

第10章 統計物理学の誕生

気体分子運動論はその確率論的解釈を通して統計物理学を生み出した。平衡系の熱力学と気体分子運動論という異なる階層の橋渡しがボルツマンの原理であり、ボルツマンの原理から導かれるボルツマンの関係式を使って初期の統計物理学（古典統計物理学）が定式化された。初期の統計物理学は平衡系の熱力学の建設者ギブズにより定式化された。

10.1 気体分子運動論の確率論的解釈

気体分子運動論は粒子論的立場で気体を議論する。気体の等方性を保証するために、初期の気体分子運動論では乱反射性の壁を導入せざるを得なかった。乱反射性の壁を導入すると、気体分子の速度が一様ではなくなり、気体分子の運動エネルギーの揺らぎを考えざるを得なくなった。大きさのある気体分子同士が弾性衝突することで等方性が保証されると考えると、乱反射性の壁は不要になった。大きさのある気体分子同士が衝突するなら、衝突から衝突までの間は等速運動するが、衝突により速度が変わるので、気体分子の運動エネルギーの揺らぎをもたらすからである。衝突から衝突までの直進距離も様々なのでクラウジウス（Rudolf Julius Emmanuel Clausius, 1822-88年）は平均自由行程という概念を導入することにより気体分子同士の衝突を表現した。マクスウェル（James Clerk Maxwell, 1831-79年）は気体分子の大きさを考慮することで気体分子同士の衝突をまじめに議論してマクスウェルの速度分布を発見した（1860年）。

それでも、気体を閉じこめている容器と気体とが平衡状態に達するためには吸着性の壁を導入することが必要だった。吸着性の壁を導入することは気体分子と器壁との衝突を、弾性衝突ではなくて、非弾性衝突とみなすことである。

こういうわけで、非平衡状態にある気体が平衡状態に達する過程について

粒子論的立場で詳細な議論を行うには、気体分子の形状や気体分子同士の衝突過程の詳細だけでなく、器壁での吸着過程の詳細をも調べる必要があるだろう。

他方で、非平衡状態にある気体が平衡状態に達する過程を熱力学的に議論するにはクラウジウスが1865年に発表したエントロピー増大則に着目する必要がある。エントロピー増大則の重要性に気づいたボルツマン (Ludwig Eduard Boltzmann, 1844-1906) は1866年論文「熱理論の第二法則の力学的意義」で力学法則とエントロピー増大則との間の関係を議論し始めた。ここにもボルツマンの先見性が見てとれる。1866年はボルツマン22才の時である。

ボルツマンは、気体分子同士の衝突過程や器壁での吸着過程を詳細に調べることを避けて、粗い議論を展開した。気体分子の速度分布、吸着性の壁などを全て確率過程の現れとみなし、統計平均を考えた。言い換えると、気体分子同士の衝突過程だけでなく、気体分子と壁との衝突過程をも確率過程として扱うことにより、気体が平衡状態に達する過程が議論できるに相違ない、とボルツマンは考えた。これは衝突過程の粗視化である。気体分子運動論の確率論的解釈の特徴は、衝突過程の詳細を議論しないで、気体分子の速度や運動エネルギーの揺らぎを容認することである。衝突過程の詳細な議論を展開するよりも粗い議論のほうが優れていることは興味深い。

ボルツマンによる気体分子運動論の確率論的解釈を最初に支持したのは1860年論文でマクスウェルの速度分布を発表していたマクスウェルである。マクスウェルはトムソン (William Thomson, 1824-1907年) 宛の手紙 (1866年2月27日付け) で熱力学 (thermodynamics) は動力学 (dynamics) ではないことを指摘し、気体分子運動論の確率論的解釈に異議を唱える人々に対しては、マクスウェルの魔物が存在するとするなら熱力学第二法則に反することを示して反論した (1871年)。

ボルツマンが1872年論文「気体分子間の熱平衡についてのさらに進んだ

研究」^{注1} で問題としたのは気体分子の速度分布の唯一性である。マクスウェル分布の安定性はマクスウェルにより証明されていたが、任意の非平衡状態から出発してもマクスウェル分布に到達するかどうかは判らない。非平衡状態から平衡状態への分布関数の時間変化を議論し、最終的平衡状態ではマクスウェル分布になることを証明することを目指したボルツマンはこの証明に成功したと思った（1872年）。マクスウェル分布の唯一性を証明するにあたり後にH定理と呼ばれるようになった定理が使われている。この1872年論文ではH定理とエントロピー増大則との関係も議論されている。このためにマクスウェル分布は後にマクスウェル・ボルツマン分布あるいはボルツマン分布とも呼ばれるようになった。

1872年はギブズ（1839-1903）が平衡状態の熱力学に関する最初の論文を発表（1873年）する前年である。平衡状態の熱力学が創設される前に、気体分子運動論を通して統計物理学の基本的考え方の一部分が出現したことになる。むしろ、平衡状態の熱力学が未だ建設されていなかったために、非平衡状態から平衡状態へ向かうプロセスに着目することが出来たのかもしれない。

10.2 ボルツマンの原理とボルツマンの関係式

ボルツマンは1877年論文「熱力学の第二法則と熱平衡についての諸定理に関する確率論の計算とのあいだの関係について」^{注2} でエントロピーの確率論的解釈を提案した。ボルツマン33才の時である。

気体は多数の気体分子から構成されていて、個々の気体分子の運動論的状态は位置と速度とで決まるだろう。従って、気体全体のエネルギー U が一定

^{注1} L. Boltamann:Wiener Berichte **63**, 275-370 (1872)の恒藤敏彦による日本語訳は物理学史研究刊行会編：物理学古典論文叢書第6巻「統計力学」（東海大学出版会、1870）に収録されている。

^{注2} L. Boltamann:Wiener Berichte **76**, 373-435 (1877)の恒藤敏彦による日本語訳も物理学史研究刊行会編：物理学古典論文叢書第6巻「統計力学」（東海大学出版会、1870）に収録されている。

でも、気体全体の運動論的状態は多数あるに違いない。このように考えたボルツマンは気体全体のエネルギー U の関数として、気体全体の運動論的状態の数 $\Omega(U)$ を想定した。運動論的状態の数はボルツマンが新しく導入した概念であるが、古典力学では無意味な概念である。古典力学では運動論的状態は連続的なので無理に数えれば無限大となるからである。

更に、 $\Omega(U)$ 個ある運動論的状態のうち、いずれの運動論的状態もその実現確率は全て等しいと仮定した。この仮定は既に1871年にボルツマンが仮定していたものであり、後に等重率の仮定あるいはエルゴード仮説と呼ばれるようになった。等重率の仮定に従うと、 $\Omega(U)$ 個ある運動論的状態のうちの一つが実現される確率は $1/\Omega(U)$ に等しい。

平衡状態にある気体全体を2つの部分に分け、それぞれのエネルギーを U_1 および U_2 とする。エネルギーは示量性の量なので、気体全体のエネルギーは

$$U = U_1 + U_2$$

である。このことは、2つの部分の相互作用が無いか、あるとしても無視できるくらい小さいことを意味する。2つの部分のエントロピーを S_1 、 S_2 とすると、エントロピーも示量性の量なので、気体全体のエントロピーは

$$S = S_1 + S_2$$

である。2つの部分の運動論的状態の数を $\Omega(U_1)$ 、 $\Omega(U_2)$ とすると、全体の運動論的状態の数は両者の積

$$\Omega(U) = \Omega(U_1) \Omega(U_2)$$

に等しい。従って、

$$\log \Omega(U) = \log \Omega(U_1) + \log \Omega(U_2)$$

となる。

ボルツマンは、気体全体のエントロピー $S(U)$ は $\log \Omega(U)$ に比例し

$$S(U) = k_B \log \Omega(U) \quad (10.1)$$

である、と考えた。このことは現代では**ボルツマンの原理** (Boltzmann's principle) と呼ばれている。運動論的状態の数 $\Omega(U)$ は自然数なので $\log \Omega(U)$ が負になることはない。従って、比例係数 k_B を正とすると、 $S(U)$ も負になることはない。比例係数 k_B はエントロピーの単位でもある。比例係数 k_B の値は後にプランクの輻射式と実験結果との比較から決められた正の普遍定数である (第12章)。ウイーン市内の中央墓地にあるボルツマンの胸像の台にはボルツマンの原理が記されている。なお、ボルツマンの1877年論文では $\log \Omega(U)$ をエントロピーと呼んでいる。

ボルツマンの原理は論理的に導かれたものではない。この意味で原理の呼称が好ましい。自然現象を理解し記述するには様々な階層があるが、異なる階層をつなぐ梯子を演繹的に導出することも帰納的に導出することも出来ない。異なる階層をつなぐ梯子を見つけるには天啓を待つしかない。ボルツマンの原理は平衡系の熱力学と気体分子運動論という異なる階層をつなぐ梯子である。1877年論文では、気体を想定して議論を進めているが、液体や固体についても適用できるに相違ないとの見解が表明されている。ここにもボルツマンの先見性が読みとれる。なお、ボルツマンの原理という呼称はアインシュタイン (Albert Einstein、1879-1955年) が光電効果の論文 (1905年) 中で使ったものであり、ボルツマンが導入してから呼称が決まるまで28年経過したことになる。

ボルツマンの原理にあらわれた $S(U)$ を統計力学的エントロピーと呼ぶことにする。H定理を使うと、平衡状態に近いなら $\Omega(U)$ あるいは $\log \Omega(U)$ が時間の経過につれて増大し、最終的には一定値に留まることを示すことが出来る。この性質はエントロピー増大則とよく似ている。このために、ボルツマンの原理にあらわれる $S(U)$ を統計力学的エントロピーと呼ぶ。

統計力学的エントロピーは、正の示量性量であるが、これだけの理由では統計力学的エントロピーと熱力学的エントロピーとが同一かどうかは判らな

い。熱力学的エントロピーが正であることを主張する熱力学第三法則は20世紀になってから出現した法則なので1877年にはまだ熱力学的エントロピーの符号すら定まっていない。

ボルツマンの原理によれば、統計力学的エントロピー $s(U)$ が判れば、運動論的状態の数 $\Omega(U)$ が決まる：

$$\Omega(U) = \exp\left(\frac{S(U)}{k_B}\right)$$

これをボルツマンの関係式と呼ぶことにする。更に、等重率の仮定を使うと、 $\Omega(U)$ 個の運動論的状態の一つが実現される確率は

$$\frac{1}{\Omega(U)} = \exp\left(-\frac{S(U)}{k_B}\right)$$

に等しい。ボルツマンの関係式と等重率の仮定を使うことで統計物理学が進歩した。

10.3 統計物理学の始まりと統計物理学の目標

ボルツマンの原理を受け容れていたマクスウェルは1879年論文「質点系におけるエネルギーの平均分布に関するボルツマンの理論について」^{注3}で力学的考察と確率論的考察とを明確に区別し、確率論的考察に重点を移した。また、時間平均と統計平均とを明確に区別して、統計平均に対してはアンサンブル（集合）平均という言葉を使い始めた。確率論的考察に重点を移すことは、気体分子の衝突に関わる詳細な議論をせずに、気体分子の運動エネルギーの揺らぎを受け容れることである。この視点をマクスウェル・ボルツマンの視点と呼ぶことにする。

マクスウェル・ボルツマンの視点に立つことでボルツマンの原理と等重率の仮定とを基本原理とする統計物理学の建設が始まった。統計物理学の建設

^{注3} J. C. Maxwell: On Boltzmann's Theorem on the average distribution of energy in a system of material points, Cambridge Philosophical Society's Transactions, Vol.XII (1879)

が始まった1879年はギブズにより平衡系の熱力学に関わる第3論文の全容が発表された翌年のことである。ギブズにより平衡系の熱力学が建設された直後に統計物理学の建設が始まったことになる。また、1879年は統計物理学の分野でも偉大な功績を残したアインシュタインが生まれた年でもある。

統計物理学には3つの目標がある。いずれも、時間反転可能な力学に確率過程を導入することにより、時間反転不可能な熱力学の世界を取り扱おうとする野心的な目標である。第1目標は平衡状態を確率論的に解釈することであり、平衡系の熱力学に現れたさまざまな状態量を確率論的に理解し記述することである。第2目標は平衡状態から僅かにずれた非平衡状態を確率論的に解釈することであり、熱伝導度や電気伝導度などの輸送係数を確率論的に理解し記述することである。第3目標は、任意の非平衡状態から平衡状態に至る過程を確率論的に理解し記述することである。なお、気体に対してある程度の成功を収めた気体分子運動論の第1目標は仮想的理想気体の状態方程式を解釈することであり、第2目標は気体の熱伝導度や粘性係数のような輸送係数の解釈であった。こういうわけで、統計物理学の目標は気体分子運動論の目標を含んでいる。

統計物理学の対象は気体に限らない。液体や固体も統計物理学の対象とすることはボルツマンが1877年論文で意見表明した通りである。統計物理学は気体だけでなく液体や固体に対しても状態方程式や輸送係数を確率論的に解釈することを目標として現代ではある程度の成功を収めている。

以下では平衡状態に限定して、統計物理学の考え方を紹介する。古典統計物理学では熱浴に接している物体を議論する。

10.4 エネルギーの等分配則

マクスウェル分布に依れば気体分子の運動エネルギーの平均値は $(3/2)k_B T$ である。3は空間の次元である。これを拡張して、力学系の全エネルギーが粒子の運動量および座標に関して2乗の形に表される項を含む場合に、それ

それぞれの項の平均値は等しく $(1/2)k_B T$ であると仮定する。この仮定はエネルギーの等分配則 (Principle of equipartition) と呼ばれている。運動量に関して2乗の形に表される項は運動エネルギーを表し、座標に関して2乗の形に表される項は粒子間の相互作用エネルギーを表す。

エネルギー等分配則を受け容れると仮想的理想気体の比熱比や固体の比熱が容易に議論できる。エネルギー等分配則を使って仮想的理想気体の比熱を議論してみよう。単原子分子からなる理想気体では、エネルギーは $(3/2)N_A k_B T = (3/2)RT$ だから、定積比熱は $(3/2)R$ となる。剛体的回転を伴う2原子分子からなる理想気体では、エネルギーは $(5/2)N_A k_B T = (5/2)RT$ だから、定積比熱は $(5/2)R$ となる。振動の自由度を含めると、エネルギーは $(7/2)N_A k_B T = (7/2)RT$ だから、定積比熱は $(7/2)R$ となる。従って、比熱比は、単原子分子からなる理想気体では $5/3 = 1.666\dots$ 、剛体的回転を伴う2原子分子からなる理想気体では $7/5 = 1.4$ となる。単原子分子からなる気体や2原子分子からなる気体の比熱比は実験結果と一致する。このことは気体分子は剛体であって運動中にその形を変えないことを意味する。

エネルギー等分配則を使って固体の比熱を議論してみよう。1次元調和振動子のエネルギーの統計平均は運動エネルギーと位置エネルギーとを併せて $k_B T$ である。従って、3次元調和振動子では $3k_B T$ となる。固体を N_A 個の3次元調和振動子のあつまりと見なすと、そのエネルギーの統計平均は $3N_A k_B T = 3RT$ となるので、固体の比熱は $3R$ となる。実際、室温程度の高温では固体の比熱は温度にあまり依存せず (デュロンとペティ)、物質に依らず $3R$ 程度である。このように、エネルギーの等分配則は仮想的理想気体の比熱比と高温での固体比熱を説明できる。

従って、エネルギーの等分配則は当時までの実験結果を説明することのできる経験則でもある。

10.5 部分系の統計物理学

運動論的状態の数 Ω が判れば、ボルツマンの原理により、統計力学的エントロピー S が判る。 Ω が有限なら S も有限である。逆に、 S が判れば、ボルツマンの関係式により、 Ω が判る。 S が有限なら Ω も有限である。ここでは、ボルツマンの関係式

$$\Omega = \exp\left(\frac{S}{k_B}\right)$$

を使って議論を展開するので、 Ω を直接的に数えることはしない。また、統計力学的エントロピーは熱力学的エントロピーに等しいものとする。

平衡状態にある孤立系の全エネルギーを U_{total} とすると、孤立系のエントロピーは $S(U_{total})$ であり、孤立系の全運動論的状態の数は、ボルツマンの関係式により、

$$\Omega(U_{total}) = \exp\left(\frac{S(U_{total})}{k_B}\right)$$

である。

次に温度 T の熱浴と物体とからなる孤立系を考える。熱浴のエネルギーを U_B とする。熱浴のエントロピーが $S_B(U_B)$ となる場合の運動論的状態の数 $\Omega(U_B)$ はボルツマンの関係式により

$$\Omega(U_B) = \exp\left(\frac{S_B(U_B)}{k_B}\right)$$

である。熱浴のエントロピーが $S_B(U_B)$ となる確率は、等重率の仮定により

$$\frac{\Omega(U_B)}{\Omega(U_{total})} = \frac{\exp\left(\frac{S_B(U_B)}{k_B}\right)}{\exp\left(\frac{S_B(U_{total})}{k_B}\right)} = \exp\left[\frac{S_B(U_B) - S_B(U_{total})}{k_B}\right]$$

となる。このような確率論的扱いは熱浴のエントロピー $S_B(U_B)$ の揺らぎを容認していることになる。

物体のエネルギーを U とすると、熱力学第一法則により、熱浴のエネルギー

ギーは $U_B = U_{total} - U$ なので、

$$\begin{aligned} S_B(U_B) - S_B(U_{total}) \\ = S_B(U_{total} - U) - S_B(U_{total}) \end{aligned}$$

である。熱浴は非常に大きい ($U_{total} \gg U$) ので、この右辺を U で形式的に級数展開することができるだろう。 U について 0 次の項は零である。 U について 1 次の項は

$$-\left. \frac{\partial S_B}{\partial U_B} \right|_{U=0} U = -\frac{U}{T}$$

である。ここで

$$T \equiv \frac{1}{\left. \frac{\partial S_B}{\partial U_B} \right|_{U=0}}$$

は熱浴の温度である。 U について 2 次以上の項の展開係数は温度 T の U_B 依存性から成るが熱浴の温度 T はそのエネルギー U_B によらない。従って

$$\begin{aligned} S_B(U_B) - S_B(U_{total}) \\ = S_B(U_{total} - U) - S_B(U_{total}) \\ = -\frac{U}{T} \end{aligned}$$

である。熱浴のエントロピー $S_B(U_B)$ の揺らぎを容認したので、温度 T の熱浴に接している物体のエネルギー U も揺らぐことが出来る。

こういう訳で、温度 T の熱浴に接している物体のエネルギーが U となる確率は

$$\exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right)$$

に比例する。このことはギブズ (Josiah Willard Gibbs, 1839-1903年) が 1901年に見いだした。

$\exp(-U/k_B T)$ の $U/k_B T$ 依存性を図 10.1 に示す。この図から明らかなよう

に $\exp(-U/k_B T)$ は、 $U/k_B T$ の減少関数であり、 $U/k_B T$ が大きくなると急速に小さくなるので、 $U/k_B T$ が大きくなる確率は非常に小さい。 $U/k_B T$ は物体のエネルギー U を $k_B T$ を単位として表したものだから、横軸は物体のエネルギーと考えて差し支えない。

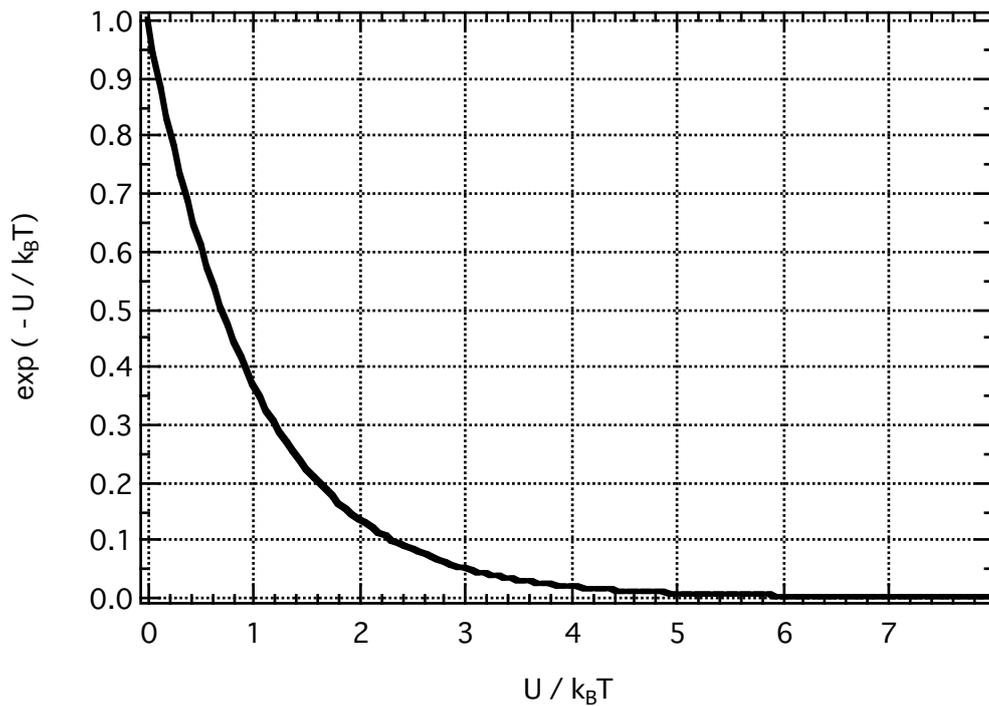


図10.1 $\exp(-U/k_B T)$ の $U/k_B T$ 依存性

ギブズの統計物理学はギブズ自信による著書^{注4}にまとめられた（1902年）。ギブズは、平衡系の熱力学の建設者であるとともに、ギブズの統計物理学の建設者としても重要である。

温度 T の熱浴に接している物体のエネルギーが U となる確率が

$$\exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right)$$

に比例することを使うと、気体分子の衝突の詳細を調べることなく、マクス

^{注4} Elementary Principles in Statistical Mechanics Developed with Special Reference to the Rational Foundation of Thermodynamics (1902)

ウェルの速度分布を導くことができる。また、 U が粒子の運動量および座標に関して2乗の形に表される項からなる場合にはエネルギーの等分配則 (Principle of equipartition) を導くことができる。このために、仮定あるいは半経験則だったエネルギーの等分配則はギブズの統計物理学では定理に格下げされた。

ギブズの統計物理学の一つの特徴は大きい熱浴に接している部分系のみ議論することにある。孤立系を2つの部分系に分けて、片方の部分系が小さいなら、大きい方の部分系は小さい部分系に対して熱浴の役割を果たすだろう。熱浴に接している部分系のエネルギーが揺らぐのは、ギブズの統計物理学では、熱浴と部分系とがエントロピーを授受するためである。

10.6 部分系の状態密度と分布関数

平衡状態にある孤立系内の部分系を考えよう。部分系は例えば平衡状態にある理想気体を構成している1個の気体分子でもよい。

部分系のエネルギーが U 以下であるような運動論的状态の数を $\Gamma(U)$ とすると、部分系のエネルギー U が微小区間 $[U, U + dU]$ にあるような運動論的状态の数は

$$g(U) dU \equiv \frac{d\Gamma}{dU} dU$$

である。 $g(U) \equiv d\Gamma/dU$ は部分系の状態密度と呼ばれている。 $\Gamma(U)$ を状態密度 $g(U)$ で表現すると

$$\Gamma(U) = \int^U g(U) dU$$

である。 $g(U)$ の次元はエネルギーの逆数である。

部分系は孤立系内の残りの系とエネルギー交換するから、部分系のエネルギー U が揺らぐ。部分系のエネルギー U が微小区間 $[U, U + dU]$ にある確率を $P(U) dU$ とする。 $P(U) dU$ は確率なので、無次元である。このために確率密度 $P(U)$ の次元もエネルギーの逆数である。 $P(U) dU$ は確率なので、規格化条件

$$\int P(U) dU = 1$$

を満足する必要がある。ここで積分は部分系のとりうる全てのエネルギーについて行う。部分系のエネルギー U の上限は孤立系の全エネルギーである。部分系のエネルギー U の統計平均は

$$\langle U \rangle \equiv \int U P(U) dU$$

である。ここでも積分は部分系のとりうる全てのエネルギーについて行う。

等重率の仮定により、確率 $P(U) dU$ は運動論的状態の数 $g(U) dU$ に比例する。比例係数を $f(U)$ とすると

$$P(U) dU = f(U) g(U) dU$$

である。比例係数 $f(U)$ は分布関数と呼ばれている。 $f(U)$ の次元は無次元である。したがって、確率密度 $P(U)$ は状態密度 $g(U)$ と分布関数 $f(U)$ との積である：

$$P(U) = f(U) g(U)$$

$P(U) dU$ は確率だから、規格化条件

$$\int f(U) g(U) dU = 1$$

を満たす必要がある。積分は部分系のとりうる全てのエネルギーについて行う。

確率密度 $P(U)$ は、図10.2に示すように、 U が統計平均 $\langle U \rangle$ に近いところに鋭い極大を持ち、 $\langle U \rangle$ から大きくずれたら0に近いだろう。この直感に基づいて以後の議論を進める。

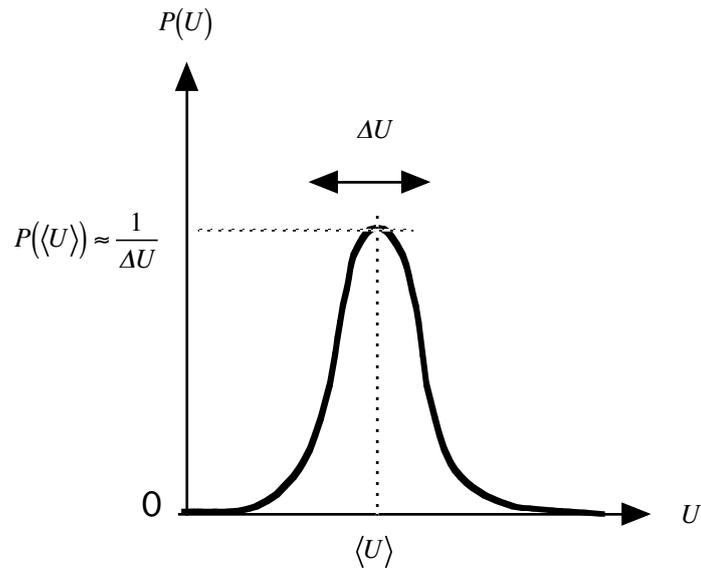


図10.2 確率密度 $P(U)$ の分布

確率密度 $P(U)$ は、部分系のエネルギー U が $U < \langle U \rangle - \frac{1}{2} \Delta U$ あるいは $U > \langle U \rangle + \frac{1}{2} \Delta U$ では0に近く、区間 $[\langle U \rangle - \frac{1}{2} \Delta U, \langle U \rangle + \frac{1}{2} \Delta U]$ にある場合にのみ $P(U)$ が大きな値をとり、この区間の外では0に近いと考える。

最も粗い近似で考えると、規格化条件は

$$P(\langle U \rangle) \Delta U \cong 1$$

である。分布関数で表すと

$$f(\langle U \rangle) g(\langle U \rangle) \Delta U \cong 1$$

である。区間 $[\langle U \rangle - \frac{1}{2} \Delta U, \langle U \rangle + \frac{1}{2} \Delta U]$ の中の運動論的状態の総数は

$$\Delta \Gamma \cong g(\langle U \rangle) \Delta U \quad (10.2)$$

である。 $\Delta \Gamma$ は部分系の統計的重みとも呼ばれている。この $\Delta \Gamma$ を使って表現すると

$$f(\langle U \rangle) \Delta \Gamma \cong 1 \quad (10.3)$$

である。このことは $\Delta \Gamma$ 個ある運動論的状態の一つが実現される確率は、等

重率の仮定により、 $f(\langle U \rangle)$ 程度であることを意味する。

部分系の平均エネルギー $\langle U \rangle$ に対応する部分系の統計力学的エントロピー S は、ボルツマンの原理により、

$$S = k_B \log \Delta\Gamma$$

である。(10.3)を使って、分布関数 $f(U)$ で表現すると

$$S \cong -k_B \log f(\langle U \rangle)$$

である。こういうわけで部分系の統計的重み $\Delta\Gamma$ あるいは部分系の分布関数の平均 $f(\langle U \rangle)$ が判れば部分系の統計力学的エントロピー S が判る。

しかし、部分系の統計的重み $\Delta\Gamma$ あるいは部分系の分布関数の平均 $f(\langle U \rangle)$ はギブズの統計物理学では推定できない。部分系の統計力学的エントロピー S を熱力学的エントロピーと同一視して、

$$\Delta\Gamma = \exp\left(\frac{S}{k_B}\right) \quad \text{or} \quad f(\langle U \rangle) = \exp\left(-\frac{S}{k_B}\right)$$

とするだけである。 $S > 0$ のためには $\Delta\Gamma > 1$ あるいは $f(\langle U \rangle) < 1$ が必要である。

10.7 エネルギー等分配則の破綻

部分系のエネルギーが揺らぐことを容認すると、ボルツマンの関係式と等重率の仮定とから、エネルギーの等分配則が導かれるが、次に示すようにエネルギーの等分配則が成り立たない例がある。ここでは19世紀末から20世紀初頭にかけて明らかにされたエネルギー等分配則の破綻例を4つ紹介する。

1 理想気体の比熱比

粒子論的立場では巨視的物体は小さい粒子から構成されていると考える。仮に原子を剛体とみなしても多原子分子を剛体とみなすことには問題がある。例えば2原子分子では振動運動が可能だろう。振動運動を含めると2原子

分子からなる理想気体の比熱比は $9/7 = 1.285714 \dots$ となり、実験結果と異なる。つまり振動の自由度に対してはエネルギー等分配則が成り立たない。同じことだが、2原子分子からなる理想気体の比熱比を実験結果にあうようにするためには2原子分子の振動運動を否定せざるを得ない。しかし、2原子分子の振動運動を否定する理由が判らない。

2 固体の比熱

室温程度の高温では固体の比熱はエネルギー等分配則で説明できる。しかし、実験によれば低温では固体の比熱が小さくなる。つまり、低温ではエネルギー等分配則が成り立たない。低温では固体の比熱が小さくなることはヴェーバー (H. F. Weber, 1843-1912年) の先駆的工作 (1875年と1887年) で指摘された。特に、ダイヤモンドでは室温でもエネルギー等分配則から想定される値よりも小さい。

3 金属の比熱

金属では自由に運動する荷電粒子が存在するという仮定のもとに金属の性質を理解しようとする理論が本格的に展開されたのはドルーデ (Paul Karl Ludwig Drude, 1900年) 以降であり、気体分子運動論的により厳密な金属電子論はローレンツ (Hendrik Antoon Lorentz, 1905年) により展開された。しかし古典的金属電子論が精緻になるに従い、実験結果との不一致が明らかになった。特に金属の比熱に自由電子気体が寄与しないように見えることはどうにも説明出来ない。

4 放射式

第3章で述べたようにヴィーンの変位則は黒体放射に関わるキルヒホッフの第二問題に対する回答の一部分にすぎない。 U_ω の具体的関数形が未だ判らないからである。放射式については章を改めて述べるが、エネルギー等分配則にもとづくレイリーの放射式 (1900年) は紫外発散するので、黒体放射ではエネルギー等分配則は成り立たない。レイリーとジーンズはギブズの統計物理学を使って黒体放射を精密に議論し、経験式として提出されたプラ

ンクの放射式（1900年）はギブズの統計物理学からは導けないことを示した（1905年）。つまり黒体放射の実験結果もエネルギー等分配則の破綻を意味している。

10.8 ギブズの統計物理学の問題点

ギブズの統計物理学では熱浴に接している部分系を議論した。ボルツマンの原理に基づいて統計力学的エントロピーを計算することを避けて、ボルツマンの関係式と等重率の仮定とを使って熱浴に接している部分系のエントロピーの揺らぎを議論して、熱浴に接している部分系のエネルギーが揺らぐことを見いだした。

しかし、ギブズの統計物理学には次に掲げる3つの問題点がある。

1. ギブズの統計物理学は、気体分子運動論と同様に、部分系のエネルギーが揺らぐと考えている。部分系のエネルギーが揺らぐことは粒子論的視点からは当然の帰結だが、分子が実在することについても部分系のエネルギーが揺らぐことについても実験的証拠がなかった。部分系のエネルギーの揺らぎや分子は、数理科学上の仮想的存在なのか、それとも観測可能な実在なのかが判らない。
2. 部分系のエネルギーが揺らぐことを容認すると、ボルツマンの関係式と等重率の仮定とから、エネルギーの等分配則が導かれるが、すでに述べたようにエネルギーの等分配則が成り立たない例がある。つまりエネルギー等分配則には一般性がない。
3. ギブズの統計力学がボルツマンの原理に基づいて統計力学的エントロピーを計算することを避けたことは賢明な選択だが、ボルツマンの関係式はボルツマンの原理から導かれるので、ボルツマンの原理を受け容れていることになる。しかし、ボルツマンの原理を受け容れることは容易でない。まず、運動論的状态をどのようにして識別するかが判らない。そもそも運動論的状态が識別可能かどうかも判らない。運動論的状态の識別の問題は運動論

的状态の数 Ω に関わる問題でもある。次に、ボルツマンの原理を受け容れても、運動論的状态の数 Ω の算出方法が判らない。エントロピーは有限だから運動論的状态の数 Ω も有限でなければならない。運動論的状态の数 Ω が有限であるための条件は何だろうか。ボルツマンの原理は運動論的状态の数が数えられる場合にのみ意味があるが、古典力学では運動論的状态の数を数えることが出来ない。無理に数えれば無限大となる。

10.9 まとめ

ボルツマンは気体分子運動論にあらわれた衝突過程をすべて確率過程と考えて、非平衡状態から平衡状態にいたる過程を議論した。次にボルツマンはエントロピーについても確率論的解釈を行いボルツマンの原理を提唱した(1877年)。

ボルツマンの原理を受け容れたマクスウェルは1879年論文で力学的考察と確率論的考察とを明確に区別し、確率論的考察に重点を移した。これが統計物理学の始まりである。ボルツマンがボルツマンの原理を提唱したところで統計物理学の対象は気体だけでなく液体や固体も含むようになった。

こうしてマクスウェル・ボルツマンの視点により、統計物理学の建設が始まった。統計物理学には3つの目標がある。第1目標は平衡状態を確率論的に解釈することである。第2目標は平衡状態から僅かにずれた非平衡状態を確率論的に解釈することである。第3目標は、任意の非平衡状態から平衡状態に至る過程を確率論的に解釈することである。

ボルツマンの原理を使うと、統計力学的エントロピーは運動論的状态の数の対数に比例する。比例係数がボルツマン係数である。逆に、運動論的状态の数は統計力学的エントロピーを使って表現することができる。これがボルツマンの関係式である。

平衡系に関する統計物理学も、平衡状態の熱力学の建設者ギブズにより完成された(1902年)。ギブズの統計物理学では熱浴に接している部分系の

み議論する。温度 T の熱浴に接している物体のエネルギーは揺らぐことが可能である。ボルツマンの関係式と等重率の仮定を使うと、温度 T の熱浴に接している物体のエネルギーが U となる確率は

$$\exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right)$$

に比例する。これを使うと、エネルギー等分配則が導かれるので、エネルギー等分配則はギブズの統計物理学の当然の帰結である。

しかし、ギブズの統計物理学には3つの問題がある。第一に、温度 T の熱浴に接している物体のエネルギーの揺らぎは、分子と同様に、数理科学上の仮想的存在なのか、それとも観測可能な実在なのかが判らない。第二に、実験によれば、エネルギー等分配則が破綻している場合がある。つまり、ギブズの統計物理学には一般性がない。第三にボルツマンの原理にあらわれた運動論的状態の数が古典力学では理解しがたい。

これらの問題が解決されない限りギブズの統計物理学は未完成と言わざるを得ない。