

状態和の形成

デバイとプランクの統計力学

稲葉肇

(慶應義塾大学文学部非常勤講師)

第1回KEK史料室談話会
高エネルギー加速器研究機構
2017年9月29日

自己紹介

- ・ 京大・文・科学哲学科学史専修出身. 博士（文学）
- ・ 19世紀後半～20世紀初頭の欧米における物理学史
 - ・ 熱力学・統計力学の学説史
 - ・ エネルギー論（エネルギーティク）の歴史

物理学史のおさらい

- 1896年 ボルツマン 『気体論講義』
- 1900年 プランクの量子仮説
- 1902年 ギブス 『統計力学の基礎的諸原理』
- 1905年 アインシュタインの光量子仮説
- 1907年 アインシュタインの固体の比熱の理論
- 1913年 ボーアの原子モデル
- 1925年 ボース・アインシュタイン統計 行列力学
- 1926年 フェルミ・ディラック統計 波動力学
- 1932年 フォン・ノイマン 『量子力学の数学的基礎』
- 1938年 トルマン 『統計力学の諸原理』

30年のあいだ何が？

- ・ 古典統計力学の形式的体系は1902年で完成
- ・ ミクロな量子論的対象の示す独特な統計的振舞いは1925年から26年に明らかになる
- ・ 量子統計力学の形式はどうなったのか？
→状態和の導入

ギブスの統計力学 (1902)

『統計力学の基礎的諸原理』

- ・ ハミルトン形式の運動方程式
- ・ アンサンブル概念
- ・ 古典統計力学の形式的体系の整備

【宣伝】 詳しくはInaba, The development of ensemble theory
または Inaba, Reading Elementary Principles をどうぞ

ギブスの統計力学 (1902)

ギブスのカノニカル・アンサンブル

The distribution represented by

$$\eta = \log P = \frac{\psi - \epsilon}{\Theta}, \quad (90)$$

or

$$P = e^{\frac{\psi - \epsilon}{\Theta}}, \quad (91)$$

(89), which determines also the value of ψ for any given Θ , viz.,

$$e^{-\frac{\psi}{\Theta}} = \int_{\text{phases}} \dots \int e^{-\frac{\epsilon}{\Theta}} dp_1 \dots dq_n. \quad (92)$$

ギブスの統計力学 (1902)

and

$$\frac{\psi - \bar{\epsilon}}{\Theta} = \bar{\eta}, \quad (111)$$

$$d\psi = \bar{\eta} d\Theta - \bar{A}_1 da_1 - \bar{A}_2 da_2 - \text{etc.} \quad (112)$$

Moreover, since (111) gives

$$d\psi - d\bar{\epsilon} = \Theta d\bar{\eta} + \bar{\eta} d\Theta, \quad (113)$$

we have also

$$d\bar{\epsilon} = -\Theta d\bar{\eta} - \bar{A}_1 da_1 - \bar{A}_2 da_2 - \text{etc.} \quad (114)$$

デバイ



(Wikimedia Commons より)

Peter Debye (1884—1966)

- ・ オランダ出身の物理学者
- ・ 固体の比熱の理論 (1912)
- ・ X線結晶解析法 (1916)
- ・ 強電解質の理論 (1923)
- ・ etc...

デバイの統計力学 (1910)

「金属中の電子の理論について」

- ・ ギブスの理論の一般性
- ・ 自由エネルギーの有用性

デバイの統計力学 (1910)

われわれは以下では後者 [ギブス] の考察方法を優先する. というのもそれは [……] もともとのボルツマンの考察方法に対して, その結果が普遍的である, つまり一般的な統計的性質にのみ依存しており, 構成要素の特殊な物理的性質には依存しないという利点を持っているからだ.

デバイの統計力学 (1910)

最後に次のことを思い出そう。エントロピー，圧力，そしてエネルギーは，体積と温度の関数である自由エネルギーから次の式により得られるのである。

Formeln:

$$(25) \quad S = - \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial T}, \quad p = - \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial V}, \quad \bar{U} = \mathfrak{F} - T \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial T}.$$

Es ist klar, daß wir die am Schlusse des vorigen Paragraphen

われわれが前節の終わりで実行した計算が，この命題を出発点とすることはるかに簡単になるであろうことは明らかである。

デバイの状態和 (1913)

「状態方程式と量子仮説」

- ・ 状態和 Zustandssumme の導入
→ 自由エネルギーの計算
- ・ プランクの黒体放射の法則
固体の状態方程式

デバ이의状態和 (1913)

Zur Berechnung der Funktion F gibt die statistische Mechanik eine sehr einfache Vorschrift. Kennt man nämlich die Energie ε eines Systems als Funktion der Koordinaten q und der zugehörigen Impulse p , dann hat man nur das Zustandsintegral

$$(6) \quad Z = \int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} dq \dots dp \dots$$

zu berechnen, erstreckt über alle möglichen Werte der q und p , wobei k die Boltzmannsche Konstante ($k = 1,35 \cdot 10^{-16}$ erg) ist. Aus Z folgt dann die freie Energie F sofort nach der Formel

$$(7) \quad F = -kT \log Z.$$

デバ이의状態和 (1913)

bekommt man an Stelle des Zustandsintegrals (6) die „Zustandssumme“

$$(14) \quad Z = \sum_{n=0}^{n=\infty} e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}} = \sum_{n=0}^{n=\infty} e^{-n \frac{h\nu}{kT}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}}.$$

Die Bestimmungsgleichung (7) für F dagegen bleibt nach wie vor erhalten, so daß auch jetzt

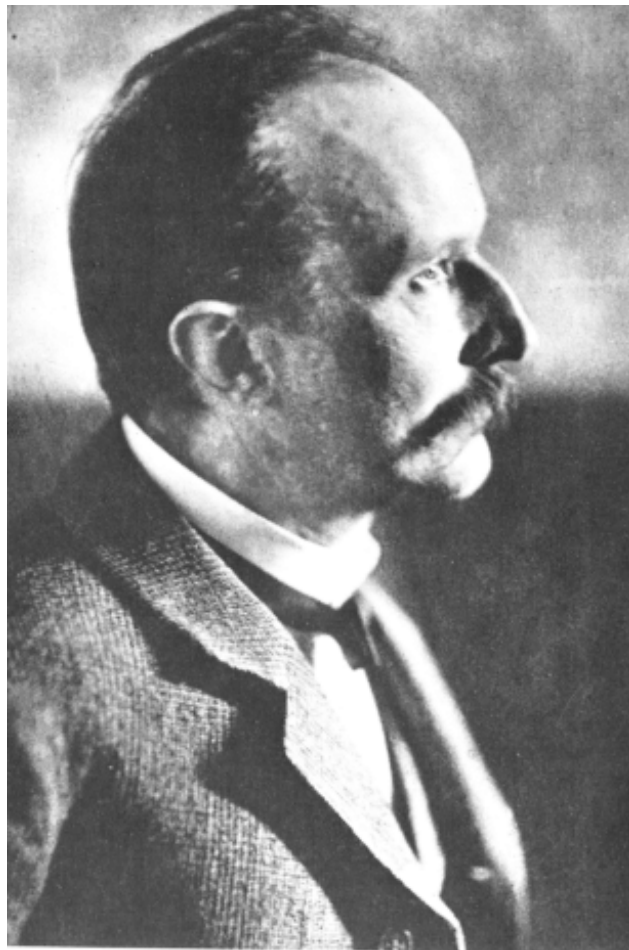
$$(15) \quad F = -kT \log Z$$

gesetzt werden kann.

デバイの状態和 (1913)

つまり、どんな統計的理論の主要な問題も、考えている対象の熱力学的な意味での状態方程式を確立することに関係づけられる。[……] 物体の力学的描像が知られれば、自由エネルギーの表式を確立し、それにより熱力学的に立てることのできるすべての問題を解決するためには、状態積分を計算すれば十分であろう。

プランク



(Wikimedia Commons より)

Max Planck (1858–1947)

- ・ ドイツの物理学者
- ・ エネルギー量子 (1900)
- ・ 相対性理論 (の命名)
- ・ 量子理想気体の理論 (1910～)

プランクの状態和

『熱輻射論講義』

- ・ 黒体放射の問題に関する当時のバイブル
- ・ 初版1906年，第二版1913年，第三版1919年
第四版1921年，第五版1923年
- ✓ 邦訳（『熱輻射論』西尾成子訳）は初版の訳

プランクの状態和

『熱輻射論講義』

1. 定義, 基本的事実
2. 電磁気学的帰結
3. エントロピーと確率
4. 量子仮説による放射則の導出

gleicher Wahrscheinlichkeit dar; denn sonst wären die Komplexionen nicht alle gleich wahrscheinlich.

Aber nicht nur die Größe, sondern auch die Form und die Lage der Elementargebiete muß eine ganz bestimmte sein. Denn da die Verteilungsdichte w im allgemeinen von Elementargebiet zu Elementargebiet merklich variieren wird, so würde auch eine Abänderung der Form eines Elementargebietes, bei unveränderter Größe, im allgemeinen zu einer Änderung des Wertes von w und dadurch von S führen. Nur in speziellen Fällen, nämlich wenn die Verteilungsdichten w sehr klein sind, kann, wie wir sehen werden, die absolute Größe der Elementargebiete insofern physikalisch belanglos werden, als sie sich für die Entropie nur in einer additiven Konstanten geltend macht. Das tritt z. B. ein bei hohen Temperaturen, großen Volumina, langsamen Schwingungen (idealer Gaszustand, § 132, RAYLEIGH'sches Strahlungsgesetz, § 159). Für solche Grenzfälle kann man daher, wie es die statistische Mechanik bisher stets tat, ohne merklichen Fehler G im makroskopischen Sinne unendlich klein annehmen. Aber sobald die Verteilungsdichten w merkliche Werte besitzen, reicht die klassische statistische Mechanik nicht mehr aus.

§ 126. Wenn es sich nun um die Feststellung der Größe G der Elementargebiete gleicher Wahrscheinlichkeit handelt, so bieten hierfür die Sätze der klassischen statistischen Mechanik, die ja in gewissen Grenzfällen zu richtigen Resultaten führen, einen bestimmten Fingerzeig.

Bedeutet $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \dots$ die „allgemeinen Koordinaten“, $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots$ die dazugehörigen „Impulskoordinaten“ oder „Momente“, welche den mikroskopischen Zustand eines einzelnen Moleküls bestimmen, so enthält der Zustandsraum (§ 124) ebensoviel Dimensionen als es Koordinaten φ und Momente ψ für jedes Molekül gibt. Das Elementargebiet der Wahrscheinlichkeit ist nun nach der klassischen statistischen Mechanik identisch mit dem (makroskopisch) unendlich kleinen Element des Zustandsraumes:¹

$$(174) \quad d\varphi_1 \cdot d\varphi_2 \cdot d\varphi_3 \dots d\psi_1 \cdot d\psi_2 \cdot d\psi_3 \dots$$

¹ Vgl. z. B. L. BOLZMANN, Gastheorie II, p. 62 ff., 1898, oder I. W. GIBBS, Elementary Principles in Statistical Mechanics, Chapter I, 1902.

Nach der Quantenhypothese dagegen besitzt jedes Elementargebiet der Wahrscheinlichkeit eine bestimmte endliche Größe:

$$G = \int d\varphi_1 \cdot d\varphi_2 \cdot d\varphi_3 \dots d\psi_1 \cdot d\psi_2 \cdot d\psi_3 \dots, \quad (175)$$

deren Wert für alle verschiedenen Elementargebiete der nämliche ist, im übrigen aber von der Art des betrachteten Molekülsystems abhängt. Die Form und Lage der einzelnen Elementargebiete sind durch die Grenzen des Integrals bestimmt und müssen in jedem einzelnen Fall besonders festgestellt werden.

Zweites Kapitel. Ideales einatomiges Gas.

§ 127. Im vorigen Kapitel wurde die Berechtigung und die Notwendigkeit der Einführung von Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen in die mechanische und in die elektrodynamische Theorie der Wärme nachgewiesen, und aus dem allgemeinen Zusammenhang der Entropie S mit der Wahrscheinlichkeit W , welcher in der Gleichung (164) ausgedrückt ist, eine Methode abgeleitet, um die Entropie eines physikalischen Systems in einem gegebenen Zustand zu berechnen. Bevor nun diese Methode zur Bestimmung der Entropie der strahlenden Wärme angewendet wird, soll sie in diesem Kapitel dazu benutzt werden, um die Entropie eines idealen einatomigen Gases in einem beliebig gegebenen Zustand zu berechnen. Das Wesentliche dieser Berechnung findet sich zwar schon in den Untersuchungen von L. BOLZMANN¹ über die mechanische Theorie der Wärme; indessen wird es sich doch empfehlen, hier auf jenen ganz einfachen Fall besonders einzugehen, einmal um die Berechnungsweise und die physikalische Bedeutung der mechanischen Entropie mit derjenigen der Strahlungsentropie bequemer vergleichen zu können, dann aber hauptsächlich deshalb, um die Unterschiede gegen die BOLZMANN'sche Behandlung, also namentlich die Bedeutung der universellen Konstanten k und der endlichen Elementargebiete G klar hervortreten zu lassen; und dazu genügt die Behandlung eines speziellen Falles.

¹ L. BOLZMANN, Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. zu Wien (II) 76, p. 373, 1877. Vgl. auch Gastheorie I, p. 38, 1896.

gebiet einen ganz bestimmten Wert, den wir mit H bezeichnen wollen. Also:

$$(198) \quad H = \iiint d\varphi_1 \cdot d\varphi_2 \dots d\psi_1 \cdot d\psi_2 \dots$$

Für die natürliche Bedeutung der Konstante H spricht auch der Umstand, daß ihr Zahlenwert gar nicht von den Einheiten für die Koordinaten φ abhängt, sondern nur von denen für Energie und Zeit. Denn da das Produkt einer Koordinate mit ihrer Impulskoordinate die Dimension Energie mal Zeit besitzt, so ist H von der Dimension:

$$(199) \quad (\text{Energie} \times \text{Zeit})^{\frac{1}{f}}.$$

Freilich ist mit der Aufstellung der Gleichung (198) noch lange nicht die Festlegung der Elementargebiete vollzogen; denn hierbei spielt nicht nur die Größe, sondern auch die Lage und die Form derselben eine wesentliche Rolle. Darüber können wir an dieser Stelle, für beliebig viele Freiheitsgrade f , noch keine allgemeine Entscheidung treffen. Einfach wird die Sachlage nur für einen einzigen Freiheitsgrad, auf den wir uns daher später meistens beschränken werden.

Denken wir uns jetzt die Grenzen des Integrals (198) durch irgend welche Vorschriften festgelegt, so handelt es sich noch um die für die Berechnung der Zustandssumme (§ 127) notwendige mittlere Energie $\bar{\epsilon}$ der in dem Elementargebiet gelegenen Moleküle, die natürlich nach (177) nur von den Eigenschaften des Elementargebiets und nicht etwa von den Verteilungszahlen N_n und w_n abhängt. Dies ist nun der Punkt, in welchem die verschiedenen Theorien: die klassische Theorie und die verschiedenen Fassungen der Quantentheorie, auseinandergehen. Nach der klassischen Theorie ist die Ausdehnung eines Elementargebiets, also die Konstante H , so klein, daß man ohne merklichen Fehler den Mittelwert $\bar{\epsilon}$ ersetzen kann durch den Wert von ϵ in irgend einem Punkte des betreffenden Elementargebiets. Nach der Quantentheorie dagegen ist die Konstante H endlich und meßbar. In der ersten Fassung der Quantentheorie besitzen sämtliche in einem bestimmten Elementargebiet befindlichen Moleküle die nämliche Energie, die einem bestimmten Punkt im Innern oder an der Grenze des Elementargebiets entspricht (vgl. § 126). Nach der zweiten Fassung der Quantentheorie

erfüllen die in einem Elementargebiet befindlichen Moleküle das betreffende Gebiet im GIBSSschen Phasenraum mit gleichmäßiger Dichte, die aber von Elementargebiet zu Elementargebiet wechselt. Dann ist also, bei Integration über das Elementargebiet n :

$$\bar{\epsilon}_n = \frac{1}{H} \iiint \epsilon \cdot d\varphi_1 d\varphi_2 \dots d\psi_1 d\psi_2 \dots \quad (200)$$

Durch die Werte der $\bar{\epsilon}_n$ sind in jeder Theorie die charakteristischen thermodynamischen Funktionen (189) und (190) vollkommen bestimmt und damit das Problem gelöst.

Zweites Kapitel. Ideales einatomiges Gas.

§ 132. Als erste Anwendung der gewonnenen Sätze behandeln wir den Fall eines einatomigen Gases im idealen Zustand, indem wir die Zustandsgleichung und andere thermische Eigenschaften bestimmen. Als Definition des idealen Zustandes dient uns außer der Voraussetzung, daß keine potentielle Energie der Atome in Betracht kommt, die Bedingung, daß der ganze für den Zustand eines Atoms in Betracht kommende Phasenraum, also das Integral (195), erstreckt über das Volumen des Gases und über die mittlere Atomenergie, groß ist gegen die Größenausdehnung H eines Elementargebiets. Über die physikalische Bedeutung dieser Definition vgl. unten § 134.

Bei der gemachten Annahme kann man jedes Elementargebiet als unendlich klein behandeln, seine Form spielt dann gar keine Rolle mehr, die mittlere Energie $\bar{\epsilon}_n$ fällt zusammen mit der Energie ϵ in irgend einem Punkt des betreffenden Elementargebiets, und die Zustandssumme in (190) geht über in ein Zustandsintegral, oder, mit Rücksicht auf (198), da das dortige sechsfache Integral in ein sechsfaches Differential zusammenschrumpft:

$$\sum e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}} = \iiint \frac{d\varphi_1 d\varphi_2 d\varphi_3 d\psi_1 d\psi_2 d\psi_3}{H} \cdot e^{-\frac{\epsilon}{kT}}, \quad (201)$$

zu integrieren über den ganzen Phasenraum eines Atoms, also über das ganze Volumen des Gases und über alle Werte der Geschwindigkeiten, von $-\infty$ bis $+\infty$. Nennen wir N die Anzahl, m die Masse der (gleichartigen) Atome, V das Volumen

eines Moleküls in den verschiedenen Elementargebieten des Zustandsraumes, gegebene Funktionen der Ordnungszahlen 0, 1, 2, ... Wir wollen die Bezeichnungen so gewählt denken, daß

$$(178) \quad \bar{\epsilon}_0 < \bar{\epsilon}_1 < \bar{\epsilon}_2 < \dots$$

Wenn an der Grenze zweier benachbarter Elementargebiete $n-1$ und n eine ganz bestimmte Energie ϵ_n besteht, so ist mithin:

$$(179) \quad \epsilon_0 \leq \bar{\epsilon}_0 \leq \epsilon_1 \leq \dots \leq \bar{\epsilon}_{n-1} \leq \epsilon_n \leq \bar{\epsilon}_n \leq \epsilon_{n+1} \leq \dots$$

Bei dieser Festsetzung bleibt die Frage nach dem genauen Wert der Energie eines Moleküls, das in einem bestimmten Elementargebiet liegt, noch ganz offen. Es könnte z. B. sein, daß die in einem bestimmten Elementargebiet n liegenden Moleküle sämtlich eine ganz bestimmte Energie besitzen (erste Fassung der Quantentheorie). Diese darf dann natürlich nicht kleiner sein als ϵ_n und nicht größer als ϵ_{n+1} . Es könnte auch sein, daß die in einem bestimmten Elementargebiet des Zustandsraumes liegenden Moleküle das Gebiet vollkommen gleichmäßig ausfüllen (zweite Fassung der Quantentheorie.) Doch wollen wir hier darüber keine allgemeine Entscheidung treffen.

§ 127. Wenn die Gesamtenergie E des Molekülsystems vorgeschrieben ist, so folgt aus (177) für eine Variation des Zustandes die Bedingungsgleichung:

$$(180) \quad \delta E = 0 = \sum \bar{\epsilon}_n \delta w_n,$$

welche zusammen mit (174) und (175) für das thermodynamische Gleichgewicht liefert:

$$\log w_n + \beta \bar{\epsilon}_n = \text{const.}$$

oder:

$$(181) \quad w_n = \alpha \cdot e^{-\beta \bar{\epsilon}_n},$$

wo die Konstanten α und β nach (167) und (177) bestimmt sind durch die Gleichungen:

$$(182) \quad \sum \bar{\epsilon}_n e^{-\beta \bar{\epsilon}_n} = \bar{\epsilon} \sum e^{-\beta \bar{\epsilon}_n}$$

und

$$(183) \quad \alpha \sum e^{-\beta \bar{\epsilon}_n} = 1.$$

Für die Entropie des Systems ergibt sich dann aus (173), mit Rücksicht auf (181), (167), (183) und (177):

$$S = -k N \cdot \sum w_n (\log \alpha - \beta \bar{\epsilon}_n)$$

oder:

Die Temperatur T des Molekülsystems endlich ist bestimmt durch:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \frac{dS}{dE} = \frac{dS}{d\beta} \cdot \frac{d\beta}{dE} \\ &= - \frac{kN}{\sum e^{-\beta \bar{\epsilon}_n}} \cdot \sum \bar{\epsilon}_n \cdot e^{-\beta \bar{\epsilon}_n} \cdot \frac{d\beta}{dE} + k \left(\frac{d\beta}{dE} E + \beta \right), \end{aligned}$$

also nach (182):

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= k\beta, \quad \text{oder:} \\ \beta &= \frac{1}{kT}. \end{aligned} \quad (185)$$

Wenn statt der Energie E die Temperatur T des Molekülsystems gegeben ist, so hat man nach (167) und (181)

$$w_n = \frac{N_n}{N} = \frac{e^{-\frac{\bar{\epsilon}_n}{kT}}}{\sum e^{-\frac{\bar{\epsilon}_n}{kT}}} \quad (186)$$

ferner nach (177):

$$E = N\bar{\epsilon} = \frac{\sum \bar{\epsilon}_n \cdot e^{-\frac{\bar{\epsilon}_n}{kT}}}{\sum e^{-\frac{\bar{\epsilon}_n}{kT}}}, \quad (187)$$

und nach (184):

$$S = \frac{E}{T} + kN \log \sum e^{-\frac{\bar{\epsilon}_n}{kT}}. \quad (188)$$

Beide Größen E und S lassen sich bequem zurückführen auf die freie Energie

$$E - TS = F = -kNT \log \sum e^{-\frac{\bar{\epsilon}_n}{kT}} \quad (189)$$

oder auch auf die charakteristische thermodynamische Funktion:

$$S - \frac{E}{T} = \Psi = Nk \log \sum e^{-\frac{\bar{\epsilon}_n}{kT}} = -\frac{F}{T}. \quad (190)$$

Denn es ist,¹ wie auch leicht hinterher zu verifizieren:

$$E = F - T \frac{\partial F}{\partial T} = T^2 \frac{\partial \Psi}{\partial T} \quad (191)$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = \Psi + T \frac{\partial \Psi}{\partial T}. \quad (192)$$

Durch diese Beziehungen erscheint das ganze thermodynamische Verhalten des Molekülsystems zurückgeführt auf die Berechnung der einen Summe $\sum$ in (189) und (190), welche daher oft auch als „Zustandssumme“ bezeichnet wird.

¹ Vgl. z. B. M. PLANCK, Vorlesungen über Thermodynamik, § 152a.

Beide Größen E und S lassen sich bequem zurückführen auf die freie Energie

$$E - TS = F = -kNT \log \sum e^{-\frac{\bar{\epsilon}_n}{kT}} \quad (189)$$

oder auch auf die charakteristische thermodynamische Funktion:

$$S - \frac{E}{T} = \Psi = Nk \log \sum e^{-\frac{\bar{\epsilon}_n}{kT}} = -\frac{F}{T}. \quad (190)$$

Denn es ist,¹ wie auch leicht hinterher zu verifizieren:

$$E = F - T \frac{\partial F}{\partial T} = T^2 \frac{\partial \Psi}{\partial T} \quad (191)$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = \Psi + T \frac{\partial \Psi}{\partial T}. \quad (192)$$

これらの関係によって，分子系の熱力学的な振舞いはすべて，(189)と(190)のある和の計算に還元される．それゆえそれは，しばしば「状態和」とも呼ばれる．

プランクの状態和 (1921)

絶対エントロピーの決定

- ・ 空洞輻射
- ・ 理想気体
- ・ 固体

いくつかの観察

状態和の導入は何を意味するか？

- ・ 統計力学的計算の「実践」の変化
- ・ 古典統計力学と量子統計力学の共通性と差異
- ・ 計算手続きと系に関する特殊な仮説の分離

主要参考文献

Debye, P., “Zur Theorie der Elektronen in Metallen,” *Annalen der Physik* 33 (1910): 441-489.

Debye, P., “Zustandsgleichung und Quantenhypothese,” in *Vorträge über die Theorie der kinetischen Theorie der Materie und der Elektrizität*, ed. D. Hilbert, Leipzig: B. G. Teubner, 1914.

Gibbs, J. W., *Elementary Principles in Statistical Mechanics*, New Haven: Yale UP, 1902.

Planck, M., *Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung*, 2. Aufl., Leipzig: Barth, 1913.

Planck, M., *Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung*, 4. Aufl., Leipzig: Barth, 1921.

Inaba, H., “The Development of Ensemble Theory,” *The European Physical Journal H* 40 (2015): 489-526.

Inaba, H., “Reading *Elementary Principles*,” *Annalen der Physik* 527 (2015): A102-A104.