

ギブスのパラドックスと $N!$ 因子について

double quarter

2023 年 9 月 28 日

目次

1	目的	2
2	ギブスのパラドックスとは何か	2
3	エントロピーとは何か	4
3.1	熱力学エントロピー (参考 [2])	4
3.2	統計力学エントロピー	4
4	ギブスのパラドックスの熱力学的な解決	5
4.1	補足	7
5	コロイド粒子系	7
6	カノニカル・グランドカノニカル分布の導出における $N!$ 因子	9
6.1	カノニカル分布	9
6.2	グランドカノニカル分布	13
7	統計力学エントロピーを用いたギブスのパラドックスの解決	16
7.1	示量性と $N!$ 因子	18
7.2	粒子の区別についての注意	19
8	結局 $N!$ 因子の由来は何なのか	20
9	まとめ	21

1 目的

統計力学で微妙に解決しないまま先に進んでしまう問題として、分配関数に $N!$ 因子がいるかいないかの話がある。カノニカル分布を用いてエネルギーや圧力などを計算する場合、この違いは陽には出てこない。しかし、エントロピーや自由エネルギーにおいてはこの違いが効いてきてしまう。これだけならエントロピーや自由エネルギーといった量にはそのくらいの不定性があると言い逃れできるかもしれない。だがグランドカノニカル分布ではこの違いによりエネルギーや圧力さえも変わってきてしまう。その意味で $N!$ 因子は本質的なのである。

もちろん教科書等にはある程度解決方法も書いてあるだろう。よくあるものとして量子力学的な不可弁別性による説明があるが、コロイド粒子系においてはそれが適当ではない。またエントロピーや自由エネルギーに示量性を課すことでこの因子を決定するという説明もある。結論としてこれは妥当であるが、例えば気体の混合において自明ではない示量性の課し方が必要になる。そもそも示量性という本来統計力学で演繹されてほしいはずの性質を後からつけるというアドホックな理論になっている点にも不満がある。そこでより統一的で演繹的な見方をしたいと考えるのは自然な流れだろう。

これらの疑問は、そもそもエントロピーがどのような量なのかはっきりさせていないことにより生じていると筆者は考える。そこでこれらの問題について本 pdf では、ギブスのパラドックスと粒子の区別の概念を中心に、エントロピーをきちんと考えることで解決を試みる。

なお 6 章は [3] の理解を前提としているところがあるため、わかりにくければ飛ばしても構わない。また最終的には [5] の結果を支持する結論となっているため、余力があれば読むことをお勧めする。だがギブスのパラドックスについては熱力学のみでも十分に理解しうるので、そこの妨げにはならないはずである。 $N!$ 因子について詳しく知りたい方には是非とも読んでいただきたい。

2 ギブスのパラドックスとは何か

まずギブスのパラドックスについて説明する。

気体 A と気体 B の混合を考える。熱力学を使って混合の過程での物理量の変化を計算すると、混合によりエントロピーが増えることがわかる。二種類の気体が等温等圧だとしても、混合によりエントロピーは増える。これは、状態が乱雑さを増しているし、実際混合前に戻る過程は自然には起こらないということからも納得できる。

しかし、A と B が同種の粒子からなる気体だった場合はパラドックスと言うべき状況になる。熱力学的な操作としては同じ混合のはずなので、この意味ではエントロピーは増える気がする。だが等温等圧であれば、同種粒子なので混合の前後で熱力学として状態が変わっているはずはない。この意味ではエントロピー変化は 0 となっているべきだろう。妥当そうな推論から矛盾した結論が出てきてしまった。これがギブスのパラドックスである。

具体的に計算しないと納得されない方も多いと思うので、これを数式で示す。(参考 [1])

簡単のため、理想気体を考える。状況は二種類とも同じ温度、同じ圧力である。これを混合し、最初と同じ温度、圧力としたとき、エントロピー変化を見るのが目的である。

気体 A の体積を V_A 、物質量を n_A とする。同様に気体 B については体積が V_B 、物質量は n_B 。両者に共

通して温度は T 、圧力は P である。また合わせた体積を $V = V_A + V_B$ としておく。

変化の過程を熱力学で追うためには、平衡状態にさせ続ける必要がある。すなわち準静的過程にする。特に、等温準静的過程とする。

本来考えるべき現象は、(温度 T の熱浴の下で) 接触させた気体の間の仕切りを外し、平衡に達するまで放置するというものだ。しかし終状態が同じであれば、過程は何であれ最初と最後の物理量の変化は同じであるので問題ない。

等温過程を実行するので、熱力学第一法則より $dU = TdS - PdV = 0$ 、すなわち $dS = PdV/T$ 。理想気体の状態方程式より $PV = nRT$ なので、 $dS = nRdV/V$ 。

これを使って各気体を順に膨張させていく。気体 A を膨張させたときのエントロピー変化 ΔS_A は、

$$\Delta S_A = \int_{V_A}^V \frac{n_A R dV}{V} = n_A R \log \frac{V}{V_A}$$

同様に ΔS_B も計算され、結果全体系のエントロピー変化は、

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = n_A R \log \frac{V}{V_A} + n_B R \log \frac{V}{V_B}$$

今膨張を考えているから、 $V > V_A, V_B$ となり、 $\Delta S > 0$ 。一方で元々同種粒子だった場合は操作の前後で状態は変化しないので、 $\Delta S = 0$ となるはずである。

ギブスのパラドックスはこのように熱力学的な問題だ。しかしこれは統計力学でも問題になる。むしろこっちの方で認識している人も多いかもしれない。粒子の混合を考えると、エントロピーの変化は $N!$ 因子を適当に設定することで熱力学のそれが再現される。この $N!$ 因子がミクロからどのように理解されるか、ということが問題となるわけだ。

熱力学的な解決は比較的容易であり、統計力学で考える際にもベースになるので、先に書く。その後 $N!$ 因子を最終的な目的としつつ、統計力学的にギブスのパラドックスを解決していくという流れだ。

残った疑問

ひとまず説明はしたが、疑問が残るだろう。同種粒子なら混ぜる前後で状態が変わっていないからエントロピー変化が 0 というのは、あまりに定性的すぎるし、同種粒子であることの何が本質的に効いているのかもはっきりしない。

これに納得の行く回答を出すためにも、まずエントロピーの違いが結局現実にどういう効果を生むのかをはっきりさせたい。ただ形式的に「混ざったら乱雑になったからエントロピーが増えている」というのでは納得が行かないのだ。エントロピーの違いは、実際何らかの操作が可能かどうかとして現れるはずだ。後ほど自由エネルギーを用いてこれをきちんと議論し、異種粒子の場合操作の可能不可能という点でエントロピーが変化していることを実際に見る。

また統計力学においてこれを統一的に解決できるかどうかにも気になる。というのも、混合によるエントロピーの違いは、統計力学的には分配関数の $N!$ の違いに由来するからだ。であればその因子の決定に統一的な見方が欲しい。同種か異種かの違いが効いてくる理由もミクロに帰着させて理解したい。その極限的な状況として、全て異なる粒子からなる系であるコロイド粒子系を考えることは、熱力学で操作の枠組みというものが本質的であることを理解できる例となる。

3 エントロピーとは何か

エントロピーについて話をするなら、エントロピーというものが何なのかははっきりさせておく必要がある。そこでこの章では熱力学に立ち返って、定量的にエントロピーを議論する準備を行う。エントロピーの違いが可能な操作においてどのような違いをもたらすかに特に注目していただきたい。

3.1 熱力学エントロピー (参考 [2])

熱力学的に導入されたエントロピーの意義は、熱の効果を状態量として取り入れるためと言えるだろう。準静的な過程で $dS = d'Q/T$ という関係式が成り立つ。これを用いて、平衡を維持するという条件付きではあるが、熱の移動というものを扱いやすくなった。言い換えれば、マクロな物理量 (状態量) だけで理論が閉じたのである。さらに、エントロピー変化は孤立系なら非負という性質から、不可逆な操作を特徴付ける量としての意義もあった。

ここで述べておくべきこととして、あまりに有名だが熱力学第二法則を書いておく。一般の過程で、 $dS \geq d'Q/T$ が成り立つという内容である。複数の熱浴がある場合に拡張するのも容易である。

今後の議論を簡単にするため、ヘルムホルツの自由エネルギーも導入しておく。これは $F = U - TS$ で定義される物理量で、エントロピーをルジャンドル変換した物理量である。これを使って熱力学第二法則を書き直すことができる。 $-dF \geq d'W$ である。ここで $d'W$ は系が外にする仕事である。これは最大仕事の原理を表している。最大仕事の原理とは、熱浴と熱だけをやりとりする系が外部にする仕事の上限値が、ヘルムホルツの自由エネルギーの減少分に等しいというものだ。

特に理想気体の場合、等温であればエネルギーも一定だから、 $-\Delta F = T\Delta S \geq W$ と書き換えられる。つまり、熱浴下でエントロピーが増えるとき、仕事ができる。これを用いると、エントロピーというものを仕事というものに帰着させることができる。

なおこれは上限を定めているのだから、当然エントロピーが増えているときに仕事をしないということもできる。代表的な例は、自由膨張である。あるいは、平衡を待たずにピストンを素早く動かして膨張させる操作とも言える。このような操作は、ある意味でエントロピーあるいは自由エネルギーを無駄にしていると表現しても良いかもしれない。この表現は筆者の作ったものだが、こうしたイメージを持っていると少しエントロピーというものが身近に感じられるかもしれない。そしてこういうイメージをしながらだと今後の内容もわかりやすいかもしれない。

3.2 統計力学エントロピー

統計力学的なエントロピーの導入は、どれが一番誠実なのか筆者も迷うところである。例えばボルツマンの原理からスタートすることもできるし、シャノンエントロピーを使うこともできる。どこまで説明したら基礎付けができたことになるのかはわからないが、熱力学的な物理量と一致するようになっているとははっきり言って良いだろう。

本 pdf の趣旨とは外れるので、導出などについては深く立ち入らない。だが本 pdf では一貫してエントロピーを熱力学的な意味に帰着して考えるということを主張しておきたい。統計力学ではエントロピーが乱雑さの指標などと言われることが多いが、これでは定量的な議論に問題がある。後に出てくるように、操作の世界におけるエントロピーという描像とも若干噛み合わない。というわけで、今後の内容に関わってくるので、熱

力学との一致という点を少し詳しく見る。

ボルツマンの原理はミクロカノニカル分布での記述である。上述のように自由エネルギーの方が議論しやすいという事情もあるので、カノニカル分布で議論することにする。今回の場合カノニカル分布の方が計算が容易なので好都合である。(もっとも標準的なカノニカル分布の導出ではボルツマンの原理を使っているのだが) 自由エネルギーは分配関数 Z を用いて $F = -\beta^{-1} \log Z$ で表される。また $dF = -SdT - PdV$ の関係式があるので、 $S = -\frac{\partial F}{\partial T}$ とエントロピーも容易に求められる。

さて、こうして求められたエントロピーが熱力学的なエントロピーと性質として一致していることを知りたい。これはむしろ他の物理量を定義から確認し、間接的に調べるのが良い。その辺りはまた本 pdf の趣旨から外れるため、基本的な性質は満たしていると認めて、特に示量性に注目して調べる。

具体的な系として、三次元理想気体を調べる。計算は省くが、

$$Z = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Gamma e^{-\beta \sum_i \frac{p_i^2}{2m}} = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3}{2}N}$$

すると $F = -\beta^{-1} \log Z$ より、

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = Nk_B \left(\log V - \frac{\log N!}{N} + \frac{3}{2} + \frac{3}{2} \log \frac{2\pi mk_B T}{h^2} \right)$$

N が十分大きいとしてスターリングの公式 $\log N! \simeq N(\log N - 1)$ を使えば、

$$\begin{aligned} S &= Nk_B \left(\log V - (\log N - 1) + \frac{3}{2} + \frac{3}{2} \log \frac{2\pi mk_B T}{h^2} \right) \\ &= Nk_B \left(\log \frac{V}{N} + \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \log \frac{2\pi mk_B T}{h^2} \right) \end{aligned}$$

と、示量性が成り立っていることが確認できた。同時に、分配関数の $N!$ 因子がなければ $\log V$ の項が示量性を満たしていないこともわかる。

この意味では、 $N!$ 因子はエントロピー (あるいは自由エネルギー) に示量性を課すためについているとも言えそう。しかし、後述のように気体の混合の例では、示量性が自明ではない。また熱力学と整合するように理論を組み立てているとはいえ、できるだけ演繹的にこの因子を導きたいところではある。ひとまずここでは示量性が成り立っていて安心、という程度に流しておこう。

4 ギブスのパラドックスの熱力学的な解決

エントロピーの重要な性質が確認できたので、いよいよギブスのパラドックスの解決に向かう。熱力学的な議論だけで曖昧さなく解決を行うのが目的だ。

そもそも同種粒子か異種粒子かの違いは、2 節の議論のどこで使われて、結果に違いを生んでいるのが肝だ。答えを言うと、2 節の計算では膨張させる操作において異種粒子という性質を使っている。すなわち、二種類の気体を片方ずつ (もう一方と混合させながら) 準静的に膨張させる、という操作が異種粒子の場合にしか可能でないのだ。なぜならば、そもそも同種粒子ならば A 側と B 側の気体を区別することができず、混ぜないで膨張させることができないからだ。

では異種粒子の場合はどうやって実現するのかというと、例えば半透膜だ。同種粒子ならば混合の過程で仕事のしようがないが、異種粒子ならば浸透圧等で仕事ができる。後でエントロピーと自由エネルギーの関係についてもあらためて触れるが、この仕事ができるということが本質的に同種粒子と異種粒子でエントロピー変

化に違いを生んでいるのだ。

数式も交えてもう少し詳しく確認しよう。

図1のような操作を考える。今左右で異種の粒子が入っている。いずれも理想気体であり、質量も同じとする。常に温度 T の熱浴に接し、平衡にある準静的操作を行うと約束する。

今赤と青の仕切りがあるが、これは特殊な膜である。青の膜は左側の青の粒子を通さず、右側の赤の粒子は通す。赤の膜はその逆である。通す粒子については、膜に何ら圧力などは加えないとする。またこの膜は外から力を加えることができるとする。例えば小さな棒が取り付けられているなどと考えれば良い。

さて図1に描いた操作は、まさに2節の操作を示している。先にエントロピー変化は求めてあるので、今度は仕事を計算してみよう。 $d'W = PdV$ と $PV = nRT$ より、

$$W_A = \int_{V_A}^V PdV = W_A = \int_{V_A}^V \frac{n_A RT}{V} dV = n_A RT \log \frac{V}{V_A}$$

B についても同様に操作すれば、仕事は合計して、

$$W = W_A + W_B = n_A RT \log \frac{V}{V_A} + n_B RT \log \frac{V}{V_B}$$

また先に示しておいたように、

$$\Delta S = n_A R \log \frac{V}{V_A} + n_B R \log \frac{V}{V_B}$$

が成り立っている。よって今の操作において $T\Delta S = W$ が成り立っていることが確認できた。これは混合の過程でできる限り仕事を取り出した操作になっているのである。

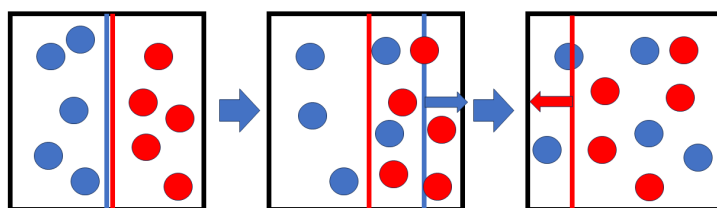


図1

以上の結果から、異種粒子の混合におけるエントロピー変化が実際に熱力学的な意味で実体がある変化であることが確かめられた。これは異種粒子であれば両者を区別する膜が原理的に用意できるということに由来していることも確認できるだろう。混ざる過程は乱雑さを増して、自然には混ざる前に戻らない、といった説明よりは、このように操作に根ざして定量的に見られた方が納得できると思う。

一方で同種粒子の混合がどうなるか確認しよう。これについては図を書くまでもない。異種粒子の場合に用意できたような、左右の粒子を区別する膜というものが原理的に用意できないのだ。だから左右の粒子どちら

も通すか、どちらも通さないかの膜しか用意できないことになる。この違いこそがギブスのパラドックスを生んでいるのである。

4.1 補足

左右の粒子を区別する膜は本当に用意できないのか、という指摘はもっともである。だが量子力学的には同種粒子なら元々どちらにあった粒子であろうと区別できないというのもまた頷ける話だ。

そう言われると、そのような操作を実現できないこちら側の問題ではないかという気もしてくる。誤解を恐れず言うならば、筆者はその通りだと答えたい。結局ある操作が可能かどうかは、どういう熱力学操作の枠組みで考えているかを前提として与えた上で議論できるのである。例えば、異種粒子であっても区別しないような熱力学操作の枠組みに制限するのであれば、異種粒子の混合であたかも混合の前後でエントロピーは変化していないと考えることができる。

そんな恣意的な姿勢が許されるのかと考える方もいるだろう。しかし現実として、許した操作の枠組みの中では熱力学が理論として閉じているのである。故にもし仮に将来何らかのテクノロジーで同種粒子を区別することができたとしても、粒子は区別できないとして構築された熱力学が揺らぐことはないのである。我々が既にその操作をできるかどうかに関わらず、操作の枠組みを仮定した時点で熱力学は閉じた理論として存在しているのだ。

この考え方は、次のコロイド粒子系においても重要になってくる。

5 コロイド粒子系

次は話題を変えて $N!$ 因子の話に入っていく。一見ギブスのパラドックスから離れるようだが、ギブスのパラドックスの統計力学的な理解のためには必要なことだ。熱力学的にはギブスのパラドックスは上の議論で尽きていると思うが、統計力学でそれを再現できて、かつアドホックでない理論を構築しようというわけだ。

さてまずは $N!$ 因子に対するよくある説明として、量子力学的な不可弁別性から来ているという主張が挙げられる。確かに等重率の原理からカノニカル分布を導出するので、不可弁別性が状態数のカウントとして関わってくるというのは頷ける。本来量子力学的な、粒子の入れ替えを区別できないでカウントする状態数を状態数とすべきなので、古典力学的にカウントした状態数は粒子の入れ替え分だけ重複していて、その分を割っているという主張だ。しかしこれを素直に受け取ってしまうと、コロイド粒子系を考えた時妥当でない答えを得ることになってしまう。このことを確認し、解釈するのが本節の目的である。(なお上の説明には少し誤魔化しがある。ややこしい話になるので、次の節で述べることにした。だが先に読まなくてもこの節は理解できるようにはなっている)

コロイド粒子系のセットアップをしよう。そもそもコロイド粒子とは何かというと、ざっくり言えば沢山の分子が集まってできた粒子のことである。またその構成する分子の数、構造もそれぞれ異なる。そのため分子気体等とは異なり、原理的に粒子の区別がつくことになる。

さっきの不可弁別性の話を根拠として $N!$ 因子を決定するのであれば、この場合 $N!$ 因子はつかないことになるだろう ([3]pp.138-141)。しかしそれは受け入れがたい。粒子に区別がつくつかないで熱力学的な性質が変わるとは考えにくいし、 $N!$ 因子がなければ次に述べるように孤立系のエントロピーが減少するという不可解な現象が起こることになってしまう。というわけで、不可弁別性を根拠とするのは場合によってはまずいのである。

ちゃんと計算して、 $N!$ 因子の欠如が熱力学的にまずいことを示唆していることを示そう。詳しくは [4] を読むとわかる。

仮に区別がつかないことを理由に $N!$ 因子がないとしよう。するとエントロピーは前に求めたものから $N!$ による項を省いて、

$$S_0 = Nk_B(\log V + \frac{3}{2} + \frac{3}{2} \log \frac{2\pi mk_B T}{h^2})$$

これは明らかに示量性をもっていない。

このことによる影響は、系の分割を行ったときにわかる。体積 V だった系を、 $V/2$ 二つに分割するような仕切り板を入れたと考えよう。当然粒子数も二分割される。するとその片方のみのエントロピーは、

$$S_{half} = \frac{Nk_B}{2}(\log \frac{V}{2} + \frac{3}{2} + \frac{3}{2} \log \frac{2\pi mk_B T}{h^2})$$

よって分割の前後でのエントロピー変化は、

$$\Delta S = 2S_{half} - S_0 = Nk_B(\log \frac{V}{2} - \log V) = -Nk_B \log 2 < 0$$

このように、系を分割すればエントロピーを減らせることになってしまう。しかしこれは当然不合理だ。エネルギーが変化していないので、自由エネルギーの議論から、エントロピーが減ればその分等温過程で仕事ができるようになるはずだ。だが当然まともな熱力学操作では仕切りを外す過程で仕事などできようもない。

ここで仕切りを外したら (コロイド粒子は元々区別がつくのだから) 左側と右側で混合が起こってエントロピーが増えると考え人もいるだろう。それは正しいが、熱力学的な立場ではないとも言える。実際仕切りを外すことでエントロピーが増えるという立場で整合性を保つ枠組みは作れるはずだが、情報熱力学などの領域に入ることになるだろう。

ともかく、コロイド粒子一個一個を区別して操作するなんていうことを考えなければ、確かに仕切りを外す前後で熱力学的には同じ状態のはずなのだ。粒子一個一個を区別する操作を禁止すれば、本質的に区別がついてもつかなくても熱力学的性質は同じであるべき、と言うとじっくりくるかもしれない。ともかく、 $N!$ 因子をつけないとこういった不合理なことが起こると覚えておいてほしい。

簡単に確かめられることだが、 $N!$ 因子があった場合も確認しておこう。 N が十分大きいとした近似はもはや $=$ で書いてしまうことにする。

$$S_0 = Nk_B(\log \frac{V}{N} + \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \log \frac{2\pi mk_B T}{h^2})$$

分割すると、

$$S_{half} = \frac{Nk_B}{2}(\log \frac{V}{N} + \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \log \frac{2\pi mk_B T}{h^2})$$

よって分割の前後でのエントロピー変化は、

$$\Delta S = S_0 - 2S_{half} = 0$$

とわかる。これはエントロピーの示量性を保証していると言い換えることもできる。

以上の計算により、 $N!$ 因子が量子力学的な不可弁別性によるものだという考え方が危ういということがわかった。これをもって不可弁別性を理由とすることは不適當で、示量変数に示量性を課することが適當だと主張

できるだろうか？ しかし上の計算による主張は実は誤魔化しがある。N!因子が不可弁別性に由来するという主張は厳密ではない、という結論は変わらないが、実はもっと細かい議論が必要だ。

そもそもギブスのパラドックスでは異種粒子を区別していたのに、今回は特に区別する素振りを見せていないのだ。分割板を入れるだけとはいえ、本来区別可能な粒子からなる系で、区別がつかない操作をしたら不合理な結果になった、と疑ってみることもできる。現段階ではこのような疑問が生じるかもしれないが、次の節で説明するように、実際この場合は N!因子がつくべきである。

それはそれとして、コロイド粒子系も異種粒子の混合に倣ってみることは実際できる。原理的に区別がつくということの効果自体は存在するのだ。そのためにかなり仮想的なものはあるが、N 個あるコロイド粒子の中で、ただ一つだけを通さない膜というものを考えよう。そして、最初各コロイド粒子は体積 V を N 分割した箱のそれぞれに閉じ込められているとしよう。ここからそれぞれ膜を動かして外に仕事をしつつ、体積を $V/N \rightarrow V$ と膨張させる。そうすれば二種類の粒子の混合の場合と同様に、エントロピー変化の分だけ仕事を取り出せる。この意味で区別はついているのだ。

6 カノニカル・グランドカノニカル分布の導出における N!因子

N!因子の問題に立ち入るために、そもそものカノニカル分布やグランドカノニカル分布を見直す必要がある。以下で述べることだが、N!因子についての誤解は多く、またわかりにくさの原因が各所にあるので、それをできる限り解決していこうという目的だ。先のコロイド粒子系で N!因子がつくべきかどうかという話でも、この部分が混乱の種になりうる。以下田崎晴明氏の統計力学の教科書をベースに、量子力学的に議論していく。

6.1 カノニカル分布

詳しい証明は焼き増しにしかならないので [3](pp.102-109) を見ていただきたい。ここでは証明を追うのではなく、結論だけで議論することとする。粒子の区別について様々な立場で考えたカノニカル分布を比較して、その違いと解釈を述べるのが目的である。

まず一貫して量子力学的にカノニカル分布を考える。まず粒子に区別がつかない場合、固有状態 i をとる確率は、 $p_i = \exp(-\beta E_i) / \sum_i \exp(-\beta E_i)$ である。これはエネルギー固有状態 i をとる状態数が Ω_i であるとき、その状態 i をとる確率がミクロカノニカル分布より $p_i = \Omega_R(U_{total} - E_i) / \sum_j \Omega_R(U_{total} - E_j)$ となることから言える。ただしここで $\Omega_R(U_{total} - E_i)$ は注目系が固有状態 i 以上、すなわち熱浴のエネルギーが $U_{total} - E_i$ 以下をとるときの熱浴の状態数である。注目系と熱浴どちらで状態数を数えても全系のエネルギーが一定であることから表裏一体なので、都合の良い熱浴の状態数を数えているだけだ。また熱力学極限をとることであるエネルギー固有状態をとる状態数を、あるエネルギー以下の固有状態をとる状態数の和で近似した上でミクロカノニカル分布を適用している。今本筋とは離れるので、これ以上の詳しい議論は省く。

一方で粒子に区別がつくとした場合、固有状態 i (粒子の配置が違うものもまとめて同じ固有状態とする) をとる確率を求めることになる。熱浴の粒子数を N_R とすると、その分だけ状態数が増えるので、 $p_i = N_R! \Omega_R(U_{total} - E_i) / \sum_j N_R! \Omega_R(U_{total} - E_j) = \Omega_R(U_{total} - E_i) / \sum_j \Omega_R(U_{total} - E_j)$ と先ほどと同じになる。従って確率分布は $p_i = \exp(-\beta E_i) / \sum_i \exp(-\beta E_i)$ である。すなわち、区別がつくかつかないかはここでは本質的に効いてこないのである。

ここで、等重率の原理について触れておく必要がある。等重率の原理は、エネルギーがほぼ等しいエネルギー固有状態たちを孤立系がとる確率は、どれも等しいという仮定だ。すると状態をとる確率には状態数というものが大きく関わってくる。すなわち、(端的に言ってしまえば) 状態数が多い状態が実現されやすくなるのである。

さてこれを踏まえると、粒子に区別がつくつかないかは現実効いてくるように見える。粒子の交換分質的な状態数が増えるため、粒子数が多いほどその状態数の増加の恩恵を強く受けるはずだからだ。しかし実はカノニカル分布ではこれは効いてこない。なぜならば、区別がついたとしてもどのエネルギー固有状態でも粒子数は同じで、どの固有状態でも同じく状態数が $N!$ 倍されるだけだからだ。相対的な状態数すなわち確率は変わらないのである。察しが良い方は気付いたかもしれないが、粒子数が変動するグランドカノニカル分布ではこの効果が効いてきうる。これについては次で述べる。

次に分配関数について考えたい。しかし前提として、そもそも何を分配関数とするのかが自明でない。分配関数の表式の導出と定義が同時だからだ。このある種の不定性があるために、自由エネルギーなどの物理量になって初めて決まる部分がある。そこでここでは一貫して $F = -\beta^{-1} \log Z$ なる Z を分配関数と呼ぶことにしよう。ここであらためて考えると、ずっと書いてきたように、 $N!$ 因子によりヘルムホルツの自由エネルギーは変化しうる。

だが実はまだ大きな問題がある。粒子数に関する系の分割というものを考えない限り、自由エネルギーという物理量に照らしたとて N に依存する因子は決定できないのだ。 $dF = -SdT - pdV + \mu dN$ の関係があるので、適当に定めた F がこれを満たしていることさえ言えば良い。すなわち、 F の T 、 V 、 N に対する依存性が熱力学のそれと一致すれば良いのである。[3](pp.125-126)にあるように、圧力 p は仕事を介して力学的に定義されるので、 V 依存性については確かめられる。エントロピーについては、自明ではないが状態数がわかれば決定できるだろう。エネルギー固有状態を全てのスタートとして考えているから、状態数あるいはエネルギーから、 F におけるそれぞれの変数の依存性がわかり、 F を決定できたことになるという寸法だ。

さて同様に N 依存性を考えることが可能だろうか。圧力の例にならえば、粒子数 N のみを単独で変化させるような力学的操作を考え、応答を調べれば良い。しかしこのような力学的操作は素朴には存在しない[3](pp.138-141)。あるいは定義する必要がある。この意味で、何をもちいて分配関数の N 因子を決定するかの問題はすんなり行かないのである。後で軽く触れるが、この問題は [5] に詳しい。

このように、分配関数の N 依存性の決定については一筋縄では行かない。この話題は $N!$ 因子の話に引き継がれることになる。上でも書いたように、この因子はエントロピーや自由エネルギーの定義で初めて問題になる。いきなりそれを述べるのは難しいので、ここでは少し話題をずらし、まず物理量のカノニカル分布における期待値を考えることにしよう。

物理量の話をするために、まずは確率分布の話をする。まず同種粒子系だとする。状態の確率分布はカノニカル分布に基づき、

$$p_i = \frac{\exp(-\beta E_i)}{Z} = \frac{\exp(-\beta E_i)}{\sum_i \exp(-\beta E_i)}$$

ただしこれは結果論であり、微妙に誤魔化しがある。粒子の区別の仕方の違いでちゃんと調べよう。(ここでは合計で三つの立場を調べることにする) まず粒子の交換で区別がつくとしよう。ただし、あくまで交換し

でも同じ固有状態として、固有状態を足し上げているのが \sum_i である。(これが一つ目の立場)

$$Z = \sum_i \exp(-\beta E_i)$$

ここで分配関数はあくまで規格化定数程度の意味である。確率分布はこれを用いて、

$$p_i = \frac{\exp(-\beta E_i)}{Z}$$

次に区別がつかないとした場合、(\sum_i はさっきと同じ足し上げ方)

$$Z' = \frac{1}{N!} \sum_i \exp(-\beta E_i)$$

よって確率分布は、

$$p_i = \frac{1}{N!Z'} \exp(-\beta E_i) = \frac{\exp(-\beta E_i)}{\sum_i \exp(-\beta E_i)} = \frac{\exp(-\beta E_i)}{Z}$$

と、区別がつく場合と同じになる。(これが二つ目の立場)

そもそも二つの状況の違いはなんだったのだろうか。実はこれは、どんな状態数のカウントに対して等重率の原理を適用しているかどうかの違いである。粒子の入れ替えも含めて数えた状態数において等重率の原理を適用したのが前者で、入れ替えても同じだとして (少なめに) カウントした状態数において等重率の原理を適用したのが後者である。今系の粒子数は変化しないとしているから、状態数のカウントが $N!$ 倍されようとされまいと、確率として相対的な重みは同じになっている。これが二つの見方でアンサンブルが変わらないことの本質になっている。

さてあらためて物理量について考えよう。確率分布がわかっているから、明らかに物理量 f の期待値は、

$$\langle f \rangle = \frac{1}{Z} \sum_i f_i p_i$$

と求まる。粒子に区別をつけようとなつてまいと、添え字 i 及び \sum_i は同じだったから、どちらの見方をしても物理量は同じになってくれる。これはカノニカル分布の都合の良い性質であり、結果が変わってきてしまう例もあることには注意してほしい。ただしその場合でも重要なのは、区別というより等重率の原理の問題だということだ。

ここで一旦古典力学的なカノニカル分布を考えてみよう。今の議論に照らし合わせて確かめておくべき内容だからだ。同じく同種粒子系だとする。カノニカル分布による物理量 f の期待値は、

$$\langle f \rangle = \frac{1}{h^{3N} N! Z} \int d\Gamma f(x, p) \exp(-\beta H)$$

ただし今分配関数 Z は、

$$Z = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Gamma \exp(-\beta H)$$

とした。すぐわかるように、相空間全体で積分しているので、(量子力学的なカノニカル分布の言葉で言えば) 粒子の交換も別に計上されたことになっている。ここで注意してほしいのが、固有状態の足し上げ方が上の場合と異なっていることだ。さっきまでは一貫して粒子を交換しても同じ固有状態だとして、アンサンブル (\sum_i の計算) にはどれか一つを代表としてとってきたことになっていた。今各粒子の全ての場合を積分で足し上げていることになるので、粒子を入れ替えた状態もあたかも別の固有状態として足し上げたことになっている。

これをふまえると、 $N!$ 因子はあたかも足しすぎた分を割っているかのように思える。本来カウントしていなかった状態の重複カウント分が $N!$ 回あるので、ある意味”数えすぎ”の部分を打ち消したものと見ることもできる。あくまでこれはイメージだし、結局確率分布は同じなので、対して気にする必要はないと言っても良いかもしれない。しかし、きちんと見ていくと、この場合の $N!$ 因子はさっき気にしていた $N!$ 因子とは由来が違っていることがわかるだろう。この辺はややこしい上にカノニカル分布の場合違いが生じないと来ているが、実際きちんと区別されるべきだ。 $N!$ 因子のことを考える場合、これは念頭に置いておくべきだろう。量子と古典を繋げるためにはこうした細かいところにも気を配る必要があると筆者は考えている。

これで全ての場合を議論できただろうか。いや、実はもう一つある。上では全て同種粒子だとして、粒子を交換しても同じ固有状態だと考えていた。しかし、実際粒子を交換したら別の固有状態であり、それゆえ等重率の原理や固有状態の足し上げがそもそも変わってくる場合も想定できる。(これが三つ目の立場だが、そもそも設定が大きく違うことに注意) この典型的な例はコロイド粒子系だ。コロイド粒子系のように、全て異種粒子でも当然マクロな熱力学を形成することはできる。もちろんコロイド粒子は一つ一つが異なるのだから、厳密には粒子の交換で固有状態も変わるし、物理量も若干は変わるだろう。だがこの場合も結局は同じになることが言える。それをざっくりと示していこう。

まず一つ仮定をおく。物理量 f は (区別がつく) 粒子を交換したとしても、近似的に変わらないという仮定だ。(むしろそのような物理量に限定して考えていると言い換えても良い) すなわち、区別がつくということ以外、各粒子はそっくりだとするのである。するとカノニカル分布自体はさっきと同じく求められる。

$$p_i = \frac{\exp(-\beta E_i)}{\sum_i \exp(-\beta E_i)}$$

ただし、今 \sum_i では粒子の入れ替えにより増えた固有状態も全て足し上げていることに注意してほしい。粒子を交換すると確かに別の状態なので、むしろ疑う余地なくこれだと言える。

次に、ここから表式を同種粒子のそれに近づけていくことを考える。同種粒子系の場合、粒子を交換しても同じ状態だから、どれか一つを代表としてとってきている。それに近いことをこの場合でも行う。粒子を入れ替えてもエネルギーが (ほぼ) 等しいなら、それをほぼ同じ状態としてまとめてやることができる。すると、近似的に同じ状態が各エネルギーについて $N!$ 個とってこられる。代表してとってきた状態についての足し上げを \sum'_i と書き直すこととすれば、カノニカル分布は、

$$p_i \simeq \frac{\exp(-\beta E_i)}{N! \sum'_i \exp(-\beta E_i)}$$

となることがわかる。故に物理量 f の期待値は、

$$\begin{aligned} \langle f \rangle &\simeq \frac{\sum_i f_i \exp(-\beta E_i)}{N! \sum'_i \exp(-\beta E_i)} \\ &\simeq \frac{N! \sum'_i f_i \exp(-\beta E_i)}{N! \sum'_i \exp(-\beta E_i)} \\ &= \frac{\sum'_i f_i \exp(-\beta E_i)}{\sum'_i \exp(-\beta E_i)} \end{aligned}$$

と、同種粒子系の場合と同じになる。これで全ての場合でカノニカル分布が確認できたと言えるだろう。

色々議論してきたが、結局何がわかったか最後に確認しよう。端的に言えば、粒子に区別がつこうがつくま

いが (量子力学的に導出したカノニカル分布を信頼するなら)、実は同じ結果になるのである。(カノニカル分布に限った話だが) 粒子の区別によって状態数の数え方を変えて、それに対して等重率の原理を適用しても確率分布が同じになる。さらに、コロイド粒子系のような確かに区別がつく粒子系においても同じ結果になるとわかった。もちろんこれは粒子の交換でエネルギー及び他の物理量が (少なくとも近似的に) 変わらない場合である。そうでなければ物理量の期待値をとったとき違いが生じてしまう。

ここから粒子の区別というものの本質が見えてくる。ギブスのパラドックスの説明に用いた半透膜の場合は、通り抜けられないという効果が無限に高いポテンシャルとして取り入れられる。そのため左右の粒子で交換するとエネルギーが変わってしまうのだ。これが粒子の区別の由来と言える。誤解を恐れず言えば、実際に粒子に区別がつくかどうかではなく、区別をつけるかどうかの本質なのである。

何はともあれ、これは本質的に粒子に区別がつくかつかないかだけが影響するのは納得いかない、という方への答えになるのではないだろうか。この意味で実際に起こる現象として重要なのは、区別がつくかつかないかではない。重要なのは粒子の交換でエネルギーが変わってくるか、あるいはエネルギーの意味で区別をつけた操作を設定するかどうかなのである。これはハミルトニアンの特異性により特徴付けられると言い換えても良い [5]。

6.2 グランドカノニカル分布

カノニカル分布で行ったことをグランドカノニカル分布でも行うのが目標である。結論としてグランドカノニカル分布でも似たようなことは主張できるが、こちらはそう簡単にはいかない。

(参考 [6]pp.286-293) 粒子に区別がつくとした場合の大分配関数は、(状態数として交換した分も計上した上で等重率の原理を適用。あくまで交換しても同じ固有状態として、固有状態を足し上げているのが \sum_i)

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \sum_i \exp(-\beta E_i^{(N)} + \beta \mu N)$$

確率分布は、

$$p_{N,i} = \frac{1}{N! \Xi} \exp(-\beta E_i^{(N)} + \beta \mu N)$$

(これが一つ目の立場)

一方区別がつかないとした場合の大分配関数は、(区別がつかないというより、通常の固有状態に等重率の原理を適用したもの)

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_i \exp(-\beta E_i^{(N)} + \beta \mu N)$$

である。確率分布は、

$$p_{N,i} = \frac{1}{\Xi} \exp(-\beta E_i^{(N)} + \beta \mu N)$$

(これが二つ目の立場)

これを見ると、粒子に区別がつくかどうかで物理量の期待値は変わってくるように思える。実際それは正しく、この二つのどちらを用いるかで結果は異なる。しかし、導出の過程を考えると、区別がつくつかないが本質ではないということがわかる。(カノニカル分布の話のとき主張したことと同じだ) カノニカル分布もグランドカノニカル分布も等重率の原理を用いて証明される ([3]pp.100-109, [6]pp.286-293)。よって、(いささか詭弁かもしれないが) 区別がつくかどうかよりもむしろ、等重率の原理というものが何を等しい確率とにおいているかが重要なのだ。

仮にある日急にフェルミ粒子の交換の区別がつくような超技術が開発されても、等重率の原理さえ適当に仮定されていれば、既存の統計力学は無傷なのだ。(これは極端であり得ない仮定だが、人類が区別をつけられるようになったら急に物理が変わるなんてことはないと言いたかった) 粒子に区別がつくかつかないかで本質が変わってくるはずがないという直感とも一致する。

上では仮想的に区別がつくかつかないかの違いを見ていた。その結果違いは出てくるが、結局その違いは等重率の原理の違いであり、一貫して“正しい”等重率の原理(さっき述べたうちの区別がつかないとした方)を採用し、量子力学的に状態数を考えれば問題ない。しかし具体的に区別がつくことがはっきりしている粒子系についてはまだ議論していなかった。すなわち、コロイド粒子系でのグランドカノニカル分布のことである。

コロイド粒子系と同種粒子系でも同じ熱力学が成り立つことは、(カノニカル分布のときと同様に) グランドカノニカル分布においても確かめられる。この意味でも区別のつくつかないが物理に本質的に効いてくることはないと確認できる。しかし実はこれはカノニカル分布の場合ほど簡単ではないと先に述べておく。粒子浴と注目系の粒子はどれも区別がつくため、グランドカノニカル分布の導出自体が微妙に変わり、アンサンブルの導出を最初からやり直す必要が出てくるからだ。(これが三つ目の立場だが、そもそも設定が大きく違うことに注意) (以下具体的な導出は [6](pp.286-293) を参考にして作成した)

まず設定を確認しておこう。コロイド粒子系では交換した分の固有状態も存在するが、コロイド粒子たちは区別がつくだけで他の性質はそれぞれ近似的に同じだとみなせるとする。リザーバー(熱浴と粒子浴)に関する量を添え字 R で表現する。また全体系に関する量は添え字 total で表現する。

ある N 個の粒子が注目系に入っているとき、注目系がエネルギー固有状態 $E_i^{(N)}$ 付近をとる状態数は、リザーバーの方の状態数をカウントすることで近似的に、

$$W_{N,i} \simeq \Omega_{N_{total}-N}(U_{total} - E_i^{(N)})$$

と求まる。ただし $\Omega_N(U^{(N)})$ はリザーバーに粒子が N 以下でエネルギーが $U^{(N)}$ 以下の全ての状態数を足したものである。今状態数をカウントするとき、(全てが異なるコロイド粒子系を考えているので) 粒子の入れ替えも別の固有状態としてカウントしていることに注意。さらに、注目系に N 個粒子が入っているとき、全体系にある粒子から N 個選んでくる分だけ状態数をかけてやる必要がある。よって結局注目系に N 個粒子が入り、エネルギー固有状態 $E_i^{(N)}$ 付近をとる状態数は、

$$\Omega_{N,i} = C_N W_{N,i} \simeq \frac{N_{total}!}{N!(N_{total}-N)!} \Omega_{N_{total}-N}(U_{total} - E_i^{(N)})$$

ここで、エネルギー固有状態 i はあたかもどの N 個が選ばれても同じかのように扱っていることには注意が必要だ。これは用意したコロイド粒子についての仮定(区別がつくだけで他の性質はそれぞれ近似的に同じ)から近似的に成り立つ。ただし、注目系内部の粒子の入れ替えに対しては、異なるエネルギー固有状態だとして添え字 i を考えている。

ミクロカノニカル分布を適当するために、全状態数を考えよう。これは簡単で、

$$\Omega_{total} = \sum_N \sum_i \Omega_{N,i}$$

である。よって固有状態 i をとる確率は、ミクロカノニカル分布より、

$$p_{N,i} = \frac{\Omega_{N,i}}{\Omega_{total}} \simeq \frac{\frac{N_{total}!}{N!(N_{total}-N)!} \Omega_{N_{total}-N}(U_{total} - E_i^{(N)})}{\sum_{N'} \sum_j \frac{N_{total}!}{N'!(N_{total}-N')!} \Omega_{N_{total}-N'}(U_{total} - E_j^{(N')})}$$

これが同種粒子系のそれと近似的に同じであると示したい。まず分子分母の N_{total} は打ち消して消える。次に $\Omega_{N_{total}-N}(U_{total} - E_i^{(N)})$ について考える。これは粒子の入れ替えも別の固有状態として足し上げた状態数だった。よって $\Omega_{N_{total}-N}(U_{total} - E_i^{(N)})/(N_{total} - N)!$ としてまとめると、ある種の重複分が打ち消され、これは同種粒子について足し上げた状態数と (ほぼ) 同じになる。これをひとまず $\tilde{\Omega}_{N_{total}-N}(U_{total} - E_i^{(N)}) := \Omega_{N_{total}-N}(U_{total} - E_i^{(N)})/(N_{total} - N)!$ と書こう。すると、

$$p_{N,i} \simeq \frac{\frac{1}{N!} \tilde{\Omega}_{N_{total}-N}(U_{total} - E_i^{(N)})}{\sum_{N'} \sum_j \frac{1}{N'!} \tilde{\Omega}_{N_{total}-N'}(U_{total} - E_j^{(N')})}$$

とアンサンブルが書き直せる。

これをもとに物理量 f を考えよう。

$$\begin{aligned} \langle f \rangle &= \sum_N \sum_i p_{N,i} f_{N,i} \\ &= \sum_N \sum_i f_{N,i} \frac{\frac{1}{N!} \tilde{\Omega}_{N_{total}-N}(U_{total} - E_i^{(N)})}{\sum_{N'} \sum_j \frac{1}{N'!} \tilde{\Omega}_{N_{total}-N'}(U_{total} - E_j^{(N')})} \end{aligned}$$

今の場合、粒子を入れ替えた別の状態であっても、物理量 f は同じになるはずである。(というか、そういう物理量を想定している。これはそんなに不自然な仮定ではない。どのコロイド粒子が交換されても、圧力などの物理量は同じはずだ) よって、粒子の入れ替えも別の固有状態としてカウントしている添え字 i について、入れ替えの分だけ先に足し上げることができる。これはちょうど $N!$ 分あるのだ。故に物理量 f の期待値は、

$$\langle f \rangle = \sum_N \sum_i f_{N,i} \frac{\tilde{\Omega}_{N_{total}-N}(U_{total} - E_i^{(N)})}{\sum_{N'} \sum_j' \tilde{\Omega}_{N_{total}-N'}(U_{total} - E_j^{(N')})}$$

となる。ここで、 \sum' により粒子の入れ替えについて個別にカウントしない固有状態の足し上げを表現した。(粒子が入れ替えられた状態もある意味で同じ状態として、代表して一つをとってきたという感じになっている) これを見ると、同種粒子系の場合と同じになっていることがわかる。すなわち、粒子の入れ替えで変わらない物理量を考える限りでは、粒子の区別がつくようにつくまいが期待値は同じになるのである。

これによりカノニカル分布で確認できたのと同じことがグランドカノニカル分布でも確認できた。このように定義からきちんとアンサンブルを確認すれば、粒子の区別というものが通常の物理量においては関係ないという、ある意味で当たり前の結果が再現されるのである。

ここで、区別がつくつかないかというのは、古典粒子と量子力学的な粒子の差を言っているのとは違うということに注意が必要である。あくまでここで主張しているのは、粒子を交換したらまた別の状態であるという数え方を一貫すれば、粒子を交換しても同じ状態であるという数え方の結果と一致するということである。一貫というのは、ミクロカノニカル分布を考える段階で状態数としてカウントした状態は、期待値等を求めるときもちゃんと確率として入れるという素直な立場をとることだ。(わかりにくいかもしれないが、それはこの立場があまりに当たり前だからだと思う。しかしそこが問題の焦点になるので、あえて強調してきた)

コロイド粒子系と量子力学的な同種粒子系 (フェルミオンやボソンの系) との対比ではない、ということの説明しよう。上でしてきた議論は、固有状態の足し上げについて一般に成り立つものだ。だからフェルミオンだろうがボソンだろうが成り立っている。はっきり言うと、その統計性の違いは固有状態の足し上げ方の違いに出てくるものであり、具体的でない一般のアンサンブルの表式には出てこないで、上で議論した内容とは独立した事柄なのである。

ではここで何を言いたかったのかというと、どんな統計性をもつ系だとしても、粒子の入れ替えに際する状態数の数え方において一貫していれば物理量に違いは出てこない、ということだ。コロイド粒子系と(古典的)同種粒子系で普通の物理量の期待値が同じになるというのが一例だ。この類推をすれば、フェルミ粒子と同じ統計性をもつが実は全て区別がつくような粒子系があっても(区別がつく以外の物理的性質が同じであれば)、通常同種粒子のみで構成されたフェルミ粒子系と同じ結果をもたらすのだ。

統計性の違いにより物理量が変わりうるということはあらためて強調しておこう。たしかに二準位系では古典粒子かフェルミ粒子かボース粒子かでエネルギーの期待値が変わってくる。しかしそれらはあくまで統計性の違いであり、粒子の区別の違いとは分けて考えるべきだと主張したい。これらはあくまで本 pdf の主張のために言葉を分けているということには注意していただきたい。統計性の違いを粒子の区別の違いだと記述する資料もあるだろう。しかしそれは言葉の問題であり、言葉が違えばすなわち間違っただけを言っているわけではない。大事なのはいつでも、表現そのものではなく表現される意味である。

色々説明を尽くしてきたが、結局主張は一つである。コロイド粒子系で粒子同士の区別がつくからといって、区別がつくということのみから(普通の)物理量に違いが出ることはない。区別がつくことを利用して、粒子の入れ替えで値が異なる物理量を設定することこそが、物理量に違いを生んでいるのである。

7 統計力学エントロピーを用いたギブスのパラドックスの解決

話はそのまま統計力学的なエントロピーについてだ。納得の行く議論を経て導かれた統計力学的なエントロピーを用いて、ギブスのパラドックスの解決をしたい。これは $N!$ 因子の由来をはっきりさせることで達成できる。これが最終目標ではあるが、まずはギブスのパラドックスという具体例で議論していくこととする。

上の議論により、不可弁別性を由来とするのは不適当だと言った。しかし、区別をつける操作の下では、実質的に区別がつくことが因子を決定するのだという説明もした。すなわち今の場合、異種粒子の混合においては不可弁別性を理由として因子をつけるのが適当なのだ。これを認めて、熱力学でしてきた議論と整合性があることを確認しよう。

また示量性を課するという考え方については、まず上の方針で計算した後に議論することとする。

なおこのように操作ベースで $N!$ 因子を決定する話は、[5] に詳しい。上でしてきたような議論の一般化がなされている。(余談だが本 pdf はこれに影響された部分が大い) これも焼き増しになるのでここでは詳細を説明しない。

どんな内容が書いてあるのか説明しないのも不親切なので、要点だけ言っておこう。他の物理量の熱力学との一致という意味での妥当性が仕事等の力学操作で確認されたように、粒子数に関する系の分割を定義する形で分配関数の粒子数に関する因子の決定を行う。操作を具体的にハミルトニアンで定義し、そのハミルトニアンの対称性として操作の枠組みを定める。自由エネルギーの変化と仕事をそのハミルトニアンをもとに計算し、二つを対応させることで粒子数に関する不定因子を決定する。ざっくりとこのような流れだ。[5] は統計力学の基本的な知識があれば読めるはずなので、気になる方は自分で読むことをおすすめする。

さて具体的な計算に話を戻そう。これから考えるのは図 2 の四つの状態である。

状態 1 は異種粒子が仕切りで分けられている状態だ。状態 2 は状態 1 から仕切りを外し、混合した状態だ。状態 3 は同種粒子が仕切りで分けられている状態だ。状態 4 は(状態 3 と実質的に同じ状態のはずだが) 状態 3 から仕切りを外した状態だ。

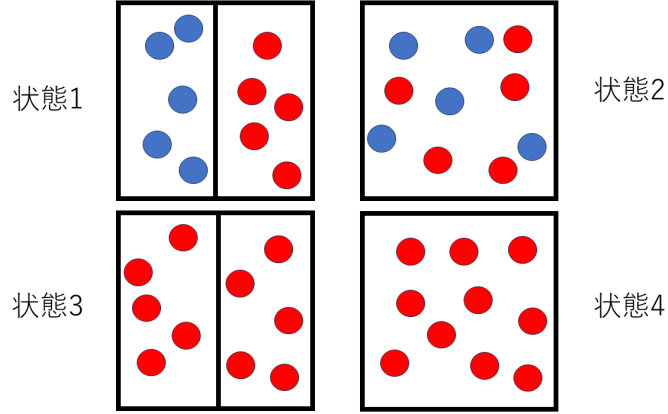


図 2

それぞれについてエントロピーを計算していこう。まず状況を整理する。2 節で説明したのと基本的に同じである。異種粒子であっても粒子の質量は同じであるとする。温度はどの状態でも等しいとする。

状態 1 は、それぞれの箱の中で粒子が自由に動いている。仕切りによって箱の左右の粒子はきちんと区別されており、 $N!$ 因子も定まる。分配関数は、

$$\begin{aligned} Z_1 &= \frac{1}{h^{N_A} N_A!} \int_{V_A} d\Gamma_A \exp\left(-\beta \sum_i \frac{p_i^2}{2m}\right) \times \frac{1}{h^{N_B} N_B!} \int_{V_B} d\Gamma_B \exp\left(-\beta \sum_i \frac{p_i^2}{2m}\right) \\ &= \frac{V_A^{N_A} V_B^{N_B}}{N_A! N_B!} \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta}\right)^{\frac{3}{2}N} \end{aligned}$$

故にエントロピーは、

$$S_1 = -\frac{\partial F}{\partial T} = k_B N_A \left(\log \frac{V_A}{N_A} + \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \log \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right) + k_B N_B \left(\log \frac{V_B}{N_B} + \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \log \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)$$

状態 2 は、粒子が仕切りを外した全体の箱の中で自由に動いている。今粒子は (操作の意味で) 区別がつく のだから、 $N!$ 因子については状態 1 の場合と同じだろう。分配関数は、

$$\begin{aligned} Z_2 &= \frac{1}{h^{N_A} N_A!} \int_V d\Gamma_A \exp\left(-\beta \sum_i \frac{p_i^2}{2m}\right) \times \frac{1}{h^{N_B} N_B!} \int_V d\Gamma_B \exp\left(-\beta \sum_i \frac{p_i^2}{2m}\right) \\ &= \frac{V^N}{N_A! N_B!} \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta}\right)^{\frac{3}{2}N} \end{aligned}$$

積分する領域が $V_A, V_B \rightarrow V$ となっていることに注意しよう。ここからすぐにエントロピーは、

$$\begin{aligned} S_2 &= k_B \left(N \log V - N_A \log N_A - N_B \log N_B + (N_A + N_B) + \frac{3}{2}N + \frac{3}{2}N \log \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right) \\ &= k_B \left(N_A \log \frac{V}{N_A} + N_B \log \frac{V}{N_B} + \frac{5}{2}N + \frac{3}{2}N \log \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right) \end{aligned}$$

よって状態 1 から状態 2 への変化の過程でのエントロピー変化は、

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = S_2 - S_1 = k_B N_A \log \frac{V}{V_A} + k_B N_B \log \frac{V}{V_B}$$

これは既に計算した熱力学の結果と一致している。(R と k_B や粒子数 N と物質質量 n などの違いに注意すれば確かめられる)

状態 3 は、仕切りがあって左右の粒子が区別されているので実質的に状態 1 と同じである。分配関数は、

$$\begin{aligned} Z_3 &= \frac{1}{h^{N_A} N_A!} \int_{V_A} d\Gamma_A \exp\left(-\beta \sum_i^{N_A} \frac{p_i^2}{2m}\right) \times \frac{1}{h^{N_B} N_B!} \int_{V_B} d\Gamma_B \exp\left(-\beta \sum_i^{N_B} \frac{p_i^2}{2m}\right) \\ &= \frac{V_A^{N_A} V_B^{N_B}}{N_A! N_B!} \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta}\right)^{\frac{3}{2}N} \end{aligned}$$

故にエントロピーは、

$$S_3 = k_B N_A \left(\log \frac{V_A}{N_A} + \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \log \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right) + k_B N_B \left(\log \frac{V_B}{N_B} + \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \log \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)$$

状態 4 は、区別がつかない粒子が混ざっている。よって $N!$ 因子についてのみ状態 2 と異なっている。具体的には、 $(N_A + N_B)! = N!$ で割るのが適当になっている。すなわち分配関数は、

$$\begin{aligned} Z_4 &= \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{N_A}} \int_V d\Gamma_A \exp\left(-\beta \sum_i^{N_A} \frac{p_i^2}{2m}\right) \times \frac{1}{h^{N_B}} \int_V d\Gamma_B \exp\left(-\beta \sum_i^{N_B} \frac{p_i^2}{2m}\right) \\ &= \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta}\right)^{\frac{3}{2}N} \end{aligned}$$

積分する領域が $V_A, V_B \rightarrow V$ となっていることに注意しよう。エントロピーは、

$$S_4 = k_B N \left(\log \frac{V}{N} + \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \log \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)$$

よって状態 3 から状態 4 への変化の過程でのエントロピー変化は、

$$\Delta S_{3 \rightarrow 4} = S_4 - S_3 = k_B N_A \log \frac{V}{N} \frac{N_A}{V_A} + k_B N_B \log \frac{V}{N} \frac{N_B}{V_B}$$

これは A と B の粒子数密度が同じなら $\Delta S_{3 \rightarrow 4} = 0$ となることが確かめられる。このとき操作前後でエントロピーは変わっていない、すなわち熱力学的には混合の前後で同じ状態だとわかる。(粒子数密度が異なっていれば、不可逆な緩和が起こりエントロピーは増大する) よってこちらも既に計算した熱力学の結果と一致している。

以上の計算から、 $N!$ 因子の付け方が熱力学的に妥当であること具体例を確認出来たと言える。もちろんこの結果には明らかに $N!$ 因子が効いている。

まだ残っている話題がある。示量性を課すことで $N!$ 因子を決定する方法というものが、この場合にも使えるのかという話だ。コロイド粒子系を考えると、示量性を課することが有効そうだった。しかしあちらは混合を考えておらず、分割における妥当性のみを考えていた。そこで、今の気体の混合の場合にも適用できるかを考えてみよう。

7.1 示量性と $N!$ 因子

上で求めたエントロピーの表式に、どのような示量性があるか調べてみよう。ここからどんな示量性を課すことがこのような $N!$ 因子をつけることに対応するのか逆算できるはずである。演繹的な証明にはなっていないにしろ、示量性を課すための $N!$ 因子ということの妥当性を調べられるはずだ。

考えるのは図 2 の四つの状態である。エントロピーを列挙しておこう。

$$\begin{aligned} S_1 &= k_B N_A \left(\log \frac{V_A}{N_A} + \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \log \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right) + k_B N_B \left(\log \frac{V_B}{N_B} + \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \log \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right) \\ S_2 &= k_B \left(N_A \log \frac{V}{N_A} + N_B \log \frac{V}{N_B} + \frac{5}{2} N + \frac{3}{2} N \log \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right) \\ S_3 &= k_B N_A \left(\log \frac{V_A}{N_A} + \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \log \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right) + k_B N_B \left(\log \frac{V_B}{N_B} + \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \log \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right) \\ S_4 &= k_B N \left(\log \frac{V}{N} + \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \log \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right) \end{aligned}$$

まず示量性とは何かを確認しておこう。[7]によると、「系の大きさ、体積、質量に比例すること」である。すなわち、系が n 倍されるとそれに合わせて n 倍される変数のことを示量変数と呼ぶ。

早速今の場合について見てみよう。状態 1 と状態 3 は今同じであるからまとめて議論する。すぐわかるように、気体 A の系と気体 B の系それぞれに独立して示量性がある。今 A と B は独立した系なのだから、こうなっていることは適当だろう。逆に言えば、このような示量性を課す意図で $N!$ 因子をつけていることになる。

次に状態 2 はわかりにくいことになっている。(これは必要条件だが、) V が n 倍すると同時に N_A, N_B をともに n 倍するようなまとまりにおいて、全体系で示量性が成り立っている。この意味で示量性は気体 A と B で独立していない。だがこれはそんなに不思議ではない。体積 V の中に今の割合で N_A と N_B を入れた系をひとまとまりとして、その系全体を大きくしたときの示量性が成り立っているということになるからだ。粒子数の比を変えるような形で系を大きくしても示量性が成り立っていないのは当たり前のことだ。

最後に状態 4 を考える。これは比較的わかりやすく、 V_A と V_B や N_A と N_B などとは関係なく、足し合わせた V と N の系をひとまとまりとして示量性が成り立っている。

さてこれで示量性を課すことの複雑さがわかっていただけただろうか。だが同時に、考えたい系に対して適当な示量性を課しさえすれば、 $N!$ 因子が決定されともわかる。だから示量性を課して $N!$ 因子が決定されるという主張はこの意味では正しいのだ。粒子の混合を考えなければ示量性を課するというのは良いアイデアだが、このように非自明になってしまう場合も把握するべきだと思ってこの内容を入れた。

7.2 粒子の区別についての注意

ここで注意が必要なのは、粒子に区別がつくつかないかは本質的でなく、区別をつけるかつかないかが本質なのということだ。すなわち、原理的に区別がつく粒子の混合系であっても、あたかも区別がつかないようにまとめて操作する、ということもあり得るのだ。

たまたま各粒子の質量が同じ粒子だが、区別がつく粒子が二種類あるとする。それぞれ片方の粒子を使って、温度や圧力や粒子数密度が同じ気体を用意する。これを仕切り板を外すなどして混合した場合、上の議論に従えばエントロピーは増える。しかし区別をつける半透膜の存在を仮定しない場合、エントロピーが変化していないとみなすこともできるのだ。これはそんなに難しい話ではない。熱力学としてどこまでの操作を認めるかの違いだ。(今考えている操作の枠組みで) 熱力学的に区別がつかない二状態をあえて区別する必要もないというだけだ。

そう言われるとエントロピーはどう決めるのが良いのか不安になる。あまりに恣意的じゃないだろうか、という指摘はもっともだ。だがこれは熱力学の強みでもある。詳細によらず、操作の枠組みを決定した時点で閉じた理論として熱力学が成立しているのだ。

このように長々と注意を促してきたものの、大体的場合熱力学的にできそうな操作はできる世界を仮定して

いれば良いだろう。異種粒子の混合をあえてエントロピー変化なしと見るのはナンセンスだとも言える。なぜならば異種粒子を題材にした時点で、わざわざ違いを意識するように問いを立てているからだ。実際コロイド粒子系などの極端な例を除けば、このような区別をつくつかないだけでは単純に判断できない問題に陥ることはないだろう。だがこうして遠回りしてでも熱力学を定義と現実結びつけて再確認することには価値があると筆者は信じている。

8 結局 $N!$ 因子の由来は何なのか

色々話してきたが、これまでのところ具体例において熱力学との一致を見ただけだった。ここから結局 $N!$ 因子の由来は何と見るのが適当なのかという結論を述べたい。途中で何度か結論をほのめかしてはいたが、ここであらためてまとめたい。

まず最初に否定したように、不可弁別性に由来するというのは適当でない。そもそも $N!$ 因子は、カノニカル分布の導出における仮定 (粒子の入れ替えも別として等重率の原理を考える) から来たものと、古典力学的なものを量子力学のものと合わせるための因子として現れたものがあつた。それらの意味は異なっている。コロイド粒子系であっても量子力学に基づいてカノニカル分布を考え直せば、結局同じことになるというのは確かめた。

ただしこれはアンサンブルでの話だ。ヘルムホルツの自由エネルギーやエントロピーについてはまだ決定できていなかった。確率の規格化因子として分配関数を定義するにしても、分子分母に同じものをかける不定性があるので、確率分布が同じだとしても分配関数及び自由エネルギーが同じだとは言いきれない。実際上では正しいと思われる分配関数を $Z = \sum_i \exp(-\beta E_i)$ (添え字 i は粒子を入れ替えても同じ固有状態と考えた上での、固有状態の番号) だと仮定した上で、熱力学のそれと一致する結論が得られることを確認したのみである。アンサンブルが粒子の区別などの詳細によらないという結論は心強いが、一方で分配関数の決定という目的には一歩足りない。(グランドカノニカル分布とグランドポテンシャルの表式の決定についても同じことが言える)

分配関数を決定する理論たり得るのは、エントロピーや自由エネルギーに示量性を課するという理屈だ。熱力学を再現する目的であれば、これは指針としても十分に思われる。ただこの場合は粒子の混合や、わざと異種粒子の区別に目をつぶるといった場合に対応できるか微妙という不安がある。とはいえ、どういう操作の熱力学を考えていて、それゆえ系にどういう示量性を課すべきか、とまで考えれば実はこれにも対応できそうだという予想は立った。しかしミクロからの演繹という点においては、 N 依存性が力学的に決定されたわけではないので、人によってはやや疑問が残るところかもしれない。

こうした諸問題を解決していると思われるのが、[5] の立場である。筆者の実力不足で、原論文よりわかりやすい解説はできないと判断したので、論点だけを抽出しておくこととする。これは実際に粒子数に関する系の分割操作を定義し、そのときに必要な力学的な仕事を考えることで $N!$ 因子を決定したものである。これが用意できないのが問題だったと書いたが、実は (現実には用意できるかは別として) 何らか分割操作を設定することはできるのである。実際領域内に入る粒子数が一定を超えると急にポテンシャルが跳ね上がって粒子が入れなくなるような領域を設定すると、その膜をゆっくりと動かすことで準静的な粒子数に関する分割操作が作れる。

詳細には踏み入らないが、これにより上の話題に統一的な見解がもたらされることを強調しておこう。示量性を課すだけではわかりにくかった操作の仮定というものの、操作ハミルトニアン (例えばギブスのパラドッ

クスの説明で挙げた半透膜をポテンシャルとしたもの)により自然と取り入れられる。もちろん、コロイド粒子系についても同じ説明ができるし、今どういう見方をしているかもはっきりわかる。

他の物理量については確率分布が同じなら期待値は同じだということでスッキリとした議論にできたが、エントロピーや自由エネルギーの場合はこのようなややこしい議論になってしまう。これは、エントロピーが状態そのものではなく状態数あるいはそれらの確率分布により決定される量だからだ。それらに関係する量だとはわかるものの、その情報だけからむやみに表式を決定することはできない。実際熱力学的に定義されているエントロピーと一致するように作るには、その定義に使っている力学操作を必要としているのだ。例えばシャノンエントロピーを使って確率分布から定義してみることは可能だろうが、それが熱力学エントロピーと一致しているかどうかはまた別問題なのである。だが適当に表現された確率分布や状態数についてはシャノンエントロピーやボルツマンの原理が正しいため、よく使われるのだ。

9 まとめ

長くなってしまったが要点をまとめておく。結局話はこれに尽きるが、それはそれとして言葉や文の意味が判然としないのでその補助として上の文章があったと言うべきだろう。

まずギブスのパラドックスは熱力学的に曖昧さや恣意的な説明なしできちんと解決できる。すなわち、エントロピーの増大に対して定量的な描像を提供した。このエントロピー増大の本質は、粒子を区別して行える操作を仮定している点にあった。この意味で、区別できるかどうかは本質でなく、どのような操作を可能とする枠組みで考えているかが本質だとも言える。

ギブスのパラドックスを統計力学的に考えると、 $N!$ 因子の話に行き着く。コロイド粒子系を考えると、 $N!$ 因子は量子力学における不可弁別性に由来するという考え方が危ういことを指摘した。そしてカノニカル分布及びグランドカノニカル分布を再考してみると、本質的に区別できるかできないかは関係ないことがわかった。

次に統計力学でギブスのパラドックスを説明した。エントロピー (あるいはヘルムホルツの自由エネルギー) に示量性を課すことで $N!$ 因子を決定するという方法は、微妙になる場合があると示した。ここから見ても、やはり粒子数の分割操作を仮定し、その上で N の関数の因子を決定する [5] のやり方が統一的だと主張した。

参考文献

- [1] ときわ台学/化学熱力学/混合エントロピー, 化学ポテンシャル
<http://www.f-denshi.com/000TokiwaJPN/35chmth/120chmt.html>
- [2] 熱力学の基礎 (第二版) 清水 明 著 pp.121-132, pp.154-155, pp.183-187, pp.285-287
- [3] 統計力学 I 田崎 晴明 著 pp.100-109, pp.125-126, pp.138-141
- [4] Swendsen, R. H. (2006). Statistical mechanics of colloids and Boltzmann's definition of the entropy. American journal of physics, 74(3), 187-190.
- [5] Sasa, S. I., Hiura, K., Nakagawa, N., & Yoshida, A. (2022). Quasi-static Decomposition and the Gibbs Factorial in Small Thermodynamic Systems. Journal of Statistical Physics, 189(2), 31.
- [6] 統計力学 II 田崎 晴明 著 pp.286-293
- [7] 示量性と示強性 (wikipedia) <https://ja.wikipedia.org/wiki/示量性と示強性>