

第3章 エントロピー

v.0.2 © (2015/12/21) Minoru Suzuki

エントロピーとはクラウジウスによって熱力学で不可逆性を理解するために導入された量である。この量の意味するところは熱力学では必ずしも明らかではなかったのであるが、統計物理学においてその意味が明確になる。ボルツマンが統計物理学でエントロピーを導入したことからボルツマンのエントロピーという。エントロピーは確率と物理量を結びつける量である。これから平衡と非平衡を反映する物理量にもなっている。これにより、確率分布関数が具体的に意味を持つようになる。本章では、そのような意味をもつエントロピーの定義と平衡状態におけるエントロピーの意味について述べる。

3.1 ボルツマンのエントロピー

ミクロカノニカル集合では等重率の原理により確率が定義される。この確率は微視的状態の数で決定されるが、それを決めるのは粒子数とエネルギーである。とりあえず粒子数は一定として^{*1}、エネルギーが変化する場合を考えると、その変化によって微視的状態の数が変わり、したがってその状態の出現確率が変化することになる。ミクロカノニカル系を2つの系に分けて、その境界に着目すれば、エネルギーが変化するということは、一方から他方へ、あるいはその逆方向へエネルギーが移動することであり、このことは系の安定性に関して大変重要である。もし、エネルギーの移動は双方向にあったとしても、長い時間経過しても同じ状態であれば、系は安定であり平衡状態にあるといえる。

このように系の安定性あるいは平衡状態を判断できる微視的状態の出現確率は重要であるから、エネルギーの関数として定義したいところであるが、そのままでは少し問題がある。独立な2つの系があったとき、2つの系のエネルギーはそれぞれのエネルギーの和である。エネルギーや運動量は運動の保存量であり、独立な系を合わせたときにはそれぞれの和で表される。このような性質を相加的という。これに対して微視的状態の数は、独立な系を合わせた系に対して、それぞれの系の微視的状態の数の積で表される。確率でいえば、独立した系を合わせたときの微視的状態の出現確率は、合わせる前のそれぞれの系の微視的状態の出現確率の積に等しい。このような性質を相乗的という。確率は微視的状態の数で決まるので、微視的状態の数も確率も相乗的である。相乗的な確率、あるいは微視的状態の数が系の安定性と平衡を表す量になっている。これを運動の保存量である物理量の1次結合で表したいが、一方は相乗的であり、他方は相加的である。このままでは物理の理論の中に納まるのは難しい。ここでボルツマンが考えたことは、微視的状態の対数を取ることで、微視的状態を相加的な量に変換することである。これが実は画期的な発想であり、これにより、次のような新しい物理量 S が導入されたのである。

$$S = k_B \ln W \quad (3.1)$$

この S をエントロピー (entropy) という。熱力学におけるクラウジウスのエントロピーに対して、ボルツマンのエントロピーともいう。 k_B をボルツマン定数といい、単位の換算係数である。その具体的な定義は第3.3節で述べる。

式 (3.1) はボルツマンの関係式と呼ばれる。実はこの式によって、微視的な粒子の運動状態と巨視的な物理量の関係が定められているといえる。象徴的に言えば、この式が微視的な量と巨視的な量を結びつけているのである。統計物理学では微視的な粒子の運動状態から巨視的な物理量を導く学問であるから、そういう意味で

^{*1}粒子数が変化する場合の取り扱い第7章「グランドカノニカル集合」で述べる。

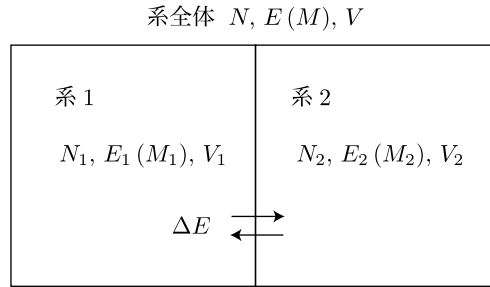


図 3.1: 系 1 と系 2 および全系の関係。

この関係式は統計物理学の基礎をなすものといえる。また、別の見方をすれば、この関係式によって巨視的な数の粒子の個々の運動状態が1つのエントロピーという量に丸め込まれているということもできる。

ミクロカノニカル系では微視的状态の出現確率 p は全て等しく $1/W$ であるので、式 (3.1) は

$$S = -k_B \ln p \quad (3.2)$$

のように書くことができる。実は、次章以降述べるように、統計物理学的な対象がより一般化すると、エントロピーをこのように表現するほうがより一般的で本質的であることがわかる。情報理論でも事象が起こる確率に関してエントロピーが定義されており、同一の考えである*2。エントロピーは出現確率が小さいほど大きくなる。つまり、微視的状态の種類が多いほどエントロピーが大きい。これは系の状態が複雑であればあるほどエントロピーが大きいことを意味しており、エントロピーは複雑さの指標といえることができる。

3.2 エントロピーの意味

エントロピーの意味を考えるために、ここで統計物理学的な対象である2つの系を取り上げる。これを系1と系2とする。それぞれの系の物理量を添え字の1と2で表す。したがって、系1のエネルギーは E_1 、系2のエネルギーは E_2 、系1、系2の微視的状态の数は $W_1(E_1)$ および $W_2(E_2)$ である。系1と系2の粒子数はそれぞれ N_1 および N_2 である。この状態で系1および系2はミクロカノニカル系である。この2つの系を接触させて、お互いの系へのエネルギーの流入を可能にする。しかし、粒子の数はそれぞれの系で一定になるようにする。接触した後は、 E_1 および E_2 はもはや一定ではなく変数である。接触している状態では、系1と系2はミクロカノニカル系ではないが、全体としてはミクロカノニカル系である。全体のエネルギーを E とすると、エネルギーに関しては

$$E = E_1 + E_2 \quad (3.3)$$

が成り立つ。

系1のエネルギーが E_1 、系2のエネルギーが E_2 となる全系の微視的状态の数を $W_{1,2}(E_1, E_2)$ とすると、

$$W_{1,2}(E_1, E_2) = W_1(E_1)W_2(E_2) \quad (3.4)$$

が成り立つ。この式の対数をとって式 (3.1) を用いると、

$$\begin{aligned} S(E_1, E_2) &= k_B \log W_{1,2}(E_1, E_2) = k_B \{\log W_1(E_1) + \log W_2(E_2)\} \\ &= S_1(E_1) + S_2(E_2) \end{aligned} \quad (3.5)$$

*2シャノンによる情報理論では1つの事象が起こる確率を p とすると、 $-\log p$ を情報量といい、その平均情報量つまり、 $\sum -p \log p$ をエントロピーという。

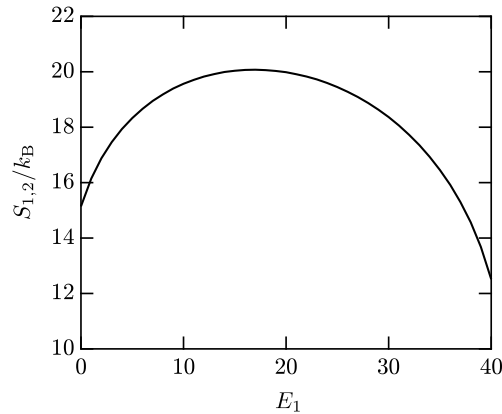


図 3.2: 2つの系を接触させたときの全系のエントロピー $S = k_B \ln(W_{1,2})$. 空間の格子に固定された1次元調和振動子の2つの系を考える. 系1と系2の粒子数は $N_1 = 15$, $N_2 = 20$, エネルギーは $\hbar\omega = 1$ とし $E_1 = 12$, $E_2 = 28$, W_1 と W_2 は式 (2-16), (2-17) で表され, $W_{1,2} = W_1 W_2$ とする.

となる. すなわち, エントロピーの相加性が示される.

2つの系を接触させたとき, 一般にはエネルギーが一方から他方へ流れることが考えられる. これは, 全体の系が確率のより大きい微視的状态が実現する方向へ変化することを意味する. 微視的状态の変化をエネルギーから考えると, 系1でみれば, E_1 が0のときに W_1 は最小になり, E_1 が増加すると W_1 は単調に増加する. 一方, 系2からみれば, $E_2 = E - E_1$ は減少し W_2 が減少するので, あるところで $W_{1,2}$ は最大になる. 過渡的なエネルギーの移動が終わって定常状態になるのは明らかに $W_{1,2}(E_1, E_2)$ が最大となるときである. あるいはエントロピーで表現すれば $S(E_1, E_2)$ が最大となるときである. 第2章で用いた調和振動子の系を例に取り, 2つの系を合わせたときのエントロピー S を E_1 の関数として図示すると図 3.2 のようになる. S は最大値をもち, 2つの系が接触していない場合のそれぞれのエントロピーの和よりも大きくなることがわかる.

いま粒子数が十分大きく, エネルギーを連続と考えてよいとしよう. 系1と系2は平衡状態にあるとする. エントロピーが最大となることから, その微分係数は0となる. すなわち,

$$\frac{dS}{dE_1} = \frac{\partial S}{\partial E_1} + \frac{\partial S}{\partial E_2} \frac{\partial E_2}{\partial E_1} = \frac{\partial S}{\partial E_1} - \frac{\partial S}{\partial E_2} = \frac{dS_1}{dE_1} - \frac{dS_2}{dE_2} = 0 \quad (3.6)$$

これから, 定常状態になったとき, つまり平衡状態では

$$\frac{dS_1}{dE_1} = \frac{dS_2}{dE_2} \quad (3.7)$$

という関係が成立つことがわかる. 逆にエネルギー的に平衡状態にあれば, つまり熱平衡状態にあればそれぞれの部分における dE/dE の値は等しいということである. この意味の物理学的な展開は次節に述べる.

2つの系が接触してエネルギーの移動があれば, 上の結果は全体としてエントロピーが最大になるようなエネルギー配置の微視的状态に移動して平衡に達することを意味する. つまりエントロピーは最大値に達するまで増大することを意味し, このことは熱力学では熱力学第2の法則として知られている. 実際には, この法則の証明のために, ボルツマンは時間 t , 位置 \mathbf{r} , 速度 \mathbf{v} の確率分布関数 f を用いて, 式 (3.1) を表し, $dS/dt > 0$ であることを示している. これはボルツマンの H 定理と言われるが, 証明は省略する. f による S の表現は第8章で述べる.

3.3 熱平衡状態と絶対温度

前節で統計物理学的な対象が熱平衡状態にあればその系のいたるところで dS/dE は一定の値をもつことになる。一方、このような熱平衡状態を特徴付ける一定値となる物理量は温度である。したがって、 dS/dE は物理量の次元を考えて次のように表される。

$$\frac{dS}{dE} = \frac{1}{T} \quad (3.8)$$

ここで T は絶対温度である。むしろ逆にこの式が絶対温度の定義と考えることができる。エントロピーはもともと微視的状態の対数であるから無次元である。式 (3.7) はエネルギーと温度を関係付ける式であるので、それぞれの単位が異なるから単位換算の計数が必要である。それが式 (3.7) のボルツマン定数 k_B である。絶対温度の単位に K、エネルギーの単位に J を用いた場合、

$$k_B = 1.380658 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1} \quad (3.9)$$

である。

dS/dE が $1/T$ で表されることは次のように考えると明らかである。いま、図 3.1 の系 1 および系 2 において、

$$\frac{dS_1}{dE_1} > \frac{dS_2}{dE_2} \quad (3.10)$$

が成り立っているとす。そうすると、式 (3.6) の第 3 式より

$$\frac{dS}{dE_1} = \frac{dS_1}{dE_1} - \frac{dS_2}{dE_2} > 0 \quad (3.11)$$

となる。ということは全系のエントロピーは E_1 が増加すると増えるということであるから、系 2 から系 1 にエネルギーが流れることを意味する。接触する前において、系 1 および系 2 では

$$\frac{dS_1}{dE_1} = \frac{1}{T_1}, \quad \frac{dS_2}{dE_2} = \frac{1}{T_2}, \quad (3.12)$$

のように温度が定義できるので、式 (3.10) の不等式は $T_1 < T_2$ という関係式になる。これを見れば、エネルギーは温度の高い系 2 から温度の低い系 1 に流れるという自然の関係になっていることがわかる。つまり、式 (3.8) による絶対温度の定義は一見唐突のように見えるが、自然な物理に合致した定義になっているのである。

系が平衡状態にあれば、その系のいたるところで dS/dE は一定の値になるということが、図 3.1 のような 2 つの系の関係から十分帰結できるのか十分明確ではないように考えられる。それには、巨視的な系の中から全系に比較して十分小さく、かつ統計物理学的な対象となる 2 つの系をとりあげて、その間に式 (??) の関係が成り立てば、平衡状態において式 (3.7) の関係が成立つことを意味するので、 dS/dE は系のいたるところで一定ということができる。実際、式 (3.1) のかわりに式 (3.2) を用いれば $p_{1,2} = p_1 p_2$ の関係が成り立ち (章末問題 3.1 および 3.2)、上のことが成立つことを示せるのである。

前節で取り上げた 2 つの系の関係において、系 1 が 1 つの粒子からなる場合はどうであろうか。まず、粒子 1 個では統計物理学的な対象とはならないので式 (3.8) による温度が定義できない。したがって、これまで述べた 2 つの系に関する一般的な議論は必ずしもこの例に関しては適切ではないが、2 つの系を合わせることで、系のエントロピーは増大してまた別の系になることがわかる章末問題 3.3)。合わせられた系 1 は 1 個の粒子として部分系を構成することになり、一定の確率をもって異なるエネルギーをもつことになる。

3.3.1 N 個の 1 次元調和振動子の系

第 2 章で扱った N 個の 1 次元調和振動子の系を考えよう。1 個の 1 次元調和振動子のエネルギーは式 (2-3) より $\mathcal{E} = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$ である。系全体のエネルギーを $E = M\hbar\omega + \frac{1}{2}N\hbar\omega$ とすると、微視的状態の数 $W_N(M)$ は

$$W_N(M) = \frac{(M + N - 1)!}{M!(N - 1)!} \quad (3.13)$$

である (問題 1.2). エントロピーはスターリングの公式および $N \gg 1$ という条件から $N - 1 \simeq N$ となることを用いて,

$$\frac{S}{k_B} \simeq (M + N)[\ln(M + N) - 1] - M(\ln M - 1) - (N - 1)[\ln(N - 1) - 1] \quad (3.14)$$

となる. この系が周囲と熱平衡状態にあるとすると, 温度 T は次のように定義される.*3,

$$\begin{aligned} \frac{1}{k_B T} &= \frac{1}{k_B} \frac{dS}{dE} = \frac{1}{k_B} \frac{dS}{dM} \left(\frac{dE}{dM} \right)^{-1} \\ &= \frac{1}{\hbar\omega} \ln \frac{M + N}{M} = \frac{1}{\hbar\omega} \ln \frac{E + \frac{1}{2}N\hbar\omega}{E - \frac{1}{2}N\hbar\omega} \end{aligned} \quad (3.15)$$

一方, 系全体のエネルギー E は上式から T を用いて

$$E = N \left(\frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} + \frac{1}{2}\hbar\omega \right) \quad (3.16)$$

と表される.

このエネルギーは温度 T と平衡になるときの系のエネルギーを定義の面で表している. 実際にはこのエネルギーの上下にエネルギーは揺らいでいる. つまり, たまたまエネルギーが粒子の衝突により系に与えられると一時エントロピーは減少するがすぐに最大となるエネルギーの方向に戻るということになる. この式の具体的な意味は次章において再度述べる.

3.3.2 N 個の 2 準位粒子の系

粒子のエネルギー準位 \mathcal{E} が $\mathcal{E} = \epsilon$ と $\mathcal{E} = -\epsilon$ の 2 種類しかない場合を考えよう. このような系を 2 準位系という. たとえば, スピン $\frac{1}{2}$ の原子などが該当する. このような粒子が空間の格子点に固定されて N 個存在する系を考える. N 個の系のうち, M 個が $\mathcal{E} = \epsilon$ の準位にあるとしよう. そのとき, 系全体のエネルギー E は

$$E = M\epsilon + (N - M)(-\epsilon) = 2M\epsilon - N\epsilon \quad (3.17)$$

である. 系の微視的状态の数 $W_N(M)$ は

$$W_N(M) = \binom{N}{M} = \frac{N!}{M!(N - M)!} \quad (3.18)$$

である. このときエントロピー S はスターリングの公式を用いて

$$\begin{aligned} S &= k_B \{ \ln N! - \ln M! - \ln(N - M)! \} \\ &\simeq k_B \{ N(\ln N - 1) - M(\ln M - 1) - (N - M)(\ln(N - M) - 1) \} \end{aligned} \quad (3.19)$$

となるので, 系が周囲と温度 T で熱平衡状態にあるときには

$$\begin{aligned} \frac{1}{k_B T} &= \frac{1}{k_B} \frac{dS}{dE} = \frac{1}{k_B} \frac{dS}{dM} \left(\frac{dE}{dM} \right)^{-1} \\ &= \frac{1}{2\epsilon} \ln \frac{N - M}{M} \end{aligned} \quad (3.20)$$

となる. これから M は

$$M = \frac{N}{1 + e^{2\epsilon/k_B T}} = N \frac{e^{-\epsilon/k_B T}}{e^{\epsilon/k_B T} + e^{-\epsilon/k_B T}} \quad (3.21)$$

*3 M による微分が可能と考えるが, M に関する微分の根拠が不十分と考える場合は, 差分で計算すれば良い

となる。さらに全エネルギーに関しては

$$E = \frac{N}{1 + e^{2\epsilon/k_B T}} = N \frac{\epsilon e^{-\epsilon/k_B T} - \epsilon e^{\epsilon/k_B T}}{e^{\epsilon/k_B T} + e^{-\epsilon/k_B T}} \quad (3.22)$$

となる。

以上2つの具体的な例において、系が熱平衡状態にある場合、系のエネルギーがわかれば、そのときのエントロピーのエネルギー勾配から平衡となる温度 T を知ることができる。逆に、平行となる温度 T がわかれば、それに伴う系のエネルギーはどのような値であるかということがわかる。次章で述べるように、このエネルギーの値は温度を定義するときの値であって、実際はエネルギーこのエネルギーの上下に揺らいでいる。

第3章の問題

問題 3.1 格子点に存在する N 個の粒子がある。全体のエネルギーはエネルギー量子を単位として M であるとする。その中から2つの部分系を取り出し、系1と系2とする。それぞれの系の粒子数、エネルギーを N_1, N_2, M_1, M_2 とする。系1の微視的状態の数は $W_{N_1}(M_1) = (M_1 + N_1 - 1)! / M_1! (N_1 - 1)!$ である。ほかの微視的状態の数も同様であるとする。系1がエネルギー M_1 を有する確率を $p_1(M_1)$ 、系2がエネルギー M_2 を有する確率を $p_2(M_2)$ 、系1と系2が同時にそれぞれエネルギー M_1 と M_2 を有する確率を $p_{1,2}(M_1, M_2)$ とするとき、 $p_1(M_1) = W_{N_1}(M_1) / W_N(M)$ などと表わすことができる。このとき、

$$p_{1,2}(M_1, M_2) = p_1(M_1)p_2(M_2)$$

と表わされることを示せ。ただし、 M と N は M_1, M_2, N_1, N_2 よりも十分大きいとする。

問題 3.2 理想気体の微視的状態の数は状態密度を用いて

$$W_N(E) = \frac{V^N}{N!} \lambda^{-3N} E^{N-1}$$

$$\lambda^2 = \frac{h^2}{2\pi m k_B T}$$

と書くことができる（説明と導出は第7章を参照）。この理想気体の中に体積 V_1 と V_2 の小区画をとり、それぞれの中にある粒子の数は N_1 と N_2 であり、粒子はそれぞれの区画から出られないものとする。区画 V_1 の中にある粒子が全体で E_1 のエネルギーをもつときの微視的状態の数は上の式と同じようにあらわすことができる。すなわち、

$$W_{N_1}(E_1) = \frac{V^{N_1}}{N_1!} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3N_1/2} E_1^{N_1-1}$$

である。区画 V_2 についても、添え字が異なるだけで同じである。区画 V_1 がエネルギー E_1 持つ確率を $p_{N_1}(E_1)$ とすると、

$$p_{N_1}(E_1) = W_{N_1}(E_1) W_{N-N_1}(E-E_1) / W_N(E)$$

である。区画 V_1 がエネルギー E_1 を有し、区画 V_2 がエネルギー E_2 を有する確率を $p_{N_1, N_2}(E_1, E_2)$ とする。この時、

$$p_{N_1, N_2}(E_1, E_2) = p_{N_1}(E_1) p_{N_2}(E_2)$$

が成り立つことを示せ。ただし、 N は N_1 および N_2 に比較して十分大きく、 E は E_1 および E_2 に比較して十分大きいとする。

問題 3.3 図 3.1 で示される2つの系において、系1の粒子数が1個だった場合、系1と系2を接触させた場合の全体のエントロピーは E_1 に対しどのように推移するか示せ。系1と系2の粒子数を $N_1 = 1, N_2 = 20$ 、エネルギーは $\hbar\omega = 1$ として $E_1 = 12, E_2 = 28$ とし、 W_1 と W_2 は式 (2-16), (2-17) を用い、 $W_{1,2} = W_1 W_2$ とせよ。