_1 + S_2 \tag{2}$$

を要請するなら，エントロピーを

$$S(N,V) = k\log\left(\frac{G_{\max}(N,V)}{N!}\right) \tag{3}$$

で与えるのが，最も自然であることが分かる。このあと，熱力学的極限（$N \gg 1$）で全微視状態数と最大微視状態数が，対数の比の意味で等しくなることを用いればよい。最初から全微視状態数として単にすべての配置の数（$\propto \Gamma$ 空間の空間部分の体積 $V^N$）で考えると，議論はこうはいかない。以上の説明はいかにも教科書的で厳密性を欠くという誹りを免れ得ないが，要するに「**相加性がどの場面で要請されているのか**」を理解する上では参考になると思う。

以上では運動エネルギーは全く眼中に入れていないが，古典力学では $\Gamma$ 空間の体積を求めるとき運動量と座標は独立に扱うことができることから，議論は本質的には変わりはないであろう。

---

[1] つまり $(V/N)^N$ の形でよい。ただし熱力学からは $N\log N - N$ ($\simeq \log N!$) の形が要請される。→ [233]

[2] この値からの揺らぎが気になるところであるが，揺らいだ状態まで数えるなら全微視状態数に（近いもの）なってしまい，最大微視状態数とエントロピーを関係づけようという，ここでの目論見が台無しになるだろう。

**カノニカル分布**　今度は孤立系ではなく，熱浴で**温度が一定**に保たれているとする。先ほどと同様に空間を仮に体積 $V_1$, $V_2(=V-V_1)$ の左右 2 つの部分に分けて考え，分配関数を Γ 空間の積分

$$Z(T,V,N)=\frac{1}{h^{3N}}\int\!\!\int\!\cdots\!\int_{\text{all } \boldsymbol{r}_i \text{ in } V} \mathrm{e}^{-\beta H}\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\ldots\mathrm{d}\boldsymbol{r}_N\mathrm{d}\boldsymbol{p}_1\mathrm{d}\boldsymbol{p}_2\ldots\mathrm{d}\boldsymbol{p}_N \tag{4}$$

で定義する。まだ Gibbs 因子 $1/N!$ は入れていない。この状態和を，左に $N_1(=0,1,2,...,N)$，右に $N_2(=N,N-1,...,0)$ の状態に分類し，各瞬間に左に居る粒子の番号を $1', 2', ..., N_1$，右に居る粒子を $1'', 2'', ..., N_2$ と付け替えれば

$$Z(T,N,V)=\sum_{N_1=0}^{N}\frac{N!}{N_1!\,(N-N_1)!}\,Z(T,N_1,V_1)\,Z(T,N-N_1,V-V_1) \tag{5}$$

すなわち

$$\frac{Z(T,N,V)}{N!}=\sum_{N_1=0}^{N}\frac{Z(T,N_1,V_1)}{N_1!}\,\frac{Z(T,N-N_1,V-V_1)}{(N-N_1)!} \tag{6}$$

の関係が成り立つ。カノニカルの場合は運動量の積分に制限がなく各粒子は独立に扱える。（短距離の粒子間力があっても構わないが，境界にまたがる分だけは無視しなければならない。）

$N$ が十分大きいときには，前と同様に「(6) の和の各項は，平均値，すなわち $N_1:N_2=V_1:V_2$ を満たすときに最大で，この**最も確からしい配分**が和の圧倒的部分を占める」と仮定できるなら，

$$F(T,N,V)=-kT\log\frac{Z(T,N,V)}{N!} \tag{7}$$

とすればよいのだが........。

それよりも，化学ポテンシャル $\mu$ の粒子浴を考えて，$\boldsymbol{T}$-$\boldsymbol{\mu}$（グランドカノニカル）分配関数を

$$\Xi(T,\mu,V)=\sum_{N=0}^{\infty}\mathrm{e}^{\beta\mu N}\,\frac{Z(T,N,V)}{N!} \tag{8}$$

で定義する。このように定義すれば (6) により 正確に

理想気体なら、これで
1/N! の話は尽きている

$$\Xi(T,\mu,V)=\Xi(T,\mu,V_1)\,\Xi(T,\mu,V_2) \tag{9}$$

$$\log\Xi(T,\mu,V_1+V_2)=\log\Xi(T,\mu,V_1)+\log\Xi(T,\mu,V_2) \tag{10}$$

が成り立ち，$\log\Xi(T,\mu,V)$ は体積 $V$ に比例する。圧力は $P=\partial(kT\log\Xi)/\partial V$ で与えられるから，$kT\log\Xi=PV$ となる。このように分配関数 $Z(T,N,V)$ を（$N^N$ ではなく）$N!$ で割るべきことが，(6) の段階で，ごく自然に 取り込まれる。こうしないと熱力学ポテンシャル $J(T,\mu,V)=-kT\log\Xi$ が，示強変数 $(T,\mu)$ を与えたとき体積 $V$ に比例するという意味での相加性は得られないのである。

つまり，粒子数が $N$ である確率を考えるとき，「同種粒子を置き換えただけの状態は区別しない」という意味で，量子統計に 似た原理 が先取りされている。そもそも無限個の粒子が入った粒子源が用意されているとき，状態を数える際に「どの粒子が...」を気に掛けることは意味がないといえる。

ただし，ここでいう「状態」はあくまで量子力学的状態とは異なる $p^{3N}q^{3N}$ 空間の古典的状態だし，量子力学の「同種粒子は番号付けて区別することはしない」という統計規則（Fermi-Dirac 統計と Bose-Einstein 統計）と異なり，「番号付けておいて状態数を数えた後で置き換えの数 $N!$ で割る」という規則である（Maxwell-Boltzman 統計）。このような事情で私は量子力学の不可弁別性とは「似て非なるもの」と言ってきた。あくまで「熱力学的状態が局所的に決まっているにもかかわらず，各粒子が全空間を動き回るとして状態数を求めるのは，どう考えても 数えすぎ だろう」ということだ。

なお，$\boldsymbol{T}$-$\boldsymbol{P}$ **分布**も，$Z(T,V,N)/N!$ とすることで（多分，そのときにのみ）計算がうまくいく。