■統計力学

統計力学とは

統計力学は, ミクロな要素が多数集まっている系に対して, ミクロな物理法則からマクロな物理法則を導き出すことをコンセプトとした分野です.
系を十分時間孤立させると, 体積 V や圧力 P などのマクロな物理量が時間変化しない非常に典型的な状態に遷移します. このような状態を特に**平衡状態**といいます.
平衡状態については, 熱力学と整合するように作られた平衡統計力学という体系が知られています. また, 非平衡状態についての統計力学も盛んに研究されています.

カノニカル分布

身の回りのものは, 非常に多数の分子からなります. 例えば, 水 $18\,\mathrm{g}$ の中には水分子が 6.0×10^{23} 個ほど含まれています. このように粒子数が非常に大きいとき, 各粒子について運動方程式を解くのは不可能です. そこで, 粒子数が膨大であることを逆手に取ると, 確率の概念がうまく効いてきます.
系が熱浴と接触していて, 温度 T が一定のとき, 系がある微視的状態 i を取る確率は, 微視的状態 i でのエネルギー E_i, ボルツマン定数 k_B を用いて,

$$p_i = \frac{1}{Z}\exp\left(-\frac{E_i}{k_\mathrm{B}T}\right)$$

となります. Z は**分配関数**という名前の付いた規格化定数です. 式から, エネルギーが高い状態ほど実現確率が小さい, つまり実現しにくいとわかります.

高分子への応用

統計物理は様々な分野で大活躍します．その一例として, 生物でもよく見られる高分子が挙げられます．
高分子をそのまま扱うのは非常に難しいので, 右の図のような棒でつながったビーズを考え, モノマー同士は相互作用しないとするモデルを考えます. このような理想的な鎖を**理想鎖**といいます. 以下重合度を N とします.
微小な外力 f をかけたとき, 両端間距離を R とすると $f = \frac{3k_\mathrm{B}T}{Na^2}R$ というフックの法則が従います. しかしながら, 金属製のバネとは異なり, この弾性の原因はエントロピーの減少を妨げる効果です.

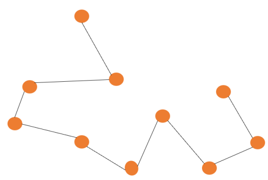

Figure 4. 高分子を簡略化したモデル

また, 平均二乗末端間距離 (広がりの平均) は $\langle R^2 \rangle_0 \propto N$ と計算できて, ここから高分子鎖の広がりがおよそ重合度の平方根に比例するとわかります．このモデルでは高分子が自分自身と交わることを許していますが, 自分自身と交われないとする**排除体積鎖**というモデルも考えることもできます. このとき, 直観的にもわかるように, 排除体積鎖は理想鎖よりも広い範囲に広がり,

$$\sqrt{\langle R^2 \rangle} \propto N^{0.588} \tag{1}$$

と計算機のシミュレーションで確認されています.