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，$\mathrm{e}^{-\beta H}$ 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：

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

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。$\mathcal{Z}_0(T,V,N)=[(2\pi mkT)^{3/2}\,V\,]^N$ 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[4]で，(2) で与えられる自由エネルギーが等しいことを要請すれば，任意の N, N_1 に対して

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

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**。この間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，$N_1:N_2\ne V_1:V_2$ 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] 熱力学における自由エネルギーの**相加性**。古典統計においては，これが $N!$ 補正の唯一の根拠 である。

※ **(1) の双方とも最初の等号は熱力学関係であるのに対し(3) は熱力学的根拠がないが、このようにして導入された積分定数 Φ は、6 N次元位相空間の 体積 と量子力学的な 状態数 を対応させる因子であるから、ハミルトニアンには依存しないだろう。→ p.3**

ミクロカノニカル分布の場合： カノニカル分布について自由エネルギーの相加性から

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

のように，古典的な位相空間の「体積」と Gibbs 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全微視状態数（状態密度）も当然，$N!$ で補正した

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

でなければならない[5]。（→p.3）

ここでは**統計規則**の観点から『同種粒子 N 個を $\mathcal{V}$ 個の箱（状態）に仕分ける場合の数』で考えてみる。粒子を番号付けて区別しない Bose-Einstein 統計則，および Fermi-Dirac 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,「希薄」の極限 $N(N-1)/\mathcal{V} \ll 1$ において両者は一致し

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

となる（→『**熱・統計力学　量子力学**』p.130）。これが古典的な Maxwell-Boltzmann 統計則

『先ず，粒子が区別できるとして場合の数を求めた上で，仕上げに $N!$ で割りなさい』

である。この結論は，しばしば見かける「$N!$ の根源は量子統計にあり」を意味しているのではなく，Gibbs の熱平衡状態に対する *generic phase* の洞察は <u>量子論と矛盾しない</u> ということにすぎない。[6]

（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.** 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，$A\mathrm{d}L = \mathrm{d}V$。ポテンシャル ξ は，実際には座標積分を容器内に限定することで表現される。

---

[5] 普通，古典統計でも「同種粒子は原理的に区別（番号付け）ができない」として，アプリオリ（天下り的）に $N!$ で割ったものを微視状態数 W と定義し，$S/k = \log W$ のルジャンドル変換から $F/kT = -\log(\mathcal{Z}/N!)$ を導く方式が多い。

しかしながら，量子統計で同種粒子に番号付けが不可能（無意味）なのは，粒子の**衝突**により粒子の番号を入れ替えた状態の**重ね合わせの状態**になるからであり，これを無視できる希薄気体では少なくとも原理的には番号付けは可能である。実際，通常の分子気体では，この量子効果が働く範囲（**熱的ドブロイ波長**）は，常温で原子の大きさ程度以下である。

なお，気体は分子間の衝突なしでは熱平衡状態に達しないが，熱平衡状態を扱う統計力学では「熱平衡ありき」を前提とするため衝突の有無は本質的ではなく，理想気体をモデル系として用いることは意味をもつ。

[6] 端から『粒子の番号を入れ替えただけの状態は区別できず，同じ一つの状態と数える』を古典統計の原理とするには注意が必要である。例えば体積 V の中の部分体積 V_1 に入っている気体の粒子数（平均値 NV_1/V）の相対的な**揺らぎ**が $N^{-1/2}$ の程度になること（$N \gg 1$，熱力学的極限での一様分布状態の**典型性**）は，番号付けができるとして確率を計算する方が分かりやすい。$N_1 : N - N_1$ に分けられた状態を単純に同一視してしまうと，この結論は得られない。

（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

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

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[7]）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

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

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 $\Phi(N) = \mathrm{e}^{\phi(N)}$ 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

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

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 $\Phi(N)$ 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，$\Phi(N)$ で割る前の生の分配関数 $\mathcal{Z}$ に取り込まれており，$\Phi(N)$ 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。

[7] 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。