

## 9.2 ミクロカノニカル分布とボルツマン公式

熱学・統計力学要論 (2014)

田中担当クラス

<http://www-het.phys.sci.osaka-u.ac.jp/~tanaka/teaching.html>

### 第9章 統計力学の考え方

# 位相空間における状態の数

$N$  個の粒子からなる孤立系を考える。(  $V, N$  は固定.)

- エネルギー  $E(q, p)$  が  $E$  以下の状態の数  $\equiv \Omega(E)$   
 $\propto E(q, p) \leq E$  を満す位相空間の領域の体積 .
- 微小な位相空間の領域
  - 1 次元 1 粒子  $dx dp$
  - 3 次元 1 粒子  $dq_x dq_y dq_z dp_x dp_y dp_z = d^3 q d^3 p$
  - 3 次元  $N$  粒子  $d^3 q_1 \cdots d^3 q_N d^3 p_1 \cdots d^3 p_N$
- 量子論: 不確定性関係  
 $\Delta x \Delta p \gtrsim \hbar = h/2\pi \simeq 1.05 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$  (プランク定数)  
 $dx dp = 2\pi\hbar$  に 1 つの状態が対応 .
- 状態の数  
領域  $dx dp$  に  $dx dp / 2\pi\hbar$  個の状態と数える .

## 状態の数 (3次元 $N$ 粒子)

$d^3q_1 \cdots d^3q_N d^3p_1 \cdots d^3p_N$  に

$$d\Gamma \equiv \frac{d^3q_1 \cdots d^3q_N d^3p_1 \cdots d^3p_N}{(2\pi\hbar)^{3N}} \text{ 個} \quad (1)$$

$$\Rightarrow \Omega(E) = \int_{E(q,p) \leq E} d\Gamma \quad (2)$$

# ミクロカノニカル分布

- $E - \delta E \leq E(q, p) \leq E$  であるような状態の数  
 $\equiv W(E, \delta E)$  ( $0 < \delta E \ll |E|$ )

$$W(E, \delta E) = \Omega(E) - \Omega(E - \delta E) \simeq \frac{\partial \Omega}{\partial E} \delta E, \quad \frac{\partial \Omega}{\partial E} : \text{状態密度} \quad (3)$$

- マクロな平衡状態  $(E, V, N)$  に対応するミクロ状態の数  
 $= W(E, \delta E)$

∴ 9.1 節の基本仮定.

$\delta E$  程度のエネルギーの差はマクロには区別できない.

最終的な結果は  $\delta E$  に依存しない.

(以下, 状態数を表す  $W$  に対応する状態の集合も  $W$  と書く.)

- $W(E, \delta E)$  のほとんど全ての状態が同じマクロ平衡状態を与える .  
 ⇒ 力学的物理量  $f(q, p)$  をどの  $W$  の状態を用いて計算しても ,  
 (マクロには) 同じ値を得る .  
 ⇒  $f(q, p)$  を  $W$  の状態で “平均” してもよい .
- “平均” するときの重み=確率は何でもよい . (よほど変なものでは  
 なければ .)  
 ⇒ すべて等しくとる . (一番簡単 .) 等重率の原理 .

## ミクロカノニカル分布 (microcanonical distribution)

ミクロ状態  $(q, p)$  の確率 (密度)  $\mathcal{P}(q, p)$

$$\mathcal{P}^{(MC)}(q, p) = \begin{cases} \frac{1}{W(E, \delta E)}, & E - \delta E \leq E(q, p) \leq E, \\ 0, & \text{それ以外.} \end{cases} \quad (4)$$

$(E, V, N)$  を独立変数にとった熱力学に対応 .

# ボルツマン (Boltzmann) 公式

1つのマクロな孤立系を仮想的に2つの(マクロな)系1,2に分ける.

$$E = E_1 + E_2$$

可能な状態の数 ( $\delta E$  は共通として, 省略.)

$$W(E) = \sum_{E_1} W_1(E_1) W_2(E - E_1) \quad (5)$$

(和は,  $\delta E$  ごとに区切って足す, あるいは積分.)

マクロ系 ( $V \rightarrow$  大) では境界の影響は小さい.

系1がエネルギー  $E_1$  を持っている確率は,

$$\mathcal{P}^{(MC)}(E_1) = \frac{W_1(E_1) W_2(E - E_1)}{W(E)}. \quad (\text{等重率の原理}) \quad (6)$$

これが最大になるような  $E_1$  が実現するはず. 対数を取って,

$$\log \mathcal{P}^{(MC)}(E_1) = \log W_1(E_1) + \log W_2(E - E_1) - \log W(E) \quad (7)$$

$E_1$  で微分 = 0 が最大値の条件.

$$0 = \frac{\partial}{\partial E_1} \log \mathcal{P}^{(MC)}(E_1) = \frac{\partial}{\partial E_1} \log W_1(E_1) - \frac{\partial}{\partial E_2} \log W_2(E_2) \quad (8)$$

つまり,

$$\frac{\partial}{\partial E_1} \log W_1(E_1) = \frac{\partial}{\partial E_2} \log W_2(E_2) \quad (9)$$

一方, 熱力学では, (5.5.17) より,

$$\left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} = \frac{1}{T} \quad (10)$$

平衡状態では  $T_1 = T_2$  ゆえ,

$$\frac{\partial S_1}{\partial E_1} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \quad (11)$$

式 (9) と式 (11) を比較して ,

$$S_i = a \log W_i + b, \quad i = 1, 2 \quad (a, b : \text{const.}) \quad (12)$$

$b$  はエントロピーの原点を決める .  $b = 0$  とする .

$a$  はエントロピーのスケール (単位) を決める . 熱力学では  $S$  の単位は  $\text{J/K}$  .

$$a = k_B = \frac{R}{N_A} \simeq 1.38 \times 10^{-23} \text{J/K} \quad \text{ボルツマン定数}$$

( $N_A$  はアボガドロ数) とすると , 熱力学の結果と一致する . (後で理想気体で確かめる . ) まとめると ,

## ボルツマンの関係式

$$S(E, V, N) = k_B \log W(E, \delta E, V, N) \quad (13)$$

$S(E, V, N)$  は完全な熱力学関数 .

# エネルギー幅 $\delta E$ の任意性

- エネルギー:  $E \sim O(V)$  (示量的).  
 $V \rightarrow \infty$  で,  $E/V \rightarrow$  有限  $= \epsilon$  (エネルギー密度).  
 $\delta E \sim o(V)$ . ( $\delta E/V \rightarrow 0$ )
- エントロピー:  $S \sim O(V)$ .  
 $\lim_{V \rightarrow \infty} S(E, V, N)/V = s(\epsilon, n)$  (エントロピー密度).  
( $N/V \rightarrow n$  数密度)  
式 (3), (13) より,

$$S = k_B \log \left( \frac{\partial \Omega}{\partial E} \delta E \right) \quad (14)$$

$\delta E$  の代わりに  $\delta E'$  ( $\sim o(V)$ ) を用いると,

$$S' = k_B \log \left( \frac{\partial \Omega}{\partial E} \delta E' \right) \quad (15)$$

$$S' - S = k_B \log \frac{\delta E'}{\delta E} \sim o(V) \ll O(V) \quad (16)$$

( $O(1) \lesssim \delta E, \delta E'$  と考えている.)

- 状態数のふるまい

$E > 0$  とする.  $\partial S / \partial E = 1/T > 0$  より,

$$\frac{\partial^2 \Omega}{\partial E^2} \bigg/ \frac{\partial \Omega}{\partial E} > 0 \quad (17)$$

$\partial \Omega / \partial E > 0$  ゆえ,

$$\frac{\partial^2 \Omega}{\partial E^2} > 0 \quad (18)$$

$\varepsilon \sim O(1)$ (エネルギー密度ではない)として,

$$\frac{\partial \Omega}{\partial E} \varepsilon < \Omega < \frac{\partial \Omega}{\partial E} E \quad (19)$$

$$\log\left(\frac{\partial\Omega}{\partial E}\varepsilon\right) < \log\Omega < \log\left(\frac{\partial\Omega}{\partial E}E\right) \quad (20)$$

$$\log\left(\frac{\partial\Omega}{\partial E}\varepsilon\right) - \log\left(\frac{\partial\Omega}{\partial E}E\right) = \log\frac{E}{\varepsilon} \sim o(V) \quad (21)$$

( $E \sim O(V)$ ,  $\varepsilon \sim O(1)$ ) よって,  $o(V)$  を無視すると,

$$\log\left(\frac{\partial\Omega}{\partial E}\varepsilon\right) = \log\Omega = \log\left(\frac{\partial\Omega}{\partial E}E\right) \quad (22)$$

$\varepsilon < \delta E < E$  とできるから,

$$S = k_B \log\Omega(E, V, N) + o(V) \quad (23)$$

これは,

$$W(E, \delta E) = \Omega(E) - \Omega(E - \delta E) \simeq \Omega(E) \quad (24)$$

を意味する.  $E$  が増加すると  $\Omega(E)$  は急速に増大する.