

ボルツマン因子

系の状態はとり得る状態の数が多いほど実現しやすいことを箱の中の分子数の偏りやコイントスの例にみた。分子が箱の右半分にあるか左半分にあるか、あるいは、コインの裏と表のどちらが出るかはともに同じ確率で起こるとした。一方、単原子気体が箱に閉じ込められた場合には、個々の原子の運動エネルギーが量子化されていることを学んだ。では、多数の粒子がそれぞれ異なるエネルギーの値をとり得る系では、ある温度において系全体としてどのような状態になるだろうか。ボルツマン因子

$$f(\mathbf{e}, T) = e^{-\frac{\mathbf{e}}{k_B T}}$$

は、温度 T の平衡状態において粒子がエネルギー \mathbf{e} の状態を占める確率に比例する。各粒子がそれぞれエネルギー $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3, \dots$ をとり得る系では、ある粒子が n 番目の状態を占める確率は、

$$P(\mathbf{e}_i, T) = \frac{e^{-\frac{\mathbf{e}_i}{k_B T}}}{Q}, \quad Q(T) = \sum_i e^{-\frac{\mathbf{e}_i}{k_B T}}$$

で与えられる。 $Q(T)$ は、粒子がとり得るすべての状態についてのボルツマン因子の総和であり、分配関数と呼ばれる。粒子がとり得る隣り合ったエネルギー準位の間隔 $\Delta \mathbf{e}$ に対して温度が十分高い場合には ($k_B T \gg \Delta \mathbf{e}$)、多くの粒子が励起状態に分布するようになり、この確率 P で決まるボルツマン分布が実現する。

例えば、気圧の高度分布は地表からの高度 h の違いによる重力ポテンシャル mgh の差で概ね決まるボルツマン分布となっている。

$$P(h) = P(0) e^{-\frac{mgh}{k_B T}}$$

$P(h)$ はポテンシャルエネルギー mgh をもつ気体分子の割合を表すが、温度の違いを無視すれば気体密度あるいは気圧に読みかえることができる。これより、国際線の旅客機が飛行する高度 10 km の上空では、気圧が地表付近の気圧の約 3 分の 1 であることがわかる。

$$\frac{P(h)}{P(0)} = e^{-\frac{mgh}{k_B T}} = \exp \left[-\frac{28 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1} \cdot 9.80 \text{ m s}^{-2} \cdot 10^4 \text{ m}}{6.02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \cdot 273 \text{ K}} \right] = e^{-1.2} = 0.30$$