

4 微視的な状態の数とエントロピー

量子力学の世界のように、もともと微視的な状態が離散的で数えられる場合にはそれが状態数 Ω である。このときエントロピーは次のように定義される。

ボルツマンの公式

$$S = k_B \ln \Omega. \quad (1)$$

(ボルツマンの墓の記法では $\Omega \rightarrow W$)

4.1 位相空間

[古典力学における微視的な状態] < 124, 125 >

古典力学の世界では離散的な状態という概念はないが、ボルツマンはあえてそれを持ち込んだ。古典力学における微視的な状態は $6N$ 次元位相空間の一点 $(\{q_\nu(t)\}, \{p_\nu(t)\})$ で表される ($\nu = 1, 2, \dots, 3N$)。この点の時間発展は正準方程式にしたがい、位相空間に一つの軌跡を描く。ハミルトニアンを $\mathcal{H}(\{q_\nu(t)\}, \{p_\nu(t)\})$ とすれば正準方程式は

$$\dot{q}_\nu = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_\nu}, \quad \dot{p}_\nu = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_\nu}. \quad (2)$$

孤立系ではこの軌跡は $\mathcal{H}(\{q_\nu(t)\}, \{p_\nu(t)\}) = E$ で決まる $6N - 1$ 次元超曲面の上を動き回り、位相空間がいくつかの領域に分離されてしまうようなことがなければ、この超曲面をくまなく巡ると考えられる。

古典力学では物理量 A は座標と運動量の関数であり (一般には $A(t; \{q_\nu(t)\}, \{p_\nu(t)\})$ と書ける)、その時間変化は次の式で与えられる。

$$\frac{dA}{dt} = \frac{\partial A}{\partial t} + \sum_{\nu=1}^{3N} \left(\frac{\partial A}{\partial q_\nu} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_\nu} - \frac{\partial A}{\partial p_\nu} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_\nu} \right) \equiv \frac{\partial A}{\partial t} + \{A, \mathcal{H}\}. \quad (3)$$

ここで $\{A, \mathcal{H}\}$ はポアソンの括弧式である。

[位相空間の体積] < 125 - 127 >

与えられた微小範囲 $E \sim E + \Delta E$ のエネルギーを持つ状態の位相空間の体積を考えよう。これは超曲面の殻であり、grad を $6N$ 次元空間での勾配とすると殻の厚さは $\Delta E / |\text{grad} \mathcal{H}|$ である。その体積 $\Delta \omega$ は

$$\Delta \omega = \int_{E \leq \mathcal{H}(\{p_\nu\}, \{q_\nu\}) \leq E + \Delta E} d^{3N} p d^{3N} q = \int_{E \leq \mathcal{H}(\{p_\nu\}, \{q_\nu\}) \leq E + \Delta E} d\omega \quad (4)$$

と書ける。ここで $d\omega$ は $6N$ 次元空間の体積要素を表す。エネルギーが E 以下の位相空間の体積を $\omega(E)$ とする

$$\omega(E) = \int_{\mathcal{H}(\{p_\nu\}, \{q_\nu\}) \leq E} d^{3N} p d^{3N} q = \int_{\mathcal{H}(\{p_\nu\}, \{q_\nu\}) \leq E} d\omega. \quad (5)$$

このとき

$$\Delta\omega = \frac{d\omega}{dE}\Delta E \quad (6)$$

である．

[補足：鞍点法とスターリングの公式]

統計力学で頻繁に現れる急激に大きくなる関数と急激に小さくなる関数の積は鋭いピークを持つ．このような関数の積分を行うとき鞍点法 (saddle point method) と呼ばれる近似法が非常に強力である．スターリングの公式を例に要点を記す．ガンマ関数は次の積分表示で定義される

$$\Gamma(z) = \int_0^{\infty} t^{z-1} e^{-t} dt. \quad (7)$$

演習問題 22 にあったように， n が零または自然数のとき

$$\Gamma(n+1) = n!, \quad \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}. \quad (8)$$

t^{z-1} は急増加， e^{-t} は急減少なので被積分関数は非常に鋭いピークを持ち，ガウス関数で近似できる．そのため被積分関数を指数関数の形にしておく

$$n! = \Gamma(n+1) = \int_0^{\infty} x^n e^{-x} dx = \int_0^{\infty} e^{-x+n\ln x} dx \quad (9)$$

$f(x) \equiv -x + n\ln x$ とすると

$$f'(x) = -1 + \frac{n}{x}, \quad f''(x) = -\frac{n}{x^2}, \quad f'''(x) = 2\frac{n}{x^3}, \quad f^{(4)}(x) = -6\frac{n}{x^4}, \quad \dots \quad (10)$$

被積分関数が最大になるのは $f'(x) = 0$ となる $x = n$ で，この周りで $f(x)$ を展開する

$$-x + n\ln x = -n + n\ln n - \frac{1}{2n}(x-n)^2 + \frac{1}{3n^2}(x-n)^3 - \frac{1}{4n^3}(x-n)^4 + \dots \quad (11)$$

2 次の項までとれば

$$e^{-x+n\ln x} \approx \left(\frac{n}{e}\right)^n e^{-(x-n)^2/2n}. \quad (12)$$

これを積分すると，積分区間は無限まで広げてかまわないから

$$n! \approx \left(\frac{n}{e}\right)^n \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(x-n)^2/2n} dx = \left(\frac{n}{e}\right)^n \sqrt{2\pi n}. \quad (13)$$

展開をさらに高次までとることもできる．奇数次の項は積分すると消えるので，4 次まで計算すると， $y = (x-n)/\sqrt{n}$ として

$$\begin{aligned} n! &\approx \left(\frac{n}{e}\right)^n \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2/2} \left(1 - \frac{y^4}{4n} + \frac{y^6}{18n}\right) \sqrt{n} dy \\ &= \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n \left(1 + \frac{1}{12n} + \dots\right) \end{aligned} \quad (14)$$

が得られる．

4.2 エントロピーの統計力学的定義

位相空間の超曲面上を代表点がどのように動くかを決定することは難しい。この超曲面がひとつにつながっているなら、 $\mathcal{H}(\{q_\nu(t)\}, \{p_\nu(t)\}) = E$ を満たしさえすれば、特定の領域だけが有利に実現されるとする根拠はないので、次のことを仮定しよう。

統計力学の基本仮定:

全エネルギーが同じであるすべての微視的な状態は同じ確率で現れる。

[二つの部分系からなる閉じた系の平衡状態] < 127 – 129 >

二つの部分系からなる閉じた系の微視的な状態数は、片方の系のひとつの状態を選んだとき他方の系の状態は自由に選べるから、両方の系の状態数の積となる

$$\Omega(E, V, N) = \Omega_1(E_1, V_1, N_1)\Omega_2(E_2, V_2, N_2). \quad (15)$$

平衡状態では Ω が最大となり $d\Omega = 0$ だが、 Ω はとてつもなく大きい数なので対数をとって、この条件を次のように書く

$$d \ln \Omega = d \ln \Omega_1 + d \ln \Omega_2 = 0. \quad (16)$$

他方、熱力学では、エントロピーは示量変数である

$$S(E, V, N) = S_1(E_1, V_1, N_1) + S_2(E_2, V_2, N_2). \quad (17)$$

平衡状態では S が最大だから

$$dS = dS_1 + dS_2 = 0. \quad (18)$$

これから $S \propto \ln \Omega$ と考えられ、この比例係数を k_B として、次の式をエントロピーの定義とする。

エントロピーの統計力学的定義:

$$S(E, V, N) = k_B \ln \Omega(E, V, N). \quad (19)$$

これによってハミルトニアンからエントロピーが計算され、それを使って多粒子系の熱力学的性質が原理的には計算できる。

[熱力学の第3法則] < 129 >

エントロピーには定数の不定性があるが、量子力学では位相空間で意味を持つ最小の領域に $\Delta p \Delta q \geq h$ または $\Delta^{3N} p \Delta^{3N} q \geq h^{3N}$ の制限がつく。あとで詳しく検証するが、これを位相空間の体積の単位としよう。つまり、

6N 次元位相空間の体積の単位として

$$(2\pi\hbar)^{3N} = h^{3N} \quad (20)$$

をとり，これを単位として測った位相空間の体積を状態の数とみなす．

位相空間と微視的状态の数について具体例を見てみよう．あとで箱の中の自由粒子について詳しく見るが，ここでは調和振動子を考える．ハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m}p^2 + \frac{k}{2}q^2 \quad (21)$$

で，位相空間の軌道は $p^2/2m + kq^2/2 = E$ の楕円である．量子力学のエネルギー固有値は

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \quad (22)$$

であり，これに対応する古典軌道に囲まれた面積は

$$\pi\sqrt{2mE}\sqrt{\frac{2E}{k}} = 2\pi\frac{E}{\omega} = 2\pi\left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar$$

である．つまり古典軌道はボーア・ゾンマーフェルトの量子化条件

$$\oint p dq = 2\pi\left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar \quad (23)$$

を満たす楕円の集まりである．

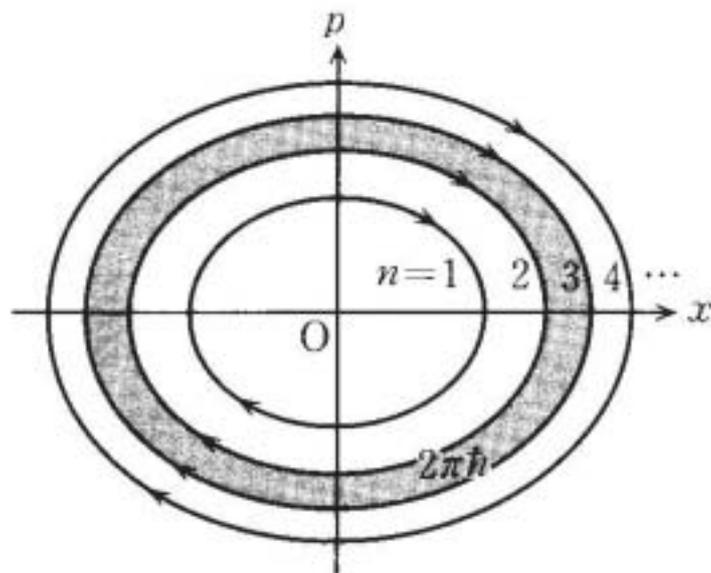


Figure 3: 調和振動子の量子化された軌道．

最低温度 $T = 0$, つまり最低エネルギー状態は量子力学の基底状態である . 特別な事情がなければ , 基底状態はひとつしかないので

熱力学の第 3 法則 (ネルンストの定理): 絶対零度 $T = 0$ で

$$S(E, V, N) = 0. \quad (24)$$

ネルンストは電池の起電力の分析から「凝縮相での化学反応は $T = 0$ のときエントロピーの変化なしに行われる」とした . プランクはこれを拡張して「 $T = 0$ のときエントロピー S は零になる」とした (1911 年) .

//科学者たち//(東京電力 : 「現代科学の電子年表」より)

ネルンスト, ヴァルダール・ヘルマン (Nernst, Walther Hermann: 1864 - 1941) ドイツの化学者。ブリーセン (現在ポーランド領) で生れ、グラウデンツのギムナジウムを卒業後、チューリッヒ、ビュルツブルグ、グラーツ、ベルリンなどの大学で学んだ。1887 年にはライプツヒでオストワルドの助手をつとめた。1889 年にビュルツブルグ大学の教授資格取得の論文として、電池の電流の生成を主題とした論文を発表した。1890 年にはゲッティンゲン大学の助手、1894 年に物理化学研究所の正教授、1905 年にはベルリン大学の正教授となった。1922 - 1924 年の間、ベルリン - シャルロッテンベルグの国立物理工学研究所長を務めた。研究の初期には電気分解過程にかかわる電気化学的な研究を行った。残余電流、分解電圧、過電圧、熱力学第三法則、ネルンストの熱定理、ネルンストの式、ネルンスト・プランクの式などの提唱者として知られる。熱力学第三法則の基礎となった熱化学的業績に対して 1920 年ノーベル化学賞が授与された。ファント・ホッフ、オストワルド、アレニウスらとともに化学と物理学の橋渡しをした 19 世紀の科学の巨人の一人とされる。ネルンストの独創的でものの本質を追求する性格は他に類を見ない、とアインシュタインも感嘆したと言われる。彼の人格には二重性があって非常に温厚な反面、皮肉屋であったり、控えめな反面、講義においては何でも自分でやったような表現をとった。講義の最後にはよく「熱力学の第一法則は数人の業績、第二法則は二人の業績、第三法則は自分一人の業績である」と話したと言われる。

[位相空間の体積とのエントロピーの関係] < 125 - 127 >

古典力学の範囲内で考えると, $\mathcal{H} = E$ の超曲面の「体積」は零だから, ある厚さの殻の体積を考えなくてはならない . そのとき微視的状态数 $\Omega(E, V, N)$ は等エネルギー超曲面の「殻」の体積に比例する . プランク定数 h を体積の単位とすることにしたので

$$\Omega(E, V, N) = \frac{1}{h^{3N}} \frac{d\omega}{dE} \Delta E \quad (25)$$

これから

$$S(E, V, N) = k_B \ln \Omega(E, V, N) = k_B \ln \left(\frac{1}{h^{3N}} \frac{d\omega}{dE} \Delta E \right) \quad (26)$$

この殻の厚さを決める ΔE は, かなり任意にとれる . それは他の因子が対数をとったときに N に比例しているのに対し, この項はただの $\ln \Delta E$ だからである . ΔE をただの E で置き換えてもなんら問題はない (次の理想気体の例を参照) .

エネルギー一定の超曲面の面積は次のように書ける．位相空間の座標をまとめて $\vec{x} = (q_1, \dots, p_{3N})$ と書く．エネルギー一定の超曲面の面積は「殻」の厚さを Δx として

$$\frac{\omega(E + \Delta E) - \omega(E)}{\Delta x} = \frac{\omega(E + \Delta E) - \omega(E)}{\Delta E \frac{\Delta x}{\Delta E}} = \frac{\partial \omega(E)}{\partial E} |\nabla_{\vec{x}} \mathcal{H}|$$

である．ただし

$$|\nabla_{\vec{x}} \mathcal{H}|^2 = \sum_{\nu} \left[\left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_{\nu}} \right)^2 + \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_{\nu}} \right)^2 \right]$$

(教科書の記述にはこの因子が抜けているので注意!)

[理想気体の統計力学的エントロピー] < 130 – 132 >

理想気体についての $6N$ 次元位相空間の体積 $\omega(E, N, V)$ を計算する．容器を一辺 L の立方体とすると，座標は $0 \leq q_i \leq L$ で $L^3 = V$ ， $3N$ 次元では V^N である．運動量は

$$\sum_{i=1}^{3N} p_i^2 \leq 2mE \quad (27)$$

の $3N$ 次元球である．半径 R の d 次元球の体積は

$$V_d(R) = \frac{\pi^{d/2}}{\frac{d}{2} \Gamma\left(\frac{d}{2}\right)} R^d$$

となる．ただし $\Gamma(n)$ は n 次のガンマ関数である (演習問題参照)．よって

$$\omega(E, V, N) = V^N \frac{\pi^{3N/2}}{\frac{3N}{2} \Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)} (2mE)^{3N/2} \quad (28)$$

したがって，エントロピーは

$$S(E, V, N) = k_B \ln \left(\frac{1}{h^{3N}} \frac{d\omega}{dE} \Delta E \right) = k_B \ln \left[\frac{1}{h^{3N}} V^N \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)} (2m)^{3N/2} E^{3N/2-1} \Delta E \right] \quad (29)$$

$N \gg 1$ としてスターリングの公式

$$\ln n! = n \ln \frac{n}{e} \quad (30)$$

を使うと

$$S(E, V, N) = Nk_B \left(\frac{3}{2} + \ln \left[\frac{V}{h^3} \left(\frac{4\pi m E}{3N} \right)^{3/2} \right] \right) \quad (31)$$

が得られる．

これを熱力学の結果

$$S(U, V) = S(U_0, V_0) + Nk_B \ln \left[\left(\frac{U}{U_0} \right)^{3/2} \left(\frac{V}{V_0} \right) \right] \quad (32)$$

と比べてみよう． E は内部エネルギー U そのものだから体積依存性とエネルギー依存性は正しく，ここでは定数もしっかり決まっている．しかし (31) は対数の中の量が系の大きさに比例しているから全体として示量性を満たしていない!

4.3 ギブスのパラドクス

[理想気体の混合によるエントロピーの変化] < 132 – 135 >

前節のエントロピー S の表式 (31) から E/N を温度に直して

$$S(E, V, N) = Nk_B \left(\frac{3}{2} + \ln \left[\frac{V}{h^3} (2\pi mk_B T)^{3/2} \right] \right) \quad (33)$$

となる．これを使うと，二種類の等温，等圧の理想気体を隔壁を取って混合したときのエントロピーの変化は， N_A 個の粒子が体積 V_A から $V_A + V_B$ に広がり， N_B 個の粒子が体積 V_B から $V_A + V_B$ に広がるから

$$\Delta S = S_{total}^{(1)} - S_{total}^{(0)} = N_A k_B \ln \frac{V_A + V_B}{V_A} + N_B k_B \ln \frac{V_A + V_B}{V_B} \quad (34)$$

となる．同種粒子の場合についても

$$S_{total}^{(1)} = S(T, V_A + V_B, N_A + N_B) \quad (35)$$

とすると異種粒子の場合と同じ ΔS を与える．本来，同種の理想気体を混合したときは，取った隔壁を戻しても何の変化もなく元の状態に戻るのだから，エントロピー変化は $\Delta S = 0$ になるべきだが，そうになっていないのでこれは正しい結果ではない．

この矛盾の完全な解決には量子力学が必要である．一言でいえば，矛盾の原因は量子力学では同種粒子は本質的に区別ができないので，粒子に番号付けができないことにある．つまり位相空間の体積を数えるときに粒子の位置を入れ替えたものを区別してはならないのである．この困難を救うためには次の手続きが必要である．

ギブスの修正因子: N 個の同種粒子からなる系では，粒子の入れ替えの数で状態数を割っておかなくてはならない．

$$\Omega(E, V, N) = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \frac{d\omega}{dE} \Delta E \quad (36)$$

この修正によって， $\ln(1/N!) = -N \ln N + N$ だから理想気体の正しいエントロピーの式が得られる．

$$S(E, V, N) = Nk_B \left(\frac{5}{2} + \ln \left[\frac{V}{Nh^{3N}} \left(\frac{4\pi m E}{3N} \right)^{3N/2} \right] \right) \quad (37)$$

これを使えば，同種粒子の場合

$$\Delta S = 0 \quad (38)$$

と熱力学に一致する結果となる．

問題：このことを確かめよ

ただしこの式も熱力学の第3法則を満たさず，低温では正しくない．

4.4 状態数の量子力学的数え上げ

古典力学の位相空間の体積と量子力学の微視的状态数の対応関係を調べよう。

[自由粒子の量子力学] < 132 – 135 >

長さ L の 1 次元の箱を考える．境界条件は $\psi(0) = \psi(L) = 0$ である．1 粒子の固有関数と波数は

$$\psi(x) = A \sin kx = A \frac{e^{ikx} - e^{-ikx}}{2i}, \quad (39)$$

$$k = \frac{n\pi}{L}, \quad (n = 1, 2, 3, \dots). \quad (40)$$

エネルギー固有値は

$$\varepsilon_n = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{L} \right)^2. \quad (41)$$

これを使ってあるエネルギー範囲にある微視的状态数が数えられる。

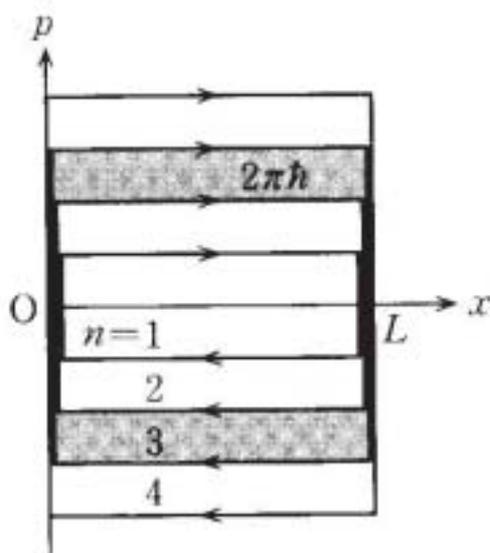


Figure 4: 1次元の箱の中の量子化された軌道。

古典論との対応をよくするため定常波ではなく進行波にしよう．そのためには周期的境界条件 (periodic boundary condition) を採用する．つまり長さ L の「輪」を考える．このとき境界条件は $\psi(x) = \psi(x + L)$ になる．固有関数とそれを特徴づける波数は

$$\psi(x) = Ae^{ikx}, \quad (42)$$

$$k = \frac{2n\pi}{L} \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots). \quad (43)$$

エネルギー固有値は

$$\varepsilon_n = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2n\pi}{L} \right)^2 = \frac{(2\pi\hbar)^2}{2mL^2} n^2. \quad (44)$$

ここで E より小さなエネルギーの状態数を数えてみると

$$\Sigma(E, L, 1) = 1 + 2n_{max} = 1 + 2 \frac{L\sqrt{2mE_{max}}}{2\pi\hbar} \approx 2 \frac{L\sqrt{2mE}}{2\pi\hbar} \approx 2 \frac{L\hbar k_{max}}{2\pi\hbar}. \quad (45)$$

これに対し古典論で E より小さなエネルギーの位相空間の体積は

$$\omega(E, L, 1) = L \frac{\pi^{1/2}}{\frac{1}{2}\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)} (2mE)^{1/2} = 2L\sqrt{2mE} \quad (46)$$

である．ここで k_{max} , E_{max} は E を越えない最大の波数とエネルギーを表す．この $\omega(E)$ なかに $2Lk_{max}/2\pi$ 個の状態があるのだから，位相空間の $2\pi\hbar = h$ の体積がひとつの状態に対応することになる．

3次元の場合も同様である．3次元周期境界条件は

$$\psi(x, y, z) = \psi(x + L, y, z), \quad \psi(x, y, z) = \psi(x, y + L, z), \quad \psi(x, y, z) = \psi(x, y, z + L) \quad (47)$$

であり，固有値と固有関数は

$$\psi(x, y, z) = Ae^{ik_x x + ik_y y + ik_z z}, \quad (48)$$

$$k_x = \frac{2n_x\pi}{L}, \quad k_y = \frac{2n_y\pi}{L}, \quad k_z = \frac{2n_z\pi}{L}, \quad (n_{x,y,z} = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots). \quad (49)$$

一つ一つの状態は $\vec{n} = (n_x, n_y, n_z)$ のベクトル空間中の格子点で表される．

$$\varepsilon_n = \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k}|^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left[\left(\frac{2n_x\pi}{L}\right)^2 + \left(\frac{2n_y\pi}{L}\right)^2 + \left(\frac{2n_z\pi}{L}\right)^2 \right] = \frac{(2\pi\hbar)^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (50)$$

E より小さなエネルギーの状態数を数えてみると

$$\Sigma(E, L^3, 1) = \sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z}^{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 \leq 2mL^2 E / \hbar^2} 1 \approx \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \frac{4\pi}{3} L^3 (2mE)^{3/2}. \quad (51)$$

これに対して古典論での1粒子に対する E より小さなエネルギーの位相空間の体積は

$$\omega(E, L^3, 1) = L^3 \frac{4\pi}{3} (2mE)^{3/2} \approx L^3 \frac{4\pi}{3} (\hbar k_{max})^3. \quad (52)$$

(51) と (52) とを較べると位相空間の $(2\pi\hbar)^3 = h^3$ の体積がひとつの状態に対応している．ここでは立方体を考えたが，系が大きくなると状態数はほとんど形にはよらない．

同様に，多粒子系については， N 個の粒子系では位相空間の $(2\pi\hbar)^{3N}$ の体積がひとつの状態に対応すると言える．自由粒子系ならば位相空間の体積は

$$\omega(E, L^3, N) \approx L^{3N} \frac{\pi^{3N/2}}{\frac{3N}{2}\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)} (\hbar k_{max})^{3N} \quad (53)$$

であり，量子論的にも $3N$ 次元の運動量状態空間を使って，状態数を数えることができる．運動量 \vec{p} と \vec{n} との対応は

$$\vec{p} \leftrightarrow \frac{2\pi}{L} \vec{n} \quad (54)$$

だから

$$\Sigma(E, V, N) \approx \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \omega(E, L^3, N) \approx \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} V^N \frac{\pi^{3N/2}}{\frac{3N}{2} \Gamma(\frac{3N}{2})} (2mE)^{3N/2}. \quad (55)$$

[微視的に区別できる状態数] < 138 – 140 >

あるエネルギー以下の状態数 $\Sigma(E, V, N)$ は細かく見れば階段状の関数だが, 大きな系ではこれを平滑化したもの $\bar{\Sigma}(E, V, N)$ と同一視してよい. 状態密度 (単位エネルギーあたりの平均状態数) は

$$g(E, V, N) = \frac{\partial}{\partial E} \bar{\Sigma}(E, V, N) \quad (56)$$

で与えられる. したがってエネルギーが E と $E + \Delta E$ の間にある微視的な状態の数は

$$\Omega(E) = \frac{\partial \bar{\Sigma}(E, V, N)}{\partial E} \Delta E = g(E) \Delta E \quad (57)$$

理想気体の場合には (55) より

$$\Sigma(E, V, N) = \left(\frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \right)^N \frac{\pi^{3N/2}}{\frac{3N}{2} \Gamma(\frac{3N}{2})} (2mE)^{3N/2} \quad (58)$$

だから

$$\Omega(E) = \left(\frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \right)^N \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2})} (2mE)^{3N/2-1} \Delta E. \quad (59)$$

これにギブスの修正因子 $1/N!$ をかけスターリングの公式を使えば

$$\Omega(E) = \left(\frac{e}{N} \right)^N \left(\frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \right)^N \frac{(\pi^{3/2})^N}{\left(\frac{3N/2}{e} \right)^{3N/2}} (2mE)^{3N/2-1} \Delta E. \quad (60)$$

対数をとって $1/N$, $(1/N) \ln(\Delta E/E)$ のオーダーの項を無視すると理想気体のエントロピーがえられる.

$$S(E, V, N) = Nk_B \left(\frac{5}{2} + \ln \left[\frac{V}{N(2\pi\hbar)^3} \left(\frac{4\pi mE}{3N} \right)^{3/2} \right] \right) \quad (61)$$

この式は期待されるように対数の中の表式にサイズ依存性はない. また定数も (31) とは違っている.

今まで微視的なエネルギーの総和を E と書いてきたが, 閉じた系では熱力学の内部エネルギー U とまったく同じものである.

N 個の同種粒子からなる系でエントロピーを計算する方法

$$\Sigma(E, V, N) = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \int_{\mathcal{H}(\{p_\nu\}, \{q_\nu\}) \leq E} d^{3N}p d^{3N}q \quad (62)$$

$$g(E, V, N) = \frac{\partial \Sigma(E, V, N)}{\partial E} \quad (63)$$

$$\Omega(E, V, N) = g(E, V, N) \Delta E \approx g(E, V, N) E \quad (64)$$

$$S(E, V, N) = k_B \ln \Omega(E, V, N). \quad (65)$$

[単原子理想気体でのエントロピーからの物理量の計算]

統計力学的に計算したエントロピーの式からいろいろな物理量を求めておこう.

$$S(E, V, N) = Nk_B \left(\frac{5}{2} + \ln \left[\frac{V}{N(2\pi\hbar)^3} \left(\frac{4\pi m E}{3N} \right)^{3/2} \right] \right) \quad (66)$$

これを自然な変数で微分すると

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V, N} = Nk_B \frac{3}{2E} \Rightarrow E = \frac{3}{2} Nk_B T, \quad (67)$$

$$\frac{P}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{U, N} = Nk_B \frac{1}{V} \Rightarrow PV = Nk_B T, \quad (68)$$

$$-\frac{\mu}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{U, V} = k_B \left(\frac{5}{2} + \ln \left[\frac{V}{N(2\pi\hbar)^3} \left(\frac{4\pi m E}{3N} \right)^{3/2} \right] \right) - \frac{5}{2} k_B \quad (69)$$

$$= k_B \ln \left[\frac{V}{N(2\pi\hbar)^3} \left(\frac{4\pi m E}{3N} \right)^{3/2} \right], \quad (70)$$

$$\Rightarrow \mu = k_B T \ln \left[\frac{N}{V} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T} \right)^{3/2} \right] \quad (71)$$

このように温度, 圧力, 化学ポテンシャルが計算できる.

- 1662 ボイルの法則 .
- 1687 ニュートンがプリンキピアを出版 .
- 1784 ワットが蒸気機関を発明 .
- 1787 シャルルの法則 (1802: ゲイ-リュサックの法則) .
- 1803 ドルトンの原子説 .
- 1811 アヴォガドロの分子仮説 .
- 1824 カルノー・サイクルの理論 .
- 1827 ブラウン運動の発見 .
- 1831 ファラデーが電磁誘導を発見 .
- 1838 リューヴィルの定理 .
- 1842 マイヤーがエネルギー保存の法則を提唱 .
- 1843 ジュールが熱の仕事当量を測定 .
- 1847 ヘルムホルツによりエネルギー保存の法則 (熱力学の第 1 法則) が確立 .
- 1848 トムソンが絶対温度と絶対零度の提唱 .
- 1850 クラウジウスが熱力学の第 2 法則を定式化 .
- 1860 マクスウェルの気体分子運動論 .
- 1865 マクスウェルが電磁気学を定式化 .
- 1873 ファンデルワールスの状態方程式 .
- 1877 エントロピーに関するボルツマンの原理 .
- 1900 プランクがエネルギー量子を導入 .
- 1902 ギブスが統計力学のアンサンブル理論を定式化 .
- 1905 ネルンストが熱力学の第 3 法則を発見 .
- 1916 エーレンフフェストの断熱定理 .
- 1925 ハイゼンベルグが行列力学を提唱 .

4.5 理想量子気体の分布関数

量子統計力学は「統計物理学 III」で学ぶが、他の科目の学習の便を考え、量子力学的な理想気体の分布関数について簡単に説明しておく。

N 個の自由粒子からなる気体の微視的状態は、3次元の運動量空間の中の格子点で表される平面波のそれぞれの状態にいくつずつの粒子がいるかを指定すれば完全に決まる。

[フェルミ粒子とボース粒子] < 285 – 293 >

素粒子とその複合粒子はフェルミ粒子とボース粒子に分類される。

フェルミ粒子 (Fermion) は半整数スピンを持つ粒子で、粒子の交換に対し符号を変える反対称波動関数でその状態が表される。同一の1粒子状態には一つの粒子しか入れない(たとえば箱の中のひとつの定常波の状態やある運動量 \vec{p} の平面波状態にひとつ)。

ボース粒子 (Boson) は整数スピンを持つ粒子で、粒子の交換に対し不変な対称波動関数でその状態が表される。同一の1粒子状態には力学的相互作用の制限がなければ任意の数の粒子が入ることができる(ひとつの定常波の状態やひとつの運動量 \vec{p} の平面波状態にたくさんの粒子がある)。

[分布関数] < 297 – 307 >

理想気体では、全系の状態は運動量 \vec{p} の平面波状態に粒子がどのように分布しているかで決定される。ここでは全粒子数を N としたとき、運動量 \vec{p} の平面波状態の平均占拠数を $f(\vec{p})$ と書く。つまり

$$\sum_{\vec{p}} f(\vec{p}) = V \int \frac{d^3\vec{p}}{(2\pi\hbar)^3} f(\vec{p}) = N \quad (72)$$

である。1.3 の $f(\vec{v})$ との関係は

$$f(\vec{p}) = \frac{(2\pi\hbar)^3}{Vm^3} f(\vec{v}) \quad (73)$$

マクスウェル・ボルツマン分布 (Maxwell-Boltzmann distribution):

全粒子数を N としたとき、各1粒子状態の占拠数が1よりずっと小さいときの分布である。1.3 の $f(\vec{v})$ を運動量の関数として書きなおすと

$$\begin{aligned} f(p_x, p_y, p_z) &= \frac{N}{V} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T} \right)^{3/2} e^{-(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2mk_B T} \\ &= e^{\beta(\mu - \varepsilon)} \end{aligned} \quad (74)$$

μ は (71) で計算した化学ポテンシャル (1粒子を付け加えるために必要な仕事) である。

$$\mu = k_B T \ln \left[\left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T} \right)^{3/2} \frac{N}{V} \right] \quad (75)$$

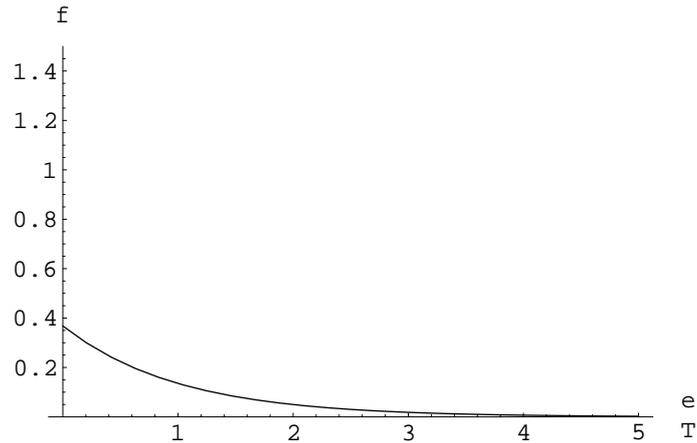


Figure 5: ボルツマン分布 ($\mu = -1, k_B T = 1$)

フェルミ・ディラック分布 (Fermi-Dirac distribution):

低温, 高密度でのフェルミ粒子の分布を表し, 高温, 低密度ではボルツマン分布になる. ひとつの状態には一個以下の粒子しか入っていない.

$$f(p_x, p_y, p_z) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} \quad (76)$$

化学ポテンシャル μ は, 粒子数が与えられた数になるように調節される.

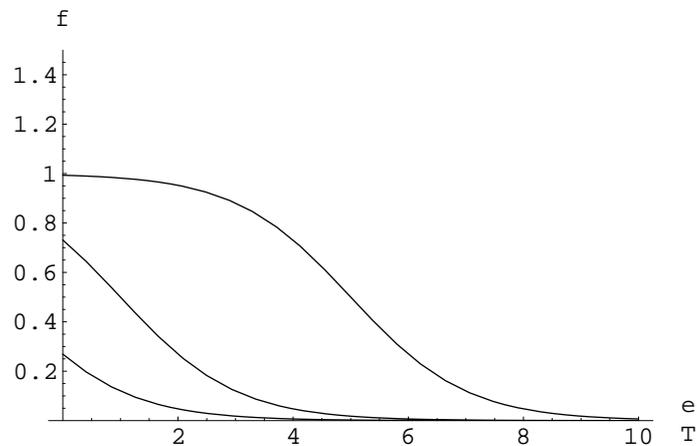


Figure 6: 粒子数を変えたときのフェルミ分布 ($k_B T = 1$): $\mu = -1, \mu = 1, \mu = 5$.

ボース・アインシュタイン分布 (Bose-Einstein distribution):

低温, 高密度でのボース粒子の分布を表し, 高温, 低密度ではボルツマン分布になる. ひとつの状態にたくさんの粒子が入りうる.

$$f(p_x, p_y, p_z) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} - 1} \quad (77)$$

化学ポテンシャル μ は, 粒子数が与えられた数になるように調節される.

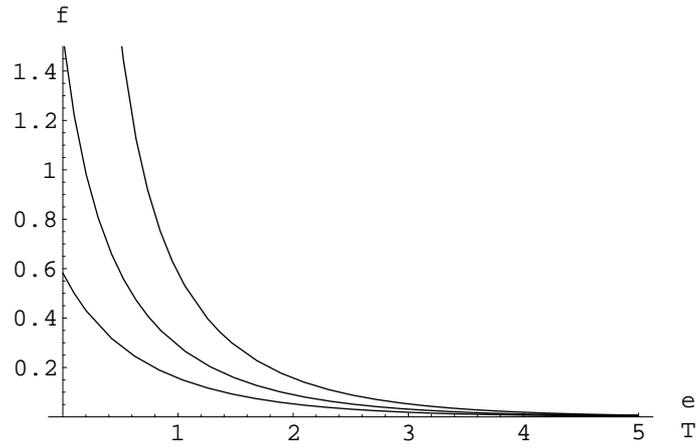


Figure 7: 粒子数を変えたときのボース分布 ($k_B T = 1$) : $\mu = -1, \mu = -0.5, \mu = 0,$

粒子数が自由に変わりうる粒子 (フォノン, フォトンなど) では, エネルギー (自由エネルギー) が最小になるように粒子数が定まるので, $\mu = 0$ になる .

よく使われる数学公式

[ガウス (Gauss) 積分]

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (78)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (79)$$

一般に

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^{2n} e^{-ax^2} dx = \frac{(2n-1)!!}{2^n a^n} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (80)$$

[スターリング (Stirling) の公式]

$n \gg 1$ で

$$\ln n! \approx n \ln \frac{n}{e} \quad (81)$$

または, もう少し精度よく

$$n! \approx \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n \left(1 + \frac{1}{12n} + \dots\right) \quad (82)$$

[ガンマ関数]

積分表示

$$\Gamma(z) = \int_0^{\infty} t^{z-1} e^{-t} dt \quad (83)$$

n が零または自然数のとき

$$\Gamma(n+1) = n! \quad (84)$$

$$\Gamma\left(n + \frac{1}{2}\right) = \frac{(2n)!}{2^{2n} n!} \sqrt{\pi} \quad (85)$$

[d 次元球の体積]

$$V_d(R) = \frac{\pi^{d/2}}{(d/2)\Gamma(d/2)} R^d \quad (86)$$