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 $Z(T,V,N)$ とするとき，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]

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

が成り立つから

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

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？)

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

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**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 B にはよらない。（生の）分配関数は，パラメータ B が有限である限り同種粒子系では

$$Z_B(T,V,N) = \sum_{n=0}^{N}\exp\left[-\beta B\,(n-N_1)^2\right]\frac{N!}{n!\,(N-n)!}\,Z_0(T,V_1,n)\,Z_0(T,V_2,N-n) \tag{6}$$

と明示的に書ける。$Z_0(T,V,N)=[(2\pi mkT)^{3/2}\,V\,]^N$ 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（$n=N_1$ のみ実現）と，最初から $N_1:N_2\ (=N-N_1)$ に壁で仕切られていた系で，(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。（ただし，1 粒子位相空間の体積に対するボーアの量子条件 $\Phi(1)=h^3$ を用いた。）

[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。

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

$$\mathrm{e}^{-\beta F} = \frac{1}{N!}\iint \mathrm{e}^{-\beta H(\hat{x},\hat{p})}\,\frac{\mathrm{d}\hat{x}\,\mathrm{d}\hat{p}}{h^{3N}}\ \left(= \int e^{S(E)/k-\beta E}\,\mathrm{d}E\right) \tag{9}$$

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

$$W(E)\mathrm{d}E = \mathrm{e}^{S(E)/k}\mathrm{d}E = \frac{1}{N!}\iint_{E\le H(\hat{x},\hat{p})<E+\mathrm{d}E}\frac{\mathrm{d}\hat{x}\,\mathrm{d}\hat{p}}{h^{3N}} \tag{10}$$

となるだろう。$S(E)$ 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。