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 (2016)

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 $dxdp$
  3 次元 1 粒子 $dq_x dq_y dq_z dp_x dp_y dp_z = d^3q d^3p$
  3 次元 N 粒子 $d^3q_1 \cdots d^3q_N d^3p_1 \cdots d^3p_N$
- 量子論: 不確定性関係
  $\Delta x \Delta p \gtrsim \hbar = h/2\pi \simeq 1.05 \times 10^{-34}$ J·s (プランク定数)
  $dxdp = 2\pi\hbar$ に 1 つの状態が対応．
- 状態の数
  領域 $dxdp$ に $dxdp/2\pi\hbar$ 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

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

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

ミクロカノニカル分布

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

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

- マクロな平衡状態 (E, V, N) に対応するミクロ状態の数
  $= W(E, \delta E)$
  $\because$ 9.1 節の基本仮定.
  δE 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 δE 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．
  $\Rightarrow$ 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．
  $\Rightarrow$ $f(q,p)$ 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．(よほど変なものでなければ．)
  $\Rightarrow$ 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)

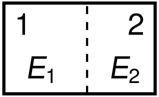
ミクロ状態 (q,p) の確率 (密度) $\mathcal{P}(q,p)$

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

(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 (δE は共通として，省略．)

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

(和は，δE ごとに区切って足す，あるいは積分．)

マクロ系 ($V \to$ 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，

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

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，

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

E_1 で微分 $= 0$ が最大値の条件．

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

つまり，

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

一方，熱力学では，(5.5.17) **より，**

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

平衡状態では $T_1 = T_2$ **ゆえ，**

$$\frac{\partial S_1}{\partial E_1} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \tag{11}$$

式 (9) と式 (11) を比較して，

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

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 $\mathrm{J/K}$．

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

(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

$$S(E, V, N) = k_B \log W(E, \delta E, V, N) \tag{13}$$

$S(E, V, N)$ は完全な熱力学関数．

エネルギー幅 δE の任意性

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

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

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

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

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

($O(1) \lesssim \delta E, \delta E'$ 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，

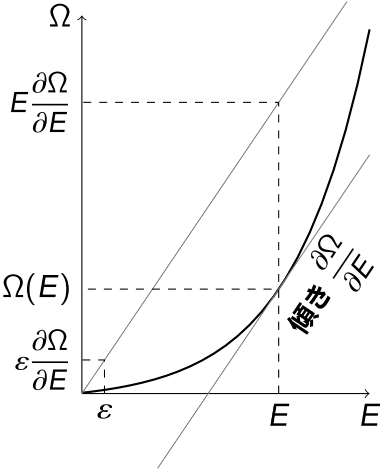
$$\frac{\partial^2 \Omega}{\partial E^2} \Big/ \frac{\partial \Omega}{\partial E} > 0 \tag{17}$$

$\partial \Omega/\partial E > 0$ ゆえ，

$$\frac{\partial^2 \Omega}{\partial E^2} > 0 \tag{18}$$

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

$$\frac{\partial \Omega}{\partial E}\varepsilon < \Omega < \frac{\partial \Omega}{\partial E} E \tag{19}$$



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

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

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

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

$\varepsilon < \delta E < E$ **とできるから，**

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

これは，

$$W(E, \delta E) = \Omega(E) - \Omega(E - \delta E) \simeq \Omega(E) \tag{24}$$

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