統計力学 I(2004 年度第1学期)メモ(その3) 北海道大学工学部応用物理学科

2004年5月

担当 固体量子工学講座 土家 琢磨

第2章 ミクロカノニカル分布とエントロピー

第1章では統計力学の基礎となる考え方を学んだ。第2章以降は、これを使って論理を発展 させ、具体的な問題に適用することを試みつつ、様々な手法を学んで行く。

余談:つかみどころのない統計力学?

すでに感じている人もいるかもしれませんが、統計力学のスタイルは力学や電磁気学とは 少し違うようです。例えば解析力学なら、最初にラグランジアンという基礎的な方程式が定 義され、あとはそれを様々な場合について解く方法を学んで行きます。しかし統計力学では、 基礎となるのが「等確率の原理」というある意味漠然としたもので、そこから実際の問題に 応用するための「方程式」にあたるもの(これから出てくる分布関数、分配関数などなど) を導き出すことが一つの主眼になっています。このため、何をやっているのかがわからない うちに、いつの間にか大事な結果が出てきたりして、戸惑うこともしばしばです。この点で、 統計力学を「つかみどころがない」と感じる人がいるかもしれません。講義でも出来るだけ、 ポイントがつかめるように話すつもりですが、皆さんもどこがポイントなのかを考えながら 学習して下さい。もちろん方程式にあたるものを探し出したあとは、力学などと似たような 展開になります。

前章の終わりに、統計力学の基礎となるのは「**等確率の原理**」、すなわち「エネルギーと粒子 数が一定の孤立系では実現可能なすべての量子状態は等確率で実現する」、が統計力学の基礎と なっていること、エントロピーや絶対温度の統計力学的な定義、熱平衡状態のおいてはエント ロピーが最大になっていることなどを学んだ。本章ではこれらを使って、孤立した理想気体や 振動子系、二準位系、常磁性体をなどの性質を調べ、その手法を習得して行く。さらに、同種 粒子同士(たとえば電子同士、陽子同士)が区別できないことの重要性を学ぶとともに、分布 関数の一つであるマックスウェル・ボルツマン分布を導く。

まず初めに理想気体の問題に適用してみることにしよう。熱力学で学んだと思うが、理想気体とは「ボイル・シャルルの法則が完全に成り立つ=分子間力の働かない=各分子の運動が完全に独立な仮想的気体」である。この性質を統計力学的に考察するには、まずその構成要素である各分子(粒子)の量子力学的性質について知る必要がある。

復習:ボイル・シャルルの法則

ボイル・シャルルの法則=ボイルの法則+シャルルの法則:PV = RT、

ボイルの法則: PV = 一定、

シャルルの法則: $V(T) = V(273.15K) \times \frac{T}{273.15}$)

2-1 自由粒子の量子力学

理想気体の各分子の運動は独立、すなわち互いに影響は及ぼさないのであるから、各分子の運動を知るには、自由な1粒子の運動がわかればよい。本節では理想気体の性質を論じるための下準備として、この自由粒子の基本的な性質を量子力学に基づいて考えてみる。

(自由粒子の量子力学については、詳しくは量子力学Iの講義で学ぶはずです。)

自由粒子の量子力学

古典力学では、粒子の状態は粒子の位置ベクトル \vec{r} と運動量 \vec{p} で指定されたが、量子力学 では波動関数 $\varphi(\vec{r},t)$ で指定される。波動関数は、その振幅の二乗 $|\varphi(\vec{r},t)|^2$ がその粒子の確率 密度(存在確率)を表すものとして解釈されている。古典力学では粒子のある時刻での粒子 の位置を知ることが出来たが、量子力学では粒子の位置は確率的にしかわからないのである。

これは前章の終わりで見た**不確定性原理**の一例である。 位置の不確定性 Δ*x* と運動量の不確定 性 Δ*p* との間には

$\Delta x \Delta p \sim \hbar$

の関係がある。この関係は、位置xが精密に定まれば運動量pを決めることは不可能で、逆に 運動量pが定まれば位置xを知ることは不可能であることを表している。

このことは日常的に経験している古典力学の世界で、起こっているように「見える」ことと は全く違うので、最初は想像しにくいかもしれないが、今後さまざまな例を見ていくうちに、 すこしずつ慣れてくるはずである。

一次元系の自由粒子

一次元空間中の自由粒子の波動関数は、シュレディンガー方程式

$$i\hbar \frac{\partial \varphi(x,t)}{\partial t} = \left(-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} + U\right) \varphi(x,t)$$

のポテンシャルU = 0 での解として、 $\varphi(x,t) = a \exp[i(kx - \omega t)]$ という進行波の形で与えられる。

ここで振動数 ω と粒子のエネルギーEとの間には $E = \hbar \omega$ の関係がある。

このときの確率密度は波動関数の振幅の二乗、すなわち

$$\left|\varphi(x,t)\right|^{2} = \left|a\exp\left[i\left(kx - \omega t\right)\right]\right|^{2} = a * \exp\left[-i\left(kx - \omega t\right)\right] \times a\exp\left[i\left(kx - \omega t\right)\right] = \left|a\right|^{2} = -\Xi$$

となる。ここでaは規格化定数で、確率密度を全空間で積分すると1になるようにとる。波数kと運動量 pの関係は $p = \hbar k$ で表され、このときの粒子の運動エネルギーTは

$$T = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{p^2}{2m}$$

である。また、これにポテンシャルエネルギーUを加えた全エネルギーE = T + Uと波動関数の振動数 ω との間には、

 $E = \hbar \omega$

の関係がある。

復習:1次元の場合、波数の正負は

k > 0 : 正の方向に進む波

k < 0:負の方向に進む波

のように波の進行方向を表しているんだったよね。3次元の場合は波の進む方向を表しま す。どうしてそうなるのか分からない人は、時間依存性も含めた波の式と図を書いて、考 えてみて下さい。

有限の領域に閉じこめられた粒子

少々異なる例として、粒子がポテンシャルが無限大(∞)の障壁によって、長さLの有限 の領域(0 < x < L)に閉じこめられている状況を考えてみよう。古典力学の場合には、粒子 は壁(領域の両端)で反射されて、そこで運動量の方向が逆になるが、量子力学では壁で 0 になるという境界条件を満たすように、波動関数を決めなくてはならない。すなわち

$$\varphi(0) = \varphi(L) = 0$$

である。ここで、時間依存性を除いて波動関数を書いた。(すぐあとの「解説」を参照のこと。) これを満たすには波動関数が

$$\varphi(x) = a \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) = a \sin(kx)$$
$$= \frac{a}{2i} \left[\exp(ikx) - \exp(-ikx)\right],$$
$$(n = 1, 2, 3, \cdots)$$

であればよい。ここで、波数kも、それにhを乗じた運動量も

$$p = \frac{n\pi\hbar}{L} \qquad (n = 1, 2, 3, \cdots)$$

のように量子化され、離散的(とびとび)になっている。これは古典力学には見られない、 量子力学のひとつの特徴である。今考えている問題に関する量子数は*n,k,p*のどれであると 言っても差し支えない。互いに1対1の関係にあるからである。上記の波動関数は、正の向 きの進行波と負の向きの進行波を重ね合わせた定在波になっており、古典力学の往復運動に 対応していると考えることが出来る。

質量 m の粒子の運動エネルギー ε は、運動量 p を用いて $\varepsilon = p^2/2m$ で書ける。これに上で求めた運動量を代入すれば、

$$\varepsilon = \frac{1}{2m} \left(\frac{n\pi\hbar}{L} \right)^2 = \frac{\left(\pi\hbar\right)^2}{2mL^2} n^2$$

となり、運動エネルギーもやはり量子化されていることがわかる。

解説: 波動関数の時間依存性

時間依存性も含めた波動関数は、これに $\exp(-i\omega t) = \exp(-iEt/\hbar)$ を掛ければ得られる。しかし、ポテンシャルエネルギーの基準は任意に選べることを考えると、 ω はいくらでも変えることができる。ポテンシャルの基準を変えても出てくる物理的な結果が変わってはいけないし、実際エネルギーは波動関数の大きさの二乗である確率密度には顔を出さない。波動関数の時間依存性は、異なる状態の間のエネルギー差を問題にする場合以外は、あまり重要ではないのである。

余談:トンネル効果

ここでは無限に大きな(高い)ポテンシャル障壁を考えたので、粒子は障壁に進入できず、境界で波動関数が0となるような境界条件を用いることになった。しかし、障壁の高さが有限の場合には、粒子の持っているエネルギーが障壁のポテンシャルよりも低い場合でも、なんと粒子は障壁の中に進入出来るのである。これは量子力学では**運動エネルギーが負**になることも許されることと関係している。

波動関数の大きさは障壁の内部に進むにつれて小さくなって行くが、障壁が薄け れば、障壁の反対側でも波動関数の大きさは有限である。このことは、粒子が障壁 を通り抜けることが出来ることを意味している。これはトンネル効果と呼ばれる古 典力学では予想できない現象である。

周期的境界条件

量子力学では、考えている系の大きさや形を定める境界条件として**周期的境界条件**と呼ばれる条件がよく用いられる。これは、たとえば長さLの一次元の系(世界)を考え、座標が 0≤x<Lを満たすとしたときに、xとx+Lとが同等になるような境界条件である。長さLの ヒモの端と端をつなぎ合わせたと考えれば理解しやすいだろう。これを波動関数に適用すれ ば

$$\varphi(x+L) = \varphi(x)$$

である。

ポテンシャルエネルギーが 0 の場合には、波動関数は平面波 $\varphi(x) = a \exp(ikx)$ で表されたが、 これが周期的境界条件を満たすようにすることは難しくない。すなわち

$$\exp\left[ik(x+L)\right] = \exp(ik)$$

を満たすようにすれば良いのである。この式の両辺を $\exp(ikx)$ で割れば $\exp(ikL)=1$ となる。この式は $kL=2n\pi$ であれば成り立つから、波数 k が

$$k = \frac{2n\pi}{L}$$
 (nは整数)

を満たせばよいことがわかる。前項の閉じ込められた粒子の場合と同様、周期的境界条件を適用した場合も波数 k や運動量 $p = \hbar k = 2\pi \hbar n/L$ は、やはり離散的になっている。その間隔は $2\pi \hbar/L$ である。運動エネルギー ε に関しても

$$\varepsilon = \frac{1}{2m} \left(\frac{2n\pi\hbar}{L}\right)^2 = \frac{\left(2\pi\hbar\right)^2}{2mL^2} n^2$$

となり、やはり量子化されている。

ちょっと解説:円形ではないのに?

さて、円形ではない物体にこのような人工的な境界条件を適用することに、違和感を感 じる人もいるかもしれない。しかし、系の大きさLが考察の対象の長さのスケールよりも 十分に大きい場合には、得られる結果は境界条件にほとんど依存しないので、どのような 境界条件を用いるかは問題にならない。

3次元空間の粒子の波動関数とエネルギー

さて、3次元空間に周期的境界条件を適用した時の様子を頭に思い描くことは、一次元の ヒモの場合と比べると容易ではないが、式の上ではそれほど難しくはない。すなわち

$$\varphi(x+L, y, z) = \varphi(x, y+L, z) = \varphi(x, y, z+L) = \varphi(x, y, z)$$

である。これより、波数ベクトルを $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$ とすると、それぞれの方向に対して一次元の 場合と同様に

$$k_x = \frac{2n_x\pi}{L}, k_y = \frac{2n_y\pi}{L}, k_z = \frac{2n_z\pi}{L}$$

を得る。 n_x, n_y, n_z は整数である。運動量 $\vec{p} = (p_x, p_y, p_z)$ は

$$p_x = \frac{2\pi\hbar}{L}n_x, p_y = \frac{2\pi\hbar}{L}n_y, p_z = \frac{2\pi\hbar}{L}n_z$$

となるから、一粒子が取り得る運動量 (p_x, p_y, p_z) は、三次元運動量空間に体積 $(2\pi\hbar/L)^3$ に一

つの割合で等間隔に分布する。(教科書では「一様に」と表現されている。一様という言葉は 「まんべんなく」とか「偏りなく」という意味でよく使われる。)

エネルギー ε と運動量 \vec{p} との関係は

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$$
$$= \frac{1}{2m} \left(\frac{2\pi\hbar}{L}\right)^2 \left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2\right)$$

であり、運動エネルギーもやはり量子化されていることがわかる。エネルギーが ε より小さ

©2004 土家 琢磨

い量子状態の数 $\Omega(\varepsilon)$ は、運動量空間における半径 $\sqrt{2m\varepsilon}$ の球の体積が $(4\pi/3)(2m\varepsilon)^{3/2}$ であることから、

$$\Omega(\varepsilon) = \frac{1}{\left(\frac{2\pi\hbar}{L}\right)^3} \frac{4\pi}{3} (2m\varepsilon)^{3/2}$$
$$= \frac{V}{\left(2\pi\hbar\right)^3} \frac{4\pi}{3} (2m\varepsilon)^{3/2}$$

となる。ただし $V = L^3$ は系の体積である。

参考:有限な領域に閉じ込められた粒子の状態数

教科書では周期的境界条件が用いられているが、ここではそれよりも有限の領域に閉じ 込められた粒子について考えてみる。一辺の長さが*L*の立方体(0<*x*, *y*, *z* < *L*)に粒子 が閉じこめられていると仮定するのである。

x, *y*, *z* の 3 方向の粒子の運動は独立で、このときの波動関数は 3 方向の波動関数を掛け 合わせたものとなる。前項と同様に壁で波動関数が 0 になるとすると、

$$\varphi(\vec{r}) = a \sin\left(\frac{n_1 \pi}{L} x\right) \sin\left(\frac{n_2 \pi}{L} y\right) \sin\left(\frac{n_3 \pi}{L} z\right)$$
$$= a \sin\left(k_1 x\right) \sin\left(k_2 y\right) \sin\left(k_3 z\right),$$
$$(n_1, n_2, n_3 = 1, 2, 3, \cdots)$$

が得られる。運動量は

$$p_x = \frac{\pi\hbar}{L}n_1, p_y = \frac{\pi\hbar}{L}n_2, p_z = \frac{\pi\hbar}{L}n_3$$

のように量子化され、一粒子が取り得る運動量 $\left(p_x, p_y, p_z\right)$ は、三次元運動量空間の第一象

限に、体積 $\left(\pi \hbar/L\right)^3$ に一つの割合で等間隔に分布する。第一象限に限る理由は、今考えた 境界条件の下では、運動量が正の値しか取らないからである。

エネルギー ε と運動量 \vec{p} との関係は

$$\varepsilon = \frac{|\vec{p}|^2}{2m} = \frac{(\pi\hbar)^2}{2mL^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)$$

であり、運動量同様エネルギーも量子化されていることがわかる。エネルギーが ε より小さい量子状態の数 $\Omega(\varepsilon)$ は、運動量空間における半径 $\sqrt{2m\varepsilon}$ の球の第一象限の部分の体積

が
$$(1/8) (4\pi/3) (2marepsilon)^{3/2}$$
であることから、

$$\Omega(\varepsilon) = \frac{1}{8} \frac{1}{\left(\frac{\pi\hbar}{L}\right)^3} \frac{4\pi}{3} (2m\varepsilon)^{3/2}$$
$$= \frac{V}{\left(2\pi\hbar\right)^3} \frac{4\pi}{3} (2m\varepsilon)^{3/2}$$

となる。ただし $V = L^3$ は容器の体積である。

周期的境界条件とは境界条件が異なるにもかかわらず、状態数が同じ式で表されている ことに注意!

状態密度

粒子が取り得る状態数の単位エネルギーあたりの数を**状態密度(重要)**という。これを $W(\varepsilon)$ とすると、これと $\Omega(\varepsilon)$ との間には

$$\Omega(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{\varepsilon} W(\varepsilon) d\varepsilon$$

の関係があるから、両辺を ε で微分して

$$W(\varepsilon) = \frac{d\Omega(\varepsilon)}{d\varepsilon}$$

を得る。

3次元の自由粒子の場合には、上で求めたΩを使って

$$W(\varepsilon) = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \frac{4\pi}{3} (2m)^{3/2} \frac{3}{2} \sqrt{\varepsilon}$$
$$= \frac{2\pi V}{(2\pi\hbar)^3} (2m)^{3/2} \sqrt{\varepsilon}$$

となる。従って3次元空間の自由粒子の状態密度は、エネルギーの平方根に比例することがわかる。(常識)ただし、エネルギーが運動量の二乗に比例しない場合には、状態密度はここで得られたものとは異なる。

練習問題:1次元空間と2次元空間の自由粒子の状態密度を求め、そのエネルギー依存 性の特徴を述べよ。(この結果も常識)

2-2 理想気体のエントロピー:同種粒子が区別できないこと

前節で調べた一粒子の量子状態についての知識をもとに、本節では*N*個の自由粒子からなる系のエントロピーを調べ、**同種粒子が区別できない**ということの重要性を学ぶ。

また、孤立系のエントロピーを求めることで、**温度とエネルギーの関係を導く方法(超重** 要)を習得する。 多粒子系の量子状態とエントロピー

まず系全体の量子状態を考える。一粒子の量子状態はその量子数によって定まるから、**独 立な多粒子系の量子状態は、それぞれの粒子の運動量を定めることで一意的に定まる**。各粒 子に 1, 2, 3,... と番号を付け、*i* 番目の粒子の運動量ベクトルを $\vec{p}_i = (p_{xi}, p_{yi}, p_{zi})$ とすれば、*N* 個のベクトルの組 $(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \vec{p}_3, \dots \vec{p}_N)$ がこの系の量子状態を定める。それぞれのベクトルは 3 つ の成分から成るから、これは 3*N* 次元の運動量ベクトル $(p_1, p_2, p_3, \dots p_{3N})$ と考えることも出来 る。前節で見たように、これらのベクトルの成分は

$$p_j = \frac{2\pi\hbar}{L}n_j$$
 (n_j は整数)

のように量子化されている。このことから、 *N* 個の粒子の量子状態を表す 3*N* 次元の波数ベ クトルの取り得る点は、3*N* 次元の運動量空間の体積 $V_0 = (2\pi\hbar/L)^{3N} = (2\pi\hbar)^{3N} / V^N$ に一つの割 合で等間隔に分布することがわかる。

この系全体のエネルギーは各粒子のエネルギーの和をとることで

$$E = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^{N} \left| \vec{p}_i \right|^2 = \frac{1}{2m} \sum_{j=1}^{3N} p_j^2$$
$$= \frac{1}{2m} P^2$$

となる。ここで

$$P = \left(\sum_{j=1}^{3N} p_j^2\right)^{1/2}$$

は、3N次元の運動量空間における運動量ベクトルの大きさを表す。

さて、**エントロピーを求める**ためには、**特定のエネルギー周辺の状態数を求める**ことが必要になる。このためにまずエネルギーが*E*より小さい量子状態の数 $\Omega(E)$ を知る必要がある。 (1 粒子の場合は少し前に導いた。)これは3N次元の運動量空間で、半径が $P_0 = \sqrt{2mE}$ の球内に存在する量子状態の数として求めることが出来る。n次元空間の半径Rの球の体積 $V_n(R)$ は

$$V_n(R) = \frac{2\pi^{n/2}}{n\Gamma(n/2)}R^n$$

で与えられる。(この式はまあこんなものかと思っておいて OK。)ここで**ガンマ関数** $\Gamma(z)$ は

$$\Gamma(z) = \int_0^\infty t^{z-1} e^{-t} \mathrm{d}t$$

で定義される関数で、*n*=0,1,2,…の場合には

$$\Gamma(n+1) = n!,$$

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

となる。(ちょっと重要)これを用いると

$$\Omega(E) = \frac{V_{3N}(P_0)}{V_0}$$

= $\frac{\frac{2\pi^{3N/2}}{3N\Gamma(3N/2)} (2mE)^{3N/2}}{\frac{(2\pi\hbar)^{3N}}{V^N}}$
= $\frac{V^N}{(2\pi\hbar)^{3N}} \frac{2\pi^{3N/2}}{3N\Gamma(3N/2)} (2mE)^{3N/2}$

が得られる。

エネルギーが $E \ge E + \Delta E$ の間にある状態数W(E)は、 $\Omega(E)$ が滑らかで ΔE が十分小さければ

$$W(E) = \frac{d\Omega(E)}{dE} \Delta E$$

と書けるから、

$$W(E) = \frac{V^{N}}{\left(2\pi\hbar\right)^{3N}} \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma\left(3N/2\right)} \left(2mE\right)^{3N/2} \frac{\Delta E}{E}$$

である。これから**ボルツマンの原理によりエントロピーを求める**と、

$$S(E) = k_{\rm B} \log W(E)$$

= $k_{\rm B} \log \left[\frac{V^{N}}{(2\pi\hbar)^{3N}} \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)} (2mE)^{3N/2} \frac{\Delta E}{E} \right]$
= $k_{\rm B} \left[N \log V - 3N \log (2\pi\hbar) + \frac{3N}{2} \log \pi - \log \Gamma(3N/2) + \frac{3N}{2} \log (2mE) + \log \left(\frac{\Delta E}{E}\right) \right]$
= $Nk_{\rm B} \left[\log V + \frac{3}{2} \log \left(\frac{2\pi mE}{(2\pi\hbar)^{2}}\right) \right]$
 $-k_{\rm B} \log \Gamma(3N/2) + k_{\rm B} \log \left(\frac{\Delta E}{E}\right)$

となる。ガンマ関数の対数は、スターリングの公式
$$\log n! \cong n \log n - n$$

を用いて

$$\log \Gamma(n+1) = \log n! \cong n \log n - n,$$

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

$$= \log(2n)! - 2n \log 2 - \log n! + \frac{1}{2} \log \pi$$

$$\cong (2n \log 2n - 2n) - 2n \log 2$$

$$-(n \log n - n) + \frac{1}{2} \log \pi$$

$$= n \log n - n + \frac{1}{2} \log \pi$$

となるが、 $n \gg 1$ の場合には $(n \log n - n) \gg (1/2) \log \pi$ であり、また(3N)/2と比べると1または1/2が無視できることから、いずれの場合にも

$$\log \Gamma\left(\frac{3N}{2}\right) \cong \left(\frac{3N}{2}\right) \log\left(\frac{3N}{2}\right) - \left(\frac{3N}{2}\right)$$

となる。これを代入しNに比例する項に比べて小さい $k_{\rm B}\log(\Delta E/E)$ を無視すると、エントロピーとして

$$S(E) \cong Nk_{\rm B} \left\{ \frac{3}{2} \log \left[\frac{4\pi mE}{3(2\pi\hbar)^2 N} \right] + \log V + \frac{3}{2} \right\}$$

を得る。

エントロピーの示量性

ここで、状態を変えずに体積も粒子数もて 2 倍にすることを考えよう。エントロピーの定 義は $S(E) = k_{\rm B} \log W(E)$ であった。系の大きさを 2 倍とすれば、取り得る状態の数は W^2 とな るから

$$S(2E) = k_{\rm B} \log W^2 = 2k_{\rm B} \log W$$
$$= 2S(E)$$

で、エントロピーは示量的な量になっている。

では、上で得られた理想気体のエントロピーの式ではどうなるだろうか。それにはN, E, Vをすべて 2 倍すればよい。すなわち

$$S_{2}(2E) = (2N)k_{B} \left\{ \frac{3}{2} \log \left[\frac{4\pi m (2E)}{3(2\pi\hbar)^{2}(2N)} \right] + \log (2V) + \frac{3}{2} \right\}$$
$$= 2Nk_{B} \left\{ \frac{3}{2} \log \left[\frac{4\pi m E}{3(2\pi\hbar)^{2} N} \right] + \log V + \log 2 + \frac{3}{2} \right\}$$
$$= 2S(E) + 2Nk_{B} \log 2$$

となる。どういうわけか2倍にならず $2Nk_{\rm B}\log 2$ という余計な項がついてしまった。何かおかしいのだろうか?

同種粒子から成る系の状態数

じつはこれには**同じ種類の粒子が区別出来ない**という、古典力学には見られない、量子力 学の特徴が関係している。上の議論では各粒子に番号を付け、その量子数を決めることで全 体の量子状態が定まるものと考えている。古典力学においてはこのことは正しい。一つの粒 子に注目し、その粒子の動きを追い続けることが出来ることは、日常的に経験していること である。しかし、量子力学に従うミクロな世界では粒子は波として振る舞うので、一つの粒 子に着目してその運動を追いかけることは不可能なのである。従って二粒子の状態(*n*_a,*n*_b)と

 (n_{b}, n_{a}) は同じ状態であって、これを2つの状態と数えてはいけない。従って上で求めたWは 過大評価されているのである。

これを修正するには、N個の粒子の入れ替え方である N/で割ればよい(重要)から、

$$W(E) = \frac{V^{N}}{(2\pi\hbar)^{3N}} \frac{\pi^{3N/2}}{N!\Gamma(3N/2)} (2mE)^{3N/2} \frac{\Delta E}{E}$$

となり、エントロピーは

$$S(E) \cong Nk_{\rm B} \left\{ \frac{3}{2} \log \left[\frac{4\pi mE}{3(2\pi\hbar)^2 N} \right] + \log V + \frac{3}{2} \right\} - k_{\rm B} \log N!$$
$$\cong Nk_{\rm B} \left\{ \frac{3}{2} \log \left[\frac{4\pi mE}{3(2\pi\hbar)^2 N} \right] + \log V + \frac{3}{2} \right\} - Nk_{\rm B} \left[\log N - N \right]$$
$$= Nk_{\rm B} \left\{ \frac{3}{2} \log \left[\frac{4\pi mE}{3(2\pi\hbar)^2 N} \right] + \log \left(\frac{V}{N} \right) + \frac{5}{2} \right\}$$

となる。この式でN, E, Vをすべて 2 倍すればSも 2 倍になり、理想気体のエントロピーを 示量的な量とすることが出来た。

温度とエネルギーの関係

このエントロピーの式から温度を求める(重要)と

$$\frac{1}{T} = \frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}E} = \frac{3Nk_{\mathrm{B}}}{2E}$$

となるから、理想気体のエネルギーは

$$E = \frac{3}{2}Nk_{\rm B}T$$

となる。これは第4章で学ぶエネルギー等分配則と関係した式である

気体の分子配分のエントロピー

教科書では、1-1節で分子を区別していると言っているが、1/n!(N-n)!のファクターがかか

っているので、左右それぞれの部屋に入っている粒子は区別してはいない。従って、教科書の この項の説明は正しくないと考えられる。

2-3 理想気体の速度分布則

本節では、理想気体における分子のエネルギー分布を調べてみよう。これを通して**ラグランジュの未定係数法**という手法を学ぶ(復習する?)とともに、マックスウエル・ボルツマン分布(超超重要)を導く。

粗視化された分子分布

もしもある瞬間の理想気体のミクロな状態が観測出来るとすれば、各分子はさまざまな量

子状態をとっているはずである。しかし前章で述べたように、10²⁴個もの分子の状態を知る ことは不可能であるし、その必要も無い。実際には粗視化することにより必要かつ十分な情 報を得ることが出来る。

分子分布に粗視化を行うため、まず1粒子状態をエネルギーによってグループに分け、エネルギーの低いほうから1,2,3,...と番号をつける。このとき次の方針に従ってグループ分けを行う。

- 1. エネルギーの幅は十分に小さく、一つのグループに属する量子状態のエネルギーは、 中心の値で代表させることが出来る。
- 2. 各グループに属する量子状態の数は十分に多い。

グループlに属する量子状態の数、エネルギーおよびそれを占める分子の数をそれぞれ M_l, E_l, N_l とする。このとき (N_1, N_2, N_3, \cdots) が粗視化された分子分布である。全粒子数と全エネルギーは

$$N = \sum_{l} N_{l},$$
$$E = \sum_{l} N_{l} E_{l}$$

となる。

分子分布の関数としてのエントロピー

特定の分子分布(N₁, N₂, N₃,…)が成立している場合のエントロピーを求めるために、まず

全系の量子状態の数を求める。グループ1に注目すると、 M_1 個の量子状態に N_1 個の分子が 分布している。 $M_1 \gg N_1$ の場合には、同じ状態を二つ以上の分子が占める可能性は無視して 良いから、 N_1 個の分子の M_1 個の量子状態への分布の仕方は、分子が区別できないことを考 慮すると

$$\frac{M_1^{N_1}}{N_1!}$$

通りである。他のグループについても同様であるから、分布 $\left(N_1, N_2, N_3, \cdots
ight)$ での全系の量子

状態の数は

$$W(N_1, N_2, N_3, \cdots) = \prod_l \frac{M_l^{N_l}}{N_l!}$$

となる。エントロピーはボルツマンの原理とスターリングの公式を用いて

$$S(N_{1}, N_{2}, N_{3}, \cdots) = k_{B} \log W(N_{1}, N_{2}, N_{3}, \cdots)$$
$$= k_{B} \log \prod_{l} \frac{M_{l}^{N_{l}}}{N_{l}!}$$
$$= k_{B} \sum_{l} \left(\log M_{l}^{N_{l}} - \log N_{l}! \right)$$
$$\cong k_{B} \sum_{l} \left(N_{l} \log M_{l} - N_{l} \log N_{l} + N_{l} \right)$$
$$= k_{B} \sum_{l} N_{l} \left(\log \frac{M_{l}}{N_{l}} + 1 \right)$$

となる。

熱平衡状態でエントロピーが最大になっていることは、前章で学んだ。したがって、熱平 衡状態の分子分布を求めるためには、求めたエントロピーが最大になる条件を探せばよい(重 要)。このとき全粒子数と全エネルギーが

$$N = \sum_{l} N_{l},$$
$$E = \sum_{l} N_{l} E_{l}$$

となる、という条件も同時に満たさなくては成らない。このような**条件付きの極値問題**を解 く方法に、**ラグランジュの未定係数法**がある。

ラグランジュの未定係数法

条件

$$g(x, y) = C$$

の下で

u = f(x, y)

の極値を求めることを考える。そのためには条件式によって y は x の関数として定まっているとして

$$\frac{du}{dx} = \frac{d}{dx} f(x, y(x))$$
$$= \frac{\partial}{\partial x} f(x, y) + \frac{\partial}{\partial y} f(x, y) \frac{dy}{dx}$$
$$= 0$$

を解けば良い。条件式をxで微分して変形すると

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{\partial g(x, y)/\partial x}{\partial g(x, y)/\partial y}$$

となるが、これを上の式に代入して変形すると

$$\frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \frac{\partial g(x, y)}{\partial y} - \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \frac{\partial g(x, y)}{\partial x} = 0$$

を得る。

一方、ラグランジュの未定係数法では、未定係数 a を用いて

$$\tilde{u} = f(x, y) - \alpha g(x, y)$$

とおき、その極値を求めるために*x*と*y*で偏微分する。そうすると

$$\begin{cases} \frac{\partial \tilde{u}}{\partial x} = \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} - \alpha \frac{\partial g(x, y)}{\partial x} = 0, \\ \frac{\partial \tilde{u}}{\partial y} = \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} - \alpha \frac{\partial g(x, y)}{\partial y} = 0 \end{cases}$$

が成り立たなくてはならないが、この連立方程式からαを消去すると

$$\frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \frac{\partial g(x, y)}{\partial y} - \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \frac{\partial g(x, y)}{\partial x} = 0$$

と、先ほどと同じ式が得られ、上の連立方程式の解が条件付き極値の問題の解となっている ことがわかる。従って条件付き極値の問題を解くには、上の連立方程式を解けばよい。これ がラグランジュの未定係数法である。

熱平衡の分子分布

ではこのラグランジュの未定係数法を用いて、**エントロピーの条件付き極値**を求めてみよう。この問題では条件式が2つあるため、2つの未定係数*a*,*b*を用いて

$$\tilde{S}(N_1, N_2, N_3, \cdots) = k_{\rm B} \sum_l N_l \left(\log \frac{M_l}{N_l} + 1 \right) - a \sum_l N_l - b \sum_l N_l E_l$$

を最大にすることを考える。 N, で偏微分すると

$$\frac{\partial \tilde{S}(N_1, N_2, N_3, \cdots)}{\partial N_l} = k_{\rm B} \log \frac{M_l}{N_l} - a - bE_l = 0$$

より

$$\log \frac{N_l}{M_l} = -\frac{a + bE_l}{k_{\rm B}}$$

となるから、これを指数関数の肩に乗せて

$$\frac{N_l}{M_l} = e^{-\alpha - \beta E_l}$$

を得る。ただし $\alpha = a/k_{\rm B}, \beta = b/k_{\rm B}$ である。 $\alpha \ge \beta$ は全粒子数と全エネルギーの条件式

$$\sum_{l} M_{l} e^{-\alpha - \beta E_{l}} = N,$$
$$\sum_{l} M_{l} E_{l} e^{-\alpha - \beta E_{l}} = E$$

を用いて、 $N \ge E$ の関数として得られる。占有確率 N_i/M_i をエントロピーの式に代入する

$$S(N_1, N_2, N_3, \cdots) \cong k_{\rm B} \sum_l N_l \left(\log \frac{M_l}{N_l} + 1 \right)$$
$$= k_{\rm B} \sum_l N_l \left(\alpha + \beta E_l + 1 \right)$$
$$= k_{\rm B} \left\{ N(\alpha + 1) + \beta E \right\}$$

となる。この式と上記の条件式の第一式を α, β がEの関数であることを考慮してEで微分すると

$$\frac{\partial S(N_1, N_2, N_3, \cdots)}{\partial E} = k_{\rm B} \left(N \frac{\partial \alpha}{\partial E} + E \frac{\partial \beta}{\partial E} + \beta \right),$$
$$\sum_{l} M_{l} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial E} + E_{l} \frac{\partial \beta}{\partial E} \right) e^{-\alpha - \beta E_{l}} = 0$$

となるが、この第2式に条件式を適用すると

$$\sum_{l} M_{l} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial E} + E_{l} \frac{\partial \beta}{\partial E} \right) e^{-\alpha - \beta E_{l}} = \sum_{l} M_{l} e^{-\alpha - \beta E_{l}} \frac{\partial \alpha}{\partial E} + \sum_{l} M_{l} E_{l} e^{-\alpha - \beta E_{l}} \frac{\partial \beta}{\partial E}$$
$$= N \frac{\partial \alpha}{\partial E} + E \frac{\partial \beta}{\partial E} = 0$$

を得る。これを $\partial S/\partial E$ の式に代入すると

$$\frac{\partial S}{\partial E} = k_{\rm B}\beta$$

となるが

$$\frac{\partial S}{\partial E} \equiv \frac{1}{T}$$

であるから

$$\beta = \frac{1}{k_{\rm B}T}$$

であることがわかる。

先ほど求めた

$$\frac{N_l}{M_l} = e^{-\alpha - \beta E_l}$$

より、グループ*l* に属する一つの量子状態*i* を粒子が占める確率を \overline{n}_i 、エネルギーを ε_i とする と $\varepsilon_i \simeq E_i$ であるから、

$$\overline{n}_i = e^{-\alpha - \varepsilon_i / k_B T}$$

となる。粒子数は N であるから、各量子状態 i を粒子が占める確率の和をとると

$$\sum_{i} \overline{n_i} = N$$

が成り立つ。従って

$$\sum_{i} \overline{n}_{i} = e^{-\alpha} \sum_{i} e^{-\varepsilon_{i}/k_{B}T} = N$$

より、

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{\sum_{i} e^{-\varepsilon_i/k_B T}}$$

となり

$$\overline{n}_{i} = \left(\frac{N}{\sum_{j} e^{-\varepsilon_{j}/k_{B}T}}\right) \exp\left[-\frac{\varepsilon_{i}}{k_{B}T}\right]$$

を得る。

この結果は、温度*T*においてエネルギー ε の量子状態を粒子が占有する確率 $n(\varepsilon)$ が

$$n(\varepsilon) = \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_{\rm B}T}\right)$$

で与えられることを示している。この分布をマックスウェル・ボルツマン分布(マックスウェ ル分布、ボルツマン分布)(超超重要)という。

等確率の原理というとてもシンプルな仮定から、マックスウェル・ボルツマン分布という 美しい結果が導き出せてしまうことは、ちょっと感動的である。

この分布を導く過程で、一つの量子状態を同時に2つ以上の粒子が占める確率は無視した。 このためマックスウェル分布は $\bar{n}_i \ll 1$ が成り立つ場合にのみ正しく、この場合には後で出てく るフェルミ粒子(スピンが半整数:1/2,3/2,5/2,…)、ボーズ粒子(スピンが整数:1,2,3,…)の どちらでも成立する。この条件が成り立たない場合には、それぞれフェルミ分布関数、ボーズ 分布関数を用いなければならない。これらについては第7章で学ぶ。

マックスウェル・ボルツマンの速度分布則

次に、前項の結果を変形して、理想気体分子の速度分布を求めてみよう。このようなこと をするのは、実際の気体の速度分布がほぼこの結果に従っていることを、実験によって確か めることが出来るためである。

一辺の長さがLの箱に閉じこめられた理想気体では、1 粒子量子状態は運動量空間に密度

V/(2πħ)³で均一に分布しているので、1 粒子状態の和は

$$\sum_{i} \cdots \rightarrow \frac{V}{\left(2\pi\hbar\right)^3} \int \int_{-\infty}^{\infty} dp_x dp_y dp_z \cdots$$

のように運動量空間での積分で置き換えることができる。運動量 p の1粒子状態のエネルギーは

$$\varepsilon_i = \frac{p^2}{2m} = \frac{\left(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2\right)}{2m}$$

であるから、

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{\frac{V}{\left(2\pi\hbar\right)^3}} \int \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\left(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2\right)/2mk_{\rm B}T\right] dp_x dp_y dp_z}$$

となる。分母の積分は

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-ax^2\right) dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

より、 $a = 1/2mk_{\rm B}T$ とおくと

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{p_x^2}{2mk_{\rm B}T}\right) dx = \sqrt{2\pi mk_{\rm B}T}$$

となるが、これは p_y, p_z についても同様なので、

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{\frac{V}{(2\pi\hbar)^3} (2\pi m k_{\rm B}T)^{3/2}} = \frac{N}{V} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m k_{\rm B}T}\right)^{3/2}$$

を得る。これより運動量の大きさ pの1粒子状態を粒子が占める確率は

$$\overline{n}_{p} = \frac{N}{V} \left(\frac{2\pi\hbar^{2}}{mk_{\rm B}T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{p^{2}}{2mk_{\rm B}T}\right)$$

となる。p = mvの関係を用いると占有確率は比例定数Cを用いて

$$f(v) = C \exp\left(-\frac{p^2}{2mk_{\rm B}T}\right) = C \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_{\rm B}T}\right)$$

と表すことが出来る。これをマックスウェル・ボルツマンの速度分布則(マックスウェルの 速度分布則)と言う。

運動量の大きさが $p p \ge p + dp$ の間にある分子の割合は、これに $4\pi p^2 dp$ を掛けて

$$F(p)dp \propto p^2 \exp\left(-\frac{p^2}{2mk_{\rm B}T}\right)dp$$

となるが、この関数は p とともに増大する p^2 と減少する $\exp\left(-\frac{p^2}{2mk_{\rm B}T}\right)$ との積から成っていて、結局教科書の図 2 - 6 のようになっている。この図から大部分の分子は $p \sim \sqrt{mk_{\rm B}T}$

付近に分布していることがわかる。

理想気体のエントロピー

今までに得られた結果を使って、**理想気体のエントロピー**を具体的に求めておこう。この 結果はこれから先、時々使うことになる。

これはぜんぜん難しくない。先に求めた理想気体のエントロピーの式

$$S = k_{\rm B} \left[\left(1 + \alpha \right) N + \beta E \right]$$

に、

$$\alpha = -\log\left[\frac{N}{V}\left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_{\rm B}T}\right)^{3/2}\right],$$
$$\beta = \frac{1}{k_{\rm B}T},$$
$$E = \frac{3}{2}Nk_{\rm B}T$$

を代入すると、

$$S = k_{\rm B} \left\{ \left(1 - \log \left[\frac{N}{V} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_{\rm B}T} \right)^{3/2} \right] \right) N + \frac{3}{2} N k_{\rm B} \right\}$$
$$= N k_{\rm B} \left\{ \log \left[\frac{V}{N} \left(\frac{mk_{\rm B}T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2} \right\}$$

となることがわかる。

この式でたとえば温度が低く対数関数の引数が1より小さくなる場合にはエントロピーが 負になってしまう。エントロピーの定義から考えると、これでは状態数が1より小さくなる ことになってしまうので、おかしな結果である。前にも述べたとおり温度が低い場合には $\overline{n} \ll 1$ の仮定が成り立たなくなるために、このような結果になってしまったのである。この ような場合は第7章で扱う。