

ソフトマター物理学

統計力学における場の理論

畝山多加志

1 ソフトマターと場

前回の講義においてソフトマターを扱う上で部分分配関数と有効自由エネルギーが重要となることを述べた。ソフトマターを記述するためには様々な拘束条件のもとで部分分配関数と有効自由エネルギーを求めることになるのだが、拘束条件として場を用いると都合がよいことが多い。例えば、多数のコロイド粒子からなる系を記述する際に、個々の粒子位置すべてを用いる代わりに粒子濃度場を用いると比較的大きなスケールでの挙動をうまく取り扱うことができる。電解質等を扱う上でも濃度場の記述が有用である。

1.1 場に対する拘束

統計力学において濃度のような場を拘束することを考える。前回用いた手法を適用するのであれば、 δ 関数を使って拘束条件を与えるということになる。しかし、場の量を拘束するというのは粒子の位置や高分子の末端間ベクトルを拘束するのとは違う。そもそも場は無限大の自由度を持っているため、有限の粒子位置や追加自由度では記述することができないのである。従って、場の量を扱う場合には何らかの近似を行うことになる¹。まず、何とか粒子の位置と追加自由度で場の量を表現できないものか、濃度場を例にとって考えてみる。濃度場はある場所に粒子がどれだけいるかを表す量であるから、ある領域 v_α に粒子がどれだけ入っているかを求めて領域の体積で規格化してやればこの領域の濃度 $\hat{\rho}_\alpha$ となるであろう。

$$\hat{\rho}_\alpha = \frac{(\text{number of particles in } v_\alpha)}{(\text{volume of } v_\alpha)} = \frac{\int_{v_\alpha} d\mathbf{r} \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)}{\int_{v_\alpha} d\mathbf{r}} \quad (1)$$

積分は領域 v_α について行うものとする。分子の積分は \mathbf{r}_i が領域内に入っていれば 1、そうでなければ 0 となる。この式をよく見ると、 $\hat{\rho}_\alpha$ は次式で定義される量 $\hat{\rho}(\mathbf{r})$ の領域 v_α での空間平均と解釈することができる。

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (2)$$

そこで、この $\hat{\rho}(\mathbf{r})$ を粒子の形成する濃度場だとみなすことにする。(図 1 参照。) この濃度場は δ 関数の和で書かれているので、直感的には粒子の存在する位置で無限大に立ち上がり、それ以外ではゼロになっている。まともな関数ではないが²、濃度の意味をよく考えれば物理的には悪くなさそうである。

¹ どのような近似が必要か、そもそも濃度場のような場をどのように取り扱うべきかは未だに完全には解決していない。本講義では随所で物理的・直感的に近似をかけて雑に扱っているが、実は最先端のソフトマターの研究でも似たようなものだったりする。ソフトマターではうまく動いている限りは数学的厳密さはあまり気にしないことが多い。

² そもそも δ 関数は通常の意味での関数ではない。 δ 関数は超関数と呼ばれるクラスに属しており、通常関数のクラスには入らない。この濃度も超関数の和で表現されているので超関数である。

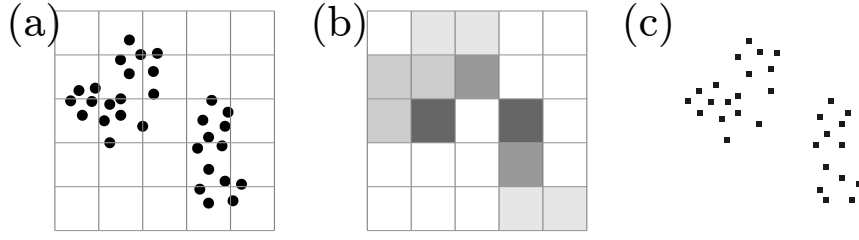


図 1: 濃度場 $\hat{\rho}(\mathbf{r})$ のイメージ。(a) 多数の粒子からなる系を適当な領域に分割する。(b) 領域中 v_α での粒子数を使って濃度 $\hat{\rho}_\alpha$ を計算できる。(c) 領域を小さくしていくと $\hat{\rho}(\mathbf{r})$ になる。

与えられた濃度に対する部分分配関数を計算するためには、濃度場 $\hat{\rho}(\mathbf{r})$ が与えられた濃度場 $\rho(\mathbf{r})$ になるように拘束をかける必要がある。拘束条件は

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) \quad (3)$$

と書けるが、これはすべての位置 \mathbf{r} に対して成立する必要がある。このような拘束条件を単一の δ 関数で表現するのは無理である。そこで、先ほどと同様、一旦ある領域 v_α について考えることにする。この領域の濃度を ρ_α に拘束するのであれば、条件

$$\hat{\rho}_\alpha = \rho_\alpha \quad (4)$$

およびそれに対応する δ 関数

$$\delta(\hat{\rho}_\alpha - \rho_\alpha) \quad (5)$$

を用いればよい。さて、いま考えている空間全体を Ω 個の領域に分けるとする。このとき、 α 番目の領域について上記の δ 関数を用いて濃度を拘束すると、系全体では

$$\prod_{\alpha=1}^{\Omega} \delta(\hat{\rho}_\alpha - \rho_\alpha) \quad (6)$$

のように δ 関数の積として拘束を表現できる。ここで、先ほどの議論と同様に考えると、個々の領域についての平均値を拘束するのではなく各点についての値を拘束するには「すべての点における δ 関数の積」のようなものを考えればよいことになる。そこで、形式的ではあるが δ 関数を拡張して

$$\delta[\hat{\rho}(\cdot) - \rho(\cdot)] = \prod_{\mathbf{r}} \delta(\hat{\rho}(\mathbf{r}) - \rho(\mathbf{r})) \quad (7)$$

とする。これは δ 汎関数と呼ばれる。左辺の $\hat{\rho}, \rho$ の引数が (\cdot) となっているのは、すべての点において、という意味と思えばよい³。

1.2 有効自由エネルギー汎関数

前節で定式化した拘束条件を用いて、場が拘束されたもとの部分分配関数および有効自由エネルギーがどうなるか考える。前節で導入した拘束は関数 $\rho(\mathbf{r})$ を用いた形で表現されているので、当然のことながら部分分配関数もすべての点 \mathbf{r} について濃度の値 $\rho(\mathbf{r})$ を拘束した部分分配関数となる。先ほどと同様にこれを $\rho(\cdot)$ という表記で表現することになると部分分配関数は

$$\mathcal{Z}[\rho(\cdot)] = \int d\{\mathbf{r}_i\} d\{\mathbf{a}_i\} \delta[\hat{\rho}(\cdot) - \rho(\cdot)] \exp \left[-\frac{U(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{a}_i\})}{k_B T} \right] \quad (8)$$

³こんなものがまともに定義できるのか疑問に思うかもしれないが、とりあえず使えればよいということで認めておく。しかし、うるさいことを言うと普通の関数である $\rho(\mathbf{r})$ と超関数であって普通の関数でない $\hat{\rho}(\mathbf{r})$ を同一視するのは本来は色々と問題がある。

のように表現できる。この部分分配関数に対応する有効自由エネルギーも同様にすべての点についての濃度を拘束した際の量であるから、

$$\mathcal{F}[\rho(\cdot)] = -k_B T \ln \mathcal{Z}[\rho(\cdot)] \quad (9)$$

と書ける。

このようにして得られた有効自由エネルギー $\mathcal{F}[\rho(\cdot)]$ の性質について考える。前回考えた $\{\hat{Q}_j\}$ を拘束する場合には、有効自由エネルギーが $\{Q_j\}$ の関数になっていた。従って有効自由エネルギーは何らかの値 $\{Q_j\}$ を別の値に変換する関数とみなせる (実数の組から実数への写像)。一方、いまの場合はすべての点の濃度、つまり全体の濃度場が与えられてはじめて有効自由エネルギーの形が決まることになる。これは何らかの関数 $\rho(r)$ を何か別の値に変換するものであり、汎関数と呼ばれる (関数から実数への写像)⁴。そのため、場を拘束した際の有効自由エネルギーは有効自由エネルギー汎関数、あるいは単純に自由エネルギー汎関数と呼ばれることがある。

有効自由エネルギー汎関数を使うことで、例えば以下のような問いに対して答えを与えることができるようになる。多数の粒子が溶媒中に溶けているとき、空間中のある特定の領域に粒子が集中しているときと空間的に均一に粒子が分布している場合では、どちらが安定か？ 液晶分子はすべて同じ方向を向いたほうが安定か、それともばらばらの方向を向いているほうが安定か？ 電離した電解質が溶けた水溶液中で、帯電した粒子付近にイオンはどのように分布しているか？ これらはどれもソフトマターを考える上でよく遭遇する問題であり、有効自由エネルギー汎関数を用いればある程度統一的に解釈することができるようになる。

2 汎関数

2.1 汎関数積分と汎関数微分

有効自由エネルギー汎関数を使ってソフトマターの物性を考えるためには、汎関数を取り扱うためのルールを知っておく必要がある。そこで、ここでは汎関数を取り扱うための規則を示す。ただし、数学的に正確な定義や導出は行わず、物理的・直感的に取扱うことにする⁵。

まず、部分分配関数を拘束した自由度について積分すると分配関数が得られたことから、汎関数版の積分が必要となる。これは直感的には「考えられうるすべての関数についての和」に相当する。 δ 汎関数を考えたときと同様に空間を Ω 個の領域に区切り、各領域での関数の値について積分することになるはずだから、

$$\int \left[\prod_{\alpha=1}^{\Omega} d\rho_{\alpha} \right] \dots \quad (10)$$

とすればよい。すべての点についての関数の値で積分することを形式的に

$$\int \mathcal{D}\rho \dots = \int \left[\prod_r d\rho(r) \right] \dots \quad (11)$$

と表現することにする。 $\int \mathcal{D}\rho$ が先ほど述べた考えられうるすべての関数についての和を表現する部分であり、これを汎関数積分と呼ぶ。(図 2 参照。) 分配関数と部分分配関数の関係は汎関数積分を使えば

$$\mathcal{Z} = \int \mathcal{D}\rho \mathcal{Z}[\rho(\cdot)] \quad (12)$$

のように表現できる。

有効自由エネルギーから状態の安定性を議論するのに微分を使ったように、有効自由エネルギー汎関数から安定性を議論するには汎関数版の微分が必要となる。これもやはり空間

⁴汎関数は英語では functional と言う。

⁵数学的に真面目に扱うとかなり大変になる。離散化した領域を考え、それを無限に小さくするという考え方で物理的には十分であるので、そのように進める。

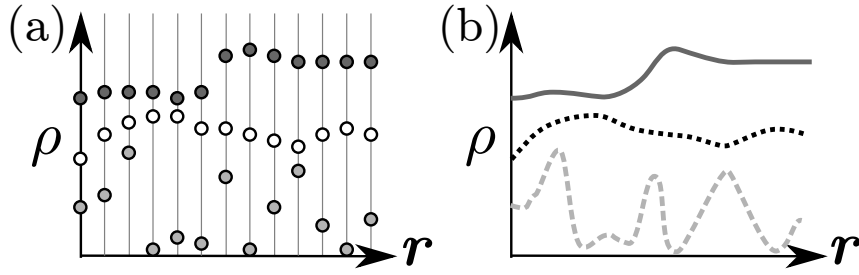


図 2: 汎関数積分のイメージ。(a) 空間を適当な大きさの領域に区切り、各領域での関数 $\rho(r)$ の値 ρ_α を決める。色が違う点は違う関数 $\rho(r)$ から取った値に相当する。これらの値に対して多重積分する。(b) 領域を小さくしていくと、やがて全部の点での関数の値、つまり関数そのものに対する汎関数積分となる。

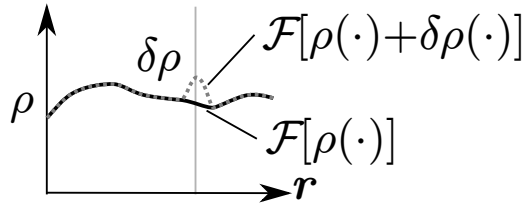


図 3: 汎関数微分のイメージ。ある点 r の濃度を $\rho(r)$ から $\rho(r) + \delta\rho(r)$ に変えたとき、汎関数 $\mathcal{F}[\rho(\cdot)]$ がどれだけ変わるかを考える。このときの変化の程度を表す量として汎関数微分 $\delta\mathcal{F}[\rho(\cdot)]/\delta\rho(r)$ を導入する。

を Ω 個の領域に区切って、「各領域での値についての微分」として考えるのがよいであろう。 α 番目の領域について、微分は $\partial\mathcal{F}(\{\rho_\alpha\})/\partial\rho_\alpha$ のような偏微分として表現できる。連続的に考えたとき、ある点 r における微分を形式的に $\delta\mathcal{F}[\rho(\cdot)]/\delta\rho(r)$ と表現することにする。 $\delta/\delta\rho(r)$ が点 r における関数についての微分を表す。これを汎関数微分と呼ぶ。

ところで、汎関数は空間についての積分で表現されることが多い。例えば有効自由エネルギー汎関数が

$$\mathcal{F}[\rho(\cdot)] = \int dr f(\rho(r)) \quad (13)$$

のような形で表現されることがある。このとき汎関数微分がどのようなになるか考えてみる。直感的にはある位置 r の関数の値を少し変えて微小変化がどうなるかを考えれば良い。 $\rho(r)$ を $\rho(r) + \delta\rho(r)$ と微小に変化させれば ($\delta\rho(r)$ は十分小さいとする) 有効自由エネルギー汎関数の微小変化は

$$\begin{aligned} \delta\mathcal{F}[\rho(\cdot)] &= \int dr f(\rho(r) + \delta\rho(r)) - \int dr f(\rho(r)) \\ &= \int dr \frac{\partial f(\rho(r))}{\partial\rho(r)} \delta\rho(r) \end{aligned} \quad (14)$$

となる。従って

$$\frac{\delta\mathcal{F}[\rho(\cdot)]}{\delta\rho(r)} = \frac{\partial f(\rho(r))}{\partial\rho(r)} \quad (15)$$

とすればよいであろう。(図 3 参照。) これを念頭に置いて、直接的に汎関数微分を適用してみる。 r についての積分において積分変数 r は別の変数でおきかえてもよいことに注意すれば、

$$\frac{\delta\mathcal{F}[\rho(\cdot)]}{\delta\rho(r)} = \frac{\delta}{\delta\rho(r)} \int dr' f(\rho(r')) = \int dr' \frac{\delta}{\delta\rho(r)} f(\rho(r')) \quad (16)$$

となる。微分の連鎖則は汎関数微分でもそのまま使えるはずと考えれば、これはさらに

$$\frac{\delta\mathcal{F}[\rho(\cdot)]}{\delta\rho(r)} = \int dr' \frac{\partial f(\rho(r'))}{\partial\rho(r')} \frac{\delta\rho(r')}{\delta\rho(r)} \quad (17)$$

と変形できる。ここで $\delta\rho(\mathbf{r}')/\delta\rho(\mathbf{r})$ は関数を自分自身で汎関数微分したものであるが、位置 \mathbf{r}' と \mathbf{r} が異なれば2点における関数の値が関係している必要はないのでゼロとなるはずである。位置 \mathbf{r}' と \mathbf{r} が一致していると偏微分して1になりそうであるが、それでは \mathbf{r}' についての積分を行う際に積分が無限小量となってしまうおかしなことになる。この問題を回避するには

$$\frac{\delta\rho(\mathbf{r}')}{\delta\rho(\mathbf{r})} = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (18)$$

としてやればよい。Kronecker の δ の連続版が δ 関数に相当することを考えればこの要請はさほど不自然ではない。ともかく、これを認めれば

$$\frac{\delta\mathcal{F}[\rho(\cdot)]}{\delta\rho(\mathbf{r})} = \int d\mathbf{r}' \frac{\partial f(\rho(\mathbf{r}'))}{\delta\rho(\mathbf{r}')} \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) = \frac{\partial f(\rho(\mathbf{r}))}{\partial\rho(\mathbf{r})} \quad (19)$$

となり、これは微少変化から求めた形と一致している。なお、被積分関数が $\rho(\mathbf{r})$ 自体ではなくその空間微分 $\nabla\rho(\mathbf{r})$ に依存していることもある。そのような場合には $\delta/\delta\rho(\mathbf{r})$ は ∇ と交換できることを使えば計算を進められる。

これで汎関数微分がうまく取り扱えそうなのがわかった。通常の微分や偏微分と同じくより高次の汎関数微分を考えることもできるし、Taylor 展開の汎関数版を考えることもできる (汎関数 Taylor 展開)。ある基準関数 $\bar{\rho}(\mathbf{r})$ のまわりで有効自由エネルギー汎関数を展開すれば

$$\begin{aligned} \mathcal{F}[\rho(\cdot)] &= \mathcal{F}[\bar{\rho}(\cdot)] + \int d\mathbf{r} \left. \frac{\delta\mathcal{F}[\rho(\cdot)]}{\delta\rho(\mathbf{r})} \right|_{\bar{\rho}(\cdot)} (\rho(\mathbf{r}) - \bar{\rho}(\mathbf{r})) \\ &+ \frac{1}{2!} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \left. \frac{\delta^2\mathcal{F}[\rho(\cdot)]}{\delta\rho(\mathbf{r})\delta\rho(\mathbf{r}')} \right|_{\bar{\rho}(\cdot)} (\rho(\mathbf{r}) - \bar{\rho}(\mathbf{r}))(\rho(\mathbf{r}') - \bar{\rho}(\mathbf{r}')) + \dots \end{aligned} \quad (20)$$

のようにできる。有効自由エネルギー汎関数を近似する際にはこのような汎関数 Taylor 展開が有用なことが多い。

2.2 物理における汎関数

ところで、ここまで示した内容から、汎関数は多分に形式的であり使い道のないものと感じているかもしれない。実は汎関数の概念自体は物理のさまざまな分野で暗黙のうちに用いられている。例えば、Fourier 変換は汎関数である。1変数関数 $f(x)$ の Fourier 変換を $\tilde{f}(k)$ とすれば、

$$\tilde{f}(k) = \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ikx} f(x) \quad (21)$$

のようになるが、このとき $\tilde{f}(k)$ は k の関数であると同時に $f(x)$ の汎関数でもある。なぜなら、与えられた関数 $f(x)$ のすべての値を用いて $\tilde{f}(k)$ が計算されることになるためである。そのため、汎関数であることを明確に示すために

$$\tilde{f}(k) = \hat{\mathcal{F}}[f(\cdot)](k) \quad (22)$$

などと書くことがある。汎関数であることを特に意識せずに似たような表記を使ったことがあるかもしれない。

解析力学で扱う作用も実は汎関数である。(図 4 参照。) 作用は Lagrangian の時間積分として定義されていた。ある時刻 t における Lagrangian は一般化座標を $q(t)$ とすれば $\mathcal{L}(q(t), dq(t)/dt)$ のように $q(t)$, $dq(t)/dt$ の関数として表現できる⁶。時間 t_1 から t_2 の範囲を考えると、作用は

$$\mathcal{I}[q(\cdot)] = \int_{t_1}^{t_2} dt \mathcal{L}(q(t), dq(t)/dt) \quad (23)$$

⁶解析力学では $dq(t)/dt$ の代わりに $\dot{q}(t)$ という表記を使うことが多く、しかも $q(t)$ と $\dot{q}(t)$ は便宜上別の変数のように取り扱われることが多い。ここでは作用が $q(t)$ の汎関数であることを強調するために $\dot{q}(t)$ ではなく $dq(t)/dt$ という表記を用いる。

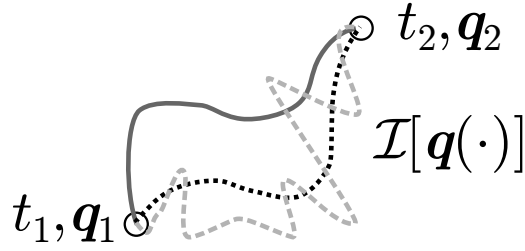


図 4: 解析力学・量子力学における作用汎関数のイメージ。時刻 t_1 に q_1 にあった粒子が時刻 t_2 に q_2 に移動する。色の異なる線はそれぞれ別の経路で、別の作用を与える。古典力学では作用汎関数を最小化するような (汎関数微分がゼロになるような) 経路が実現される。量子力学では遷移率がさまざまな経路の寄与の和として表現される。

のように書ける。(ただし、積分の端点 t_1, t_2 における位置は固定するものとする。) この表記を見れば作用が粒子の位置 (時間の関数) の汎関数であることは明らかであろう。Hamilton の原理は作用を極小化 (あるいは極大化) するような運動が実現されることを主張する。これは汎関数の道具を使えば

$$\frac{\delta \mathcal{I}[q(\cdot)]}{\delta q(t)} = 0 \quad (24)$$

を満たすような $q(t)$ が実現される、と読み替えることができる。実際に上記の条件を計算してみると

$$\begin{aligned} 0 &= \int_{t_1}^{t_2} dt' \frac{\delta}{\delta q(t)} \mathcal{L}(q(t'), dq(t')/dt') \\ &= \int_{t_1}^{t_2} dt' \left[\frac{\partial \mathcal{L}(q(t'), dq(t')/dt')}{\partial q(t')} \cdot \frac{\delta q(t')}{\delta q(t)} + \frac{\partial \mathcal{L}(q(t'), dq(t')/dt')}{\partial (dq(t')/dt')} \cdot \frac{d}{dt'} \frac{\delta q(t')}{\delta q(t)} \right] \\ &= \int_{t_1}^{t_2} dt' \left[\frac{\partial \mathcal{L}(q(t'), dq(t')/dt')}{\partial q(t')} - \frac{d}{dt'} \frac{\partial \mathcal{L}(q(t'), dq(t')/dt')}{\partial (dq(t')/dt')} \right] \delta(t - t') \\ &= \frac{\partial \mathcal{L}(q(t), dq(t)/dt)}{\partial q(t)} - \frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}(q(t), dq(t)/dt)}{\partial (dq(t)/dt)} \end{aligned} \quad (25)$$

が得られる。ただし、導出の際に d/dt' と $\delta/\delta q(t)$ が交換することを用いた。式 (25) は Lagrange の運動方程式に他ならない。物理においては、このように汎関数の名前を用いていなくても汎関数の概念が使われていることが多い。

また、明示的に汎関数を用いるものとして量子力学における経路積分の方法がある。量子力学で運動を記述する方法は Schrödinger 方程式以外に複数あり、どの記述でも得られる結果は等価である。そのような記述の 1 つが経路積分の方法であり、ある点から別の点に動く粒子を考える際に、すべての取りうる古典的な経路について重み付けして積分することで量子的な挙動を調べるというものである。(Schrödinger 方程式とはまったく違うように見えるかもしれないが、それでも得られる結果は Schrödinger 方程式と等価である。) これは時間の関数としての粒子位置について、汎関数積分を行うということに相当する。時刻 t_1 において q_1 にあった粒子が時刻 t_2 において q_2 に遷移する量子力学的な確率は「古典的な Lagrangian で書かれる作用」を用いて

$$W(q_2, t_2 | q_1, t_1) = \int_{q(t_1)=q_1}^{q(t_2)=q_2} \mathcal{D}q \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_{t_1}^{t_2} dt \mathcal{L}(q(t), dq(t)/dt) \right] \quad (26)$$

のように表現できる。(図 4 参照。) なお、積分の端点は q_1 および q_2 に固定されているものとする。被積分関数の指数関数の中に i/\hbar の因子が入っているが、これが量子性を表している。(なお、遷移確率を極大にするような経路は指数関数の中の積分を極大にするような経路であるから、古典的な経路である。) 虚数単位が入っていることからわかるように、指数関数の因子は少しでも作用が変わると位相が激しく変わることになる。このような汎関数積分の取扱いは一般に容易ではない。

2.3 理想気体の有効自由エネルギー汎関数

最後に、有効自由エネルギー汎関数の例として、理想気体の有効自由エネルギーを考える。体積 V の系に N 個の理想気体粒子が入っているとす。理想気体粒子は内部自由度を持たず、相互作用しない点として取り扱う。

系全体を M 個の小さな領域に分割して考える。 i 番目の領域の体積を v_i とし、この領域に n_i 個の粒子が入っているとす。拘束条件としては各領域中の粒子数 $\{n_i\}$ を拘束することを考える。理想気体粒子は相互作用しないため、部分分配関数は容易に計算できて

$$\mathcal{Z}(\{n_i\}) = \prod_{i=1}^M \frac{1}{n_i!} v_i^{n_i} \quad (27)$$

となる。ただし、同じ領域中の粒子同士がそれぞれ区別できないことから Gibbs 因子を導入した。有効自由エネルギーは

$$\mathcal{F}(\{n_i\}) = \sum_{i=1}^M k_B T [\ln n_i! - n_i \ln v_i] \approx \sum_{i=1}^M k_B T \left[\frac{n_i}{v_i} \ln \frac{n_i}{v_i} - \frac{n_i}{v_i} \right] v_i \quad (28)$$

ただし、Stirling の公式 $\ln n! \approx n \ln n - n$ を用いた⁷。この自由エネルギーは各領域について、体積をかけて足し合わせた形となっているから、領域を小さくしていけば積分として表現できるはずである。 i 番目の領域中の濃度 $\rho_i = n_i/v_i$ を定義すると、領域を小さくしていけば連続的な濃度 $\rho(\mathbf{r})$ とみなせるであろう。 $\{n_i\}$ を拘束することは $\rho(\mathbf{r})$ を拘束することと解釈できる。従って有効自由エネルギーは濃度場の汎関数として

$$\mathcal{F}[\rho(\cdot)] \approx \int d\mathbf{r} k_B T [\rho(\mathbf{r}) \ln \rho(\mathbf{r}) - \rho(\mathbf{r})] \quad (29)$$

と表現できる。なお、被積分関数の第 2 項は $\int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) = N$ なので定数となり、熱力学的性質に寄与しないとして無視されることがある。

熱力学的に最も安定な濃度場は有効自由エネルギー汎関数から簡単に求められる。有効自由エネルギーを最小化する濃度場 $\rho^*(\mathbf{r})$ は次式を満たす。つまり、

$$\left. \frac{\delta \mathcal{F}[\rho(\cdot)]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right|_{\rho(\cdot)=\rho^*(\cdot)} = 0 \quad (30)$$

を満たすと期待できる。ただし、系に含まれる粒子数 N は一定のはずだから、最小化は式 (30) の形ではなく、拘束条件 $\int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) = N$ のもとで行う必要がある。拘束条件のもとの最小化は Lagrange 未定乗数法を用いればよい。つまり、Lagrange 未定乗数を使って、 $\mathcal{F}[\rho(\cdot)] + \lambda [\int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) - N]$ を最小化してやり (λ は Lagrange 未定乗数)、拘束条件を満たすように λ を決めればよい⁸。従って満たすべき方程式は

$$\begin{aligned} 0 &= \left. \frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r})} \left[\mathcal{F}[\rho(\cdot)] + \lambda \left[\int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) - N \right] \right] \right|_{\rho(\cdot)=\rho^*(\cdot)} \\ &= \int d\mathbf{r}' [k_B T \ln \rho^*(\mathbf{r}') + \lambda] \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = k_B T \ln \rho^*(\mathbf{r}) + \lambda \end{aligned} \quad (31)$$

⁷Stirling の公式は十分大きな n に対する漸近展開だが、 n が小さくてもかなり高精度である。ここでは n はあまり大きくないどころか、領域が小さいと 0 か 1 しか取らなくなってしまうのだが、それでも近似としては十分な精度がある。ただ、これは Stirling の公式がうまく働かずすぎているだけで、一般には近似公式を使う場合はその適用条件に注意すべきである。

⁸Lagrange の未定乗数法は拘束条件のもとで関数を最小化 (あるいは最大化) するための方法である。 N 次元空間のベクトル x に対して、関数 $f(x)$ を拘束条件 $g(x) = 0$ のもとで最小化することを考える。まず、拘束条件のもとでベクトルを x から $x + \Delta x$ (Δx は微小) へとわずかに動かすとす。 Δx は一般に $(N-1)$ 次元の超平面上で任意に取れる。このとき、 $g(x + \Delta x) = g(x) + \partial g(x)/\partial x \cdot \Delta x = 0$ が成立するはずであるから、 Δx は $\partial g(x)/\partial x$ と直交する。拘束条件のもとで $f(x)$ を最小化する x を x^* とす。ベクトルが x^* からわずかに動いたとき $f(x^* + \Delta x) = f(x^*) + \partial f(x)/\partial x|_{x=x^*} \cdot \Delta x$ となるが、 x^* で最小値を取るには $\partial f(x)/\partial x|_{x=x^*} \cdot \Delta x = 0$ となる必要がある。つまり $\partial f(x)/\partial x|_{x=x^*}$ は Δx と直交する。一方、拘束条件下では Δx と $\partial g(x)/\partial x$ は直交していたから、 Δx が任意であることと合わせれば $\partial f(x)/\partial x|_{x=x^*}$ と $\partial g(x)/\partial x|_{x=x^*}$ は平行である必要がある。従って最小値を取る x^* においては、適当な λ を用いて $\partial [f(x) + \lambda g(x)]/\partial x|_{x=x^*} = 0$ が成立する。これは $f(x) + \lambda g(x)$ を拘束のない状態で最小化することと同じである。 λ は拘束条件 $g(x) = 0$ を満たすように後から決めればよい。

となる。これを解けば濃度場は位置によらず一定値となることがわかる。

$$\rho^*(\mathbf{r}) = \bar{\rho} = N/V \quad (32)$$

この結果は物理的には自明と言える。ある理想気体粒子は他の理想気体粒子がどこにありと自由に動けるので、平均して見れば濃度はいたるところ一定の値 $\bar{\rho} = N/V$ となるはずだからである。