

統計力学 講義ノート (2013年夏学期)

2013.4.8

by I. Kamiya

統計力学で何を学ぶか

世の中の微視的な現象は確率・統計で決まっている (量子力学とはまた別の意味で)

これを合わせた形で集合体の性質は決まる。

これまで習ってきた古典力学・熱学等は集合体もしくは質点の性質のみ

電子物性・複雑系 の研究には必須

熱力学の基礎的理解にも必須

0. 統計力学とは何か?

1. 基本概念

アンサンブル、エントロピー (情報と統計)、エルゴード仮説、平衡・非平衡
熱力学と統計力学

2. 統計分布

閉じた系と開いた系 (物質の出入り)

ミクロカノニカル分布、カノニカル分布、グランドカノニカル分布
分配関数、大分配関数

3. 量子統計

Maxwell / Boltzmann 分布、Fermi (-Dirac)分布、Bose (-Einstein)分布
黒体輻射、反転分布と負の温度、Bose-Einstein 凝縮

4. 固体物理への応用

比熱、 格子欠陥

金属・半導体の電子状態、状態密度

電子デバイスの基礎

磁性、 合金

5. 平衡・非平衡

6. 数学的基礎

Stirling の公式

ガウスの積分公式 Γ 関数

目標

- ・ 統計力学の原理
- ・ 数学的・理論的裏づけ
- ・ 物性物理への応用

0. 統計力学とは何か? : 統計力学の原理

ミクロとマクロをつなぐ統計

物質の挙動 → 通常、マクロな量の測定 e.g. 古典力学

統計力学

微視的粒子の挙動は確率で決まっている!

→ **波動関数の概念ではなく、量子力学とは一寸異なる**

ミクロな世界 (電子、原子、等) の法則 → マクロな現象の理解

個別の粒子の物性測定は難しいが、この解析からマクロ物理が説明可能

1 粒子、2 粒子系は厳密に解析的に扱えるが、3 粒子以上は不可能

従って、統計的に扱わざるを得ない

サイコロを振る時の出る目の数の合計を考える

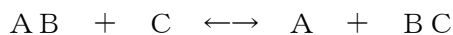
1) 1 個の場合: どの目も $1/6$

2) 2 個の場合: どの目も $1/6$ だが、合計は 2: $1/36$, 3: $2/36$, 4: $3/36$, 5: $4/36$, 6: $5/36$,
7: $6/36$, 8: $5/36$, 9: $4/36$, 10: $3/36$, 11: $2/36$, 12: $1/36$

3) 3 個の場合: どの目も $1/6$ だが、合計は 3: $1/216$, 4: $3/216$, 5: $6/216$, 6: $10/216$,
7: $15/216$, 8: $21/216$, 9: $25/216$, 10: $27/216$, 11: $27/216$, 12: $25/216$, 13: $21/216$,
14: $15/216$, 15: $10/216$, 16: $6/216$, 17: $3/216$, 18: $1/216$

4) n 個の場合: $n: \frac{1}{6^n}$, $n+1: \frac{{}^n C_1}{6^n}$, $n+2: \frac{{}^n C_2}{6^n}$, ...

平衡と非平衡



この様なバランスが取れた状態

熱 (力学) 的平衡: 熱の出し入れが無い状態

本講義では基本的に平衡状態を扱う。

但し、近年複雑系等、非平衡状態が物理・化学・生物学での興味の対象

では平衡状態とは何か?

各点 (原子、電子) は動いていて、速度は変わるが、全体としての「分布」が時間的に変化しない定常的なものになっている状態

重要事項

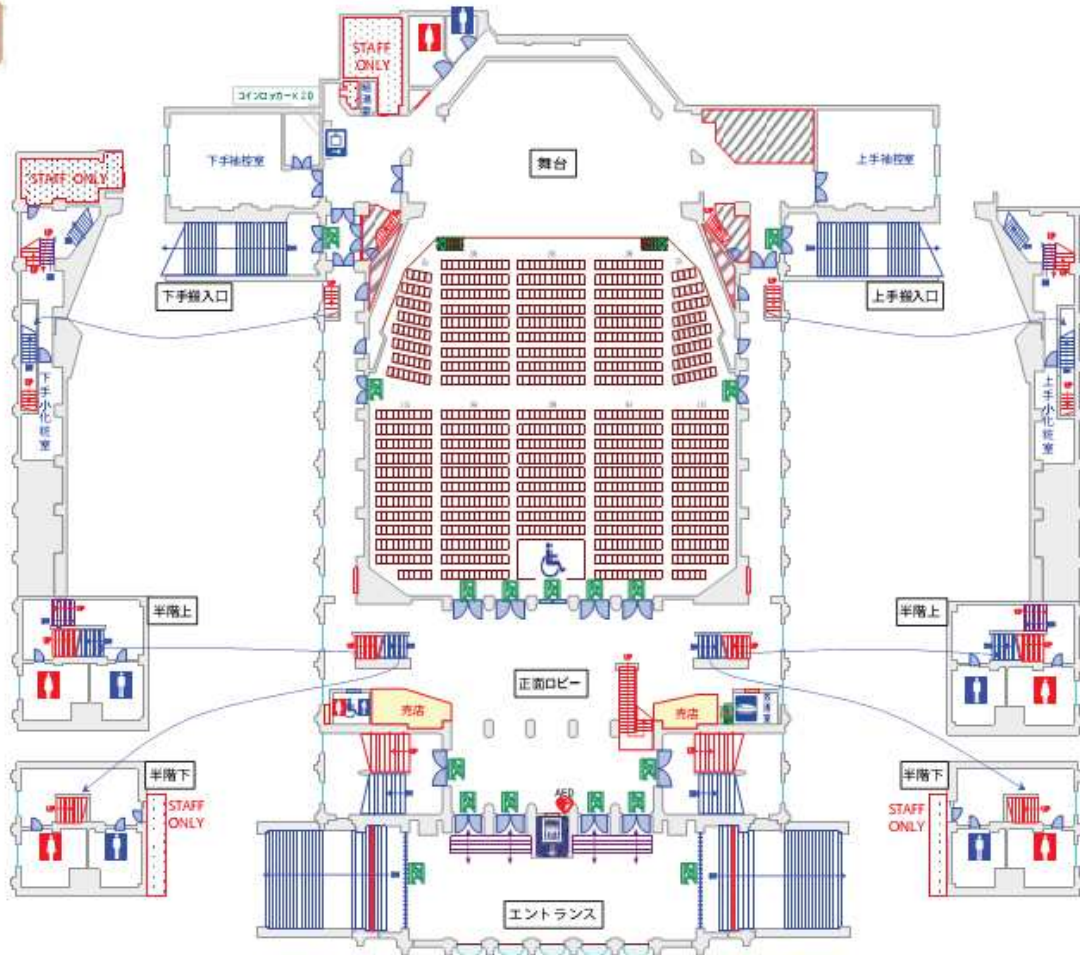
状態数 (状態密度): 量子化された格子点を数える事に帰結

分布関数: 基本的に $\exp\left(-\frac{\epsilon_j}{k_B T}\right)$ に比例

統計力学の別の見方： 座席割り当てと値段の計算

日比谷公会堂の座席表

2F



上に行く程（舞台に近づく程）価格は高い。

さて、どこから埋まり、合計の金額は？

1 統計力学の基礎

1-01 エントロピー (Entropy: 乱雑さ)

情報理論におけるエントロピー 2進法のビット (bit) 情報の分からなさ加減

例えば、トランプで、カードを1枚引く事を考えると、

2枚で 1 bit → エントロピーは 1

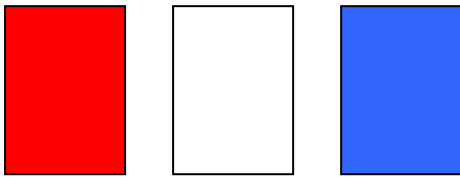
4枚で 2 bit → エントロピーは 2

8枚で 3 bit → エントロピーは 3

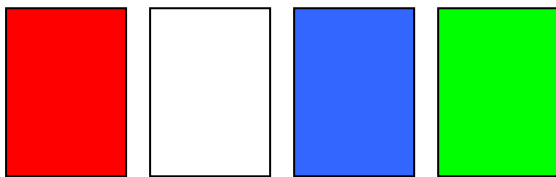
では、3枚、6枚などでは？

_____ , _____ ,

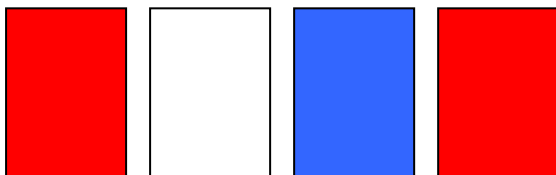
トランプではなく、色付きカードを考える。



3枚の異なる色のカードから1枚を引き出す時のエントロピーはやはり _____ である。



4枚の異なる色のカードから1枚を引き出す時のエントロピーは _____ である。



4枚の内、2枚が同じ色(赤)の場合はどうか？

エントロピーの定義: ある事象 i が起こる確率を P_i とおくと、エントロピー S は

$$S = -\sum_i P_i \log P_i$$

上の場合、赤が出る確率は $1/2$ 、白、青は各々 $1/4$

$$S = -\sum_i P_i \log P_i = -\frac{1}{2} \log \frac{1}{2} - \frac{1}{4} \log \frac{1}{4} - \frac{1}{4} \log \frac{1}{4} = \frac{1}{2} + \frac{1}{4} \times 2 + \frac{1}{4} \times 2 = 1.5$$

平たく言えば、この時の方がカードは当て易い事になる。

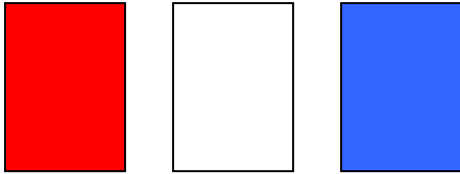
1-02 熱力学的エントロピー： 似て非なるもの

$$S = k_B \log W \quad k_B \text{ は Boltzmann 定数 } k_B \left(\equiv \frac{R}{N_A} = 1.38 \times 10^{-23} [J \cdot K^{-1}] \right),$$

W は場合の数、または「熱力学的重率」

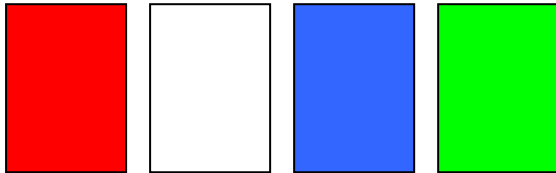
以下、底の記してない \log は自然対数の底 e を用いている。

上のカードを並べる場合の数を考える。



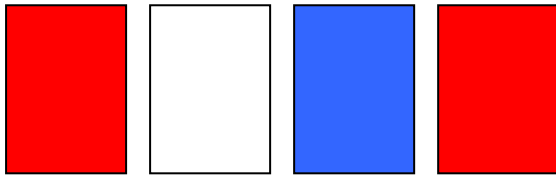
この3枚は区別できるので、 $3! = 6$ 通り
従って、 _____ である。

$$\sim \frac{k_B}{}$$



4枚の場合は、 $4! = 24$ 通り。
従って _____ である。

$$\sim \frac{k_B}{}$$

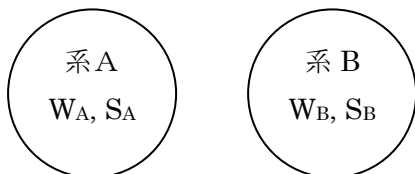


この場合には、 _____ 通り
従って、 _____ である。

$$\sim \frac{k_B}{}$$

定義の意味は余りにせず、習うより慣れろ、というのがお勧めだが、こだわる人には、これが熱力学的エントロピーと一致する事を説明。

- 1) エントロピーは上記の様に、場合の数 (W) に関係している。
- 2) エントロピーは示量変数である。 (即ち、物質・場の量・広がり、に比例する)



Helmholtz の自由エネルギーは

$$F = U - TS$$

で表され、 S をエネルギーに換算し得る。

例えば、各々の系に含まれる原子のエネルギー状態の場合の数が各々 W_A, W_B だとしよう。 両方の系を合わせて一つの系と考えると、ここでの場合の数は $W = W_A \times W_B$ である。ところが、エントロピーが示量変数であるという要請があるので、 $S = S_A + S_B$ である。掛け算が足し算に置き換わるという関係は指数・対数の関係なので、 $S = A \log W$ とおく。

トランプの補足

3枚、4枚から1枚抜き出す： エントロピーの定義は「何 bit か？」という事
そのため、対数の底は 2
もっと簡単には、0 のカードと 1 のカードがあって、その何れかを引いている
これが、0, 1, 2, 3 になったり、0, 0, 1, 2 になったりしている、と考えても良い。
並べる方法 → 熱力学的エントロピー
この時は自然対数の底を考えているが、これは定義と思った方が良い

状態量 (State Function) : 熱平衡にある系のマクロな状態で決まる物理量

示強変数 (intensive)

物質の量に比例する変数・量

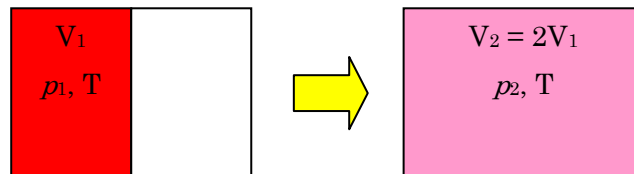
eg. 温度、圧力

示量変数 (extensive)

物質の量に比例する変数・量

eg. 物質の質量、エネルギー、エントロピー

さて、今度は例として、気体の定温膨張を考える。



初期状態において、体積 V_1 、粒子数 m ($\because m/N_A$ [mol]、 N_A は Avogadro 数)、個々の粒子が占める状態数を M とする。ここで、状態数とはエネルギー「状態」を考えるが、単位体積当りに一定状態数 (この場合 M) があると考える。

m 個の粒子を M 個の状態に配分する方法は、 $W_1 = {}_M C_m$ 通り。これに対し、間のついたてを取り除き、温度 T のまま膨張させた後の状態は、体積が倍であり、よって、占有し得る状態数は $2M$ 。よって、 $W_2 = {}_{2M} C_m$ 通り。

両者のエントロピーを求めると、(但し、Stirling の公式 $\log N! \sim N \log N - N$ を用いてよい)

$$S_1 = A \log_M C_m = A \log \frac{M!}{m!(M-m)!}$$

$$S_2 = A \log_{2M} C_m = A \log \frac{2M!}{m!(2M-m)!}$$

$$\begin{aligned} \Delta S = S_2 - S_1 &= A \left(\log \frac{2M!}{m!(2M-m)!} - \log \frac{M!}{m!(M-m)!} \right) \\ &\equiv A[(2M \log 2M - 2M) - (m \log m - m) - ((2M-m) \log(2M-m) - (2M-m)) \\ &\quad - (M \log M - M) + (m \log m - m) + ((M-m) \log(M-m) - ((M-m)))] \\ &= A[2M \log 2M - (2M-m) \log(2M-m) - M \log M + (M-m) \log(M-m)] \end{aligned}$$

ここに $M \gg m$ より、

$$\begin{aligned} \Delta S &\cong A[2M \log 2M - (2M-m) \log 2M - M \log M + (M-m) \log M] \\ &= A(m \log 2M - m \log M) = Am \log 2 \end{aligned}$$

さて、一方、熱力学におけるエントロピー。

熱力学の第一法則により、系の熱の出入りを $d'Q$ (仕事・熱量は状態量でない)、
内部エネルギーを U とおくと、 $d'Q = dU + pdV$

そして、エントロピーは $dS = \frac{d'Q}{T}$ で定義された。

ここに、粒子数を m としたので、 m/N_A [mol] なので、 $pV = \frac{m}{N_A} RT$ である。

(R は気体定数、 $8.3145 [J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}]$)

上の例で、定温膨張の時、内部エネルギーは一定なので、 $dS = \frac{pdV}{T}$

熱力学的エントロピーの変化を計算すると、

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int dS = \int_{V_1}^{V_2} \frac{pdV}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{mR}{N_A V} dV = \frac{mR}{N_A} \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = \frac{mR}{N_A} [\log V]_{V_1}^{V_2} \\ &= \frac{mR}{N_A} \log \frac{V_2}{V_1} = \frac{mR}{N_A} \log 2 \end{aligned}$$

ここに定義より Boltzmann 定数 $k_B \left(\equiv \frac{R}{N_A} = 1.38 \times 10^{-23} [J \cdot K^{-1}] \right)$ であるから、

$$\Delta S = mk_B \log 2$$

これを上の結果と比較すると、 $A = k_B$ とすると、エントロピーが $S = k_B \log W$ で定義されたものと一致する事が見られる。

という訳で難しい理屈は兎も角、エントロピーが $S = k_B \log W$ で定義されると熱力学の結果も説明できるので、以下、これを認めて議論。

問い) 上記の計算で、粒子が識別できるとしたらどうなるか?

1-03 量子状態と状態数の考え方

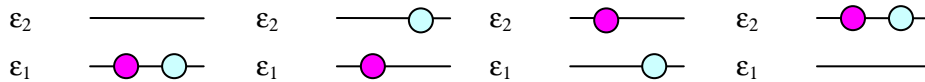
統計力学の原理

- ・ 確率的に起こり易い方向へ安定化する。 (エントロピー増大則の別の表現)
- ・ 一般に、個々のエネルギー状態 ϵ_j は $\exp\left(-\frac{\epsilon_j}{k_B T}\right)$ に比例して占有される。

1-03-1 M 準位系に N 個の粒子を分配する場合の数の検討

1) 2 準位系

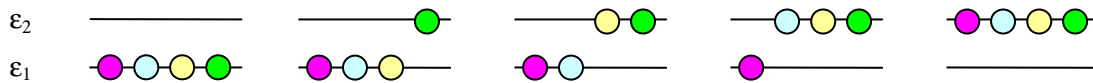
a) 2 個の粒子を分配



粒子を区別して分配 : 通り
 各々の準位に入る粒子数だけを考えてと

	区別せず分配 : <u>通り</u>
(2, 0) :	<u>通り</u>
(1, 1) :	<u>通り</u>
(0, 2) :	<u>通り</u>

b) 4 個の粒子を分配



粒子を区別して分配 : 通り
 各々の準位に入る粒子数だけを考えてと

	区別せず分配 : <u>通り</u>
(4, 0) :	<u>通り</u>
(3, 1) :	<u>通り</u>
(2, 2) :	<u>通り</u>
(1, 3) :	<u>通り</u>
(0, 4) :	<u>通り</u>

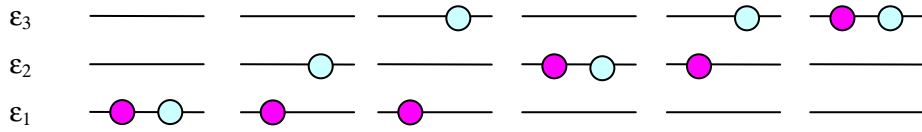
例題) 8 個の粒子では?

解) 粒子を区別して分配 : 通り
 各々の準位に入る粒子数を考えてと

	区別せず分配 : <u>通り</u>
(8, 0) :	<u>通り</u>
(7, 1) :	<u>通り</u>
(6, 2) :	<u>通り</u>
(5, 3) :	<u>通り</u>
(4, 4) :	<u>通り</u>
(3, 5) :	<u>通り</u>
(2, 6) :	<u>通り</u>
(1, 7) :	<u>通り</u>
(0, 8) :	<u>通り</u>

2) 3 準位系

a) 2 個の粒子を分配

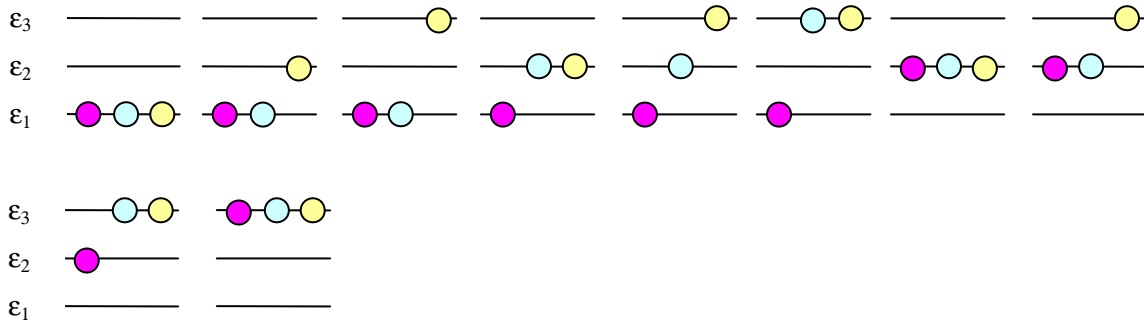


粒子を区別して分配： 通り 区別せず分配： 通り

各々の準位に入る粒子数だけを考えて

(2, 0, 0) : 通り (1, 1, 0) : 通り (1, 0, 1) : 通り
 (0, 2, 0) : 通り (0, 1, 1) : 通り (0, 0, 2) : 通り

b) 3 個の粒子を分配

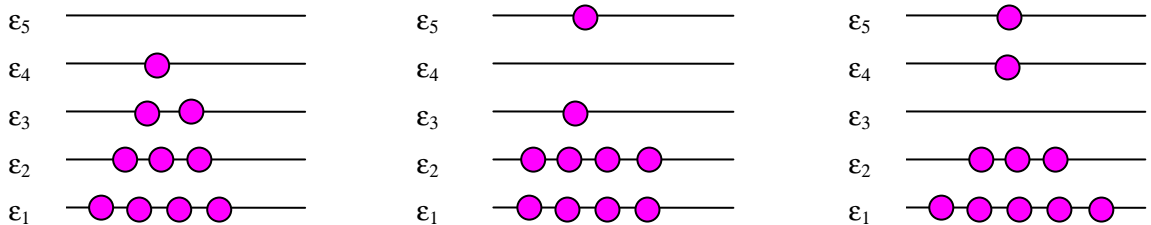


粒子を区別して分配： 通り 区別せず分配： 通り

各々の準位に入る粒子数だけを考えて (3, 0, 0) : 1 通り

(2, 1, 0) : 通り (2, 0, 1) : 通り (1, 2, 0) : 通り
 (1, 0, 2) : 通り (0, 2, 1) : 通り (0, 1, 2) : 通り
 (1, 1, 1) : 通り (0, 3, 0) : 通り (0, 0, 3) : 通り

3) 5 準位系に 10 個の粒子を分配



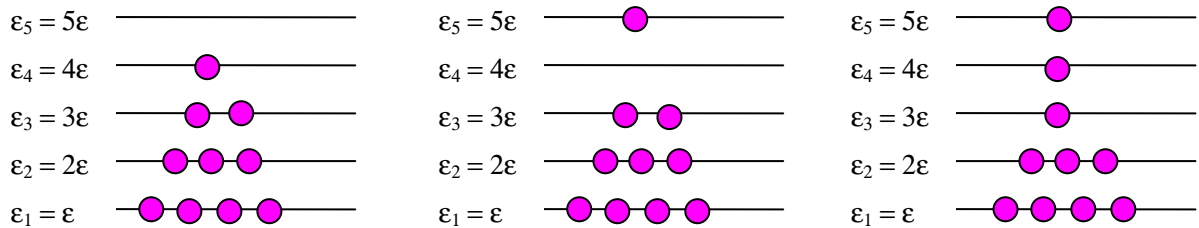
a) 全ての粒子が区別できるとすると、 通り

b) 粒子が区別できないとすると、 N 個の粒子と $M-1$ 個の仕切りを並べるのと同等

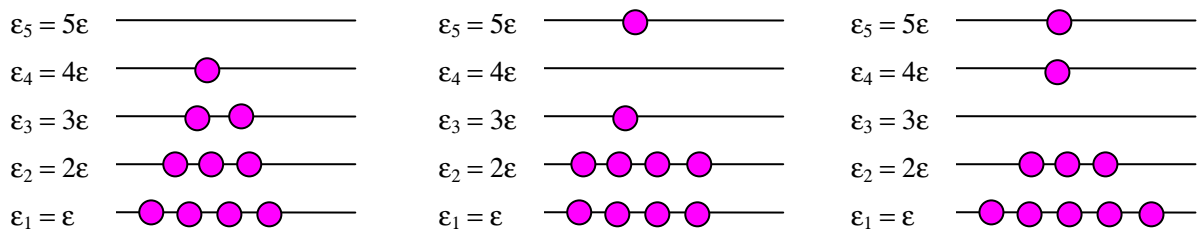
$N + M - 1$ 個の場所から $M - 1$ 個の仕切りを挿入する場所を選ぶと

 通り

1-03-2 エネルギーを考慮した M 準位系に N 個の粒子を分配する方法



次に、これらの準位に入る粒子はそれぞれ運動エネルギー $\varepsilon \sim 5\varepsilon$ を持つとする。ここで、例えば上の三例では系の合計エネルギーは 左) 20ε 、中) 21ε 、右) 22ε 、である。



一方、上の三つは、何れも系の合計エネルギーは、 20ε 、であり、この様な組み合わせと場合の数を求めると、 $(n_5, n_4, n_3, n_2, n_1; W)$ と書くと、

$(0, 0, 0, 10, 0; 1),$	$(0, 1, 0, 7, 2; 360),$	$(0, 2, 2, 0, 6; 1260),$	$(1, 1, 1, 1, 6; 5440)$
$(0, 0, 1, 8, 1; 90),$	$(0, 1, 1, 5, 3; 5040),$	$(0, 3, 0, 1, 6; 840),$	$(1, 2, 0, 0, 7; 360)$
$(0, 0, 2, 6, 2; 1260),$	$(0, 1, 2, 3, 4; 12600),$	$(1, 0, 0, 6, 3; 840),$	$(2, 0, 0, 2, 6; 1260)$
$(0, 0, 3, 4, 3; 4200),$	$(0, 1, 3, 5, 1; 5040),$	$(1, 0, 1, 4, 4; 6300),$	$(2, 0, 1, 0, 7; 360)$
$(0, 0, 4, 2, 4; 3150),$	$(0, 2, 0, 4, 4; 3150),$	$(1, 0, 2, 2, 5; 7560),$	
$(0, 0, 5, 0, 5; 252),$	$(0, 2, 1, 2, 5; 7560),$	$(1, 0, 3, 0, 6; 840)$	

という訳で、最も起こり易いのは $(0, 1, 2, 3, 4)$ という分布。合計エネルギーの束縛により、大きく分布が変わっている事が分かる。

統計力学の原理

結論： 一般に、個々のエネルギー状態 ε_j は $\exp\left(-\frac{\varepsilon_j}{k_B T}\right)$ に比例して占有される。

こうして、一般に、エネルギー ε_j の状態に、 N_j 個ずつの粒子が分布しているとすると、全粒子数と全エネルギーは

$$N = \sum_j n_j \quad E = \sum_j n_j \varepsilon_j \quad (2.35, 36)$$

ここで、 N 個の粒子をどの様に $n_1, n_2, n_3, n_4, \dots$ と分配するかを考える。更に、各エネルギー状態 ϵ_j には g_j 個ずつ座席があると考ええる。

まず、粒子をどの様に分けるかを考えると、 N 個の粒子から n_1 個を選び出すのは、

$${}_N C_{n_1} = \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} \quad (1A.1)$$

通りである。次に、残った粒子 $N-n_1$ 個の粒子から n_2 個を選び出すのは、

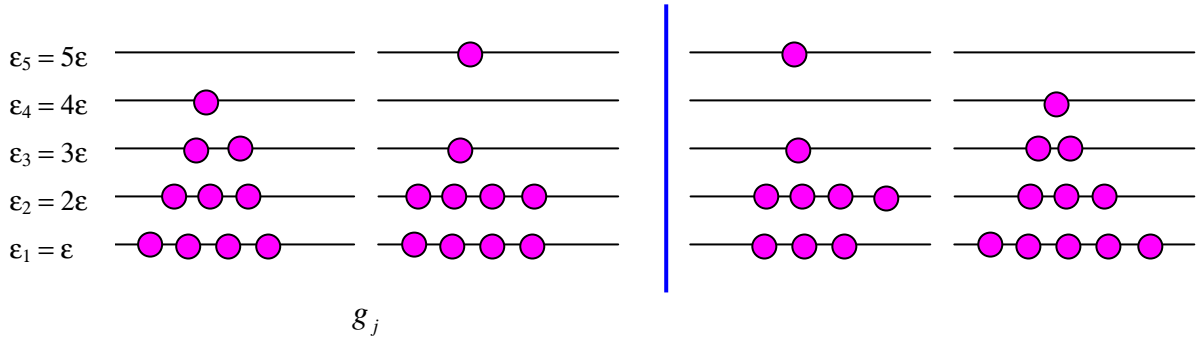
$${}_{N-n_1} C_{n_2} = \frac{(N-n_1)!}{n_2!(N-n_1-n_2)!} \quad (1A.2)$$

通りである。これを繰り返していくと、 N 個の粒子を $n_1, n_2, n_3, n_4, \dots$ に分配するのは

$$\frac{N!}{n_1!n_2!n_3!n_4!\dots} \quad (1A.3)$$

通りとなる。この様に記述されるミクロな状態が、同じ確率で起こっているのが、「熱平衡」の状態であり、こう考えるのが等確率の原理である。

更に、各エネルギー状態 ϵ_j には g_j 個ずつ座席があるという条件を考えると



この時、全ての場合の数は

$$W(n_1, n_2, n_3, n_4, \dots) = \frac{N!}{n_1!n_2!n_3!n_4!\dots} g_1^{n_1} g_2^{n_2} g_3^{n_3} g_4^{n_4} \dots \quad (1A.4)$$

となる。

$$\text{ここに、Stirling の公式} \quad \log N! \cong N(\log N - 1) \quad (1.4)$$

を用いて、上の状態のエントロピーを定義に従って求める事を考える。すると、比例定数 k_B はさておき、 $\log W$ を求めなくてはならないから、

$$\begin{aligned} \log W(n_1, n_2, n_3, n_4, \dots) &= \log \frac{N!}{n_1!n_2!n_3!n_4!\dots} g_1^{n_1} g_2^{n_2} g_3^{n_3} g_4^{n_4} \dots \\ &= N \log N - N + \sum_j n_j (\log g_j - \log n_j + 1) \end{aligned} \quad (1A.5)$$

最も起こる事が確からしい状態はこの $\log W$ が最大になる時であるが、ここに合計粒子・エネルギーの条件

$$N = \sum_j n_j \quad E = \sum_j n_j \varepsilon_j \quad (2.35, 36)$$

を取り入れるには、**Lagrange の未定係数法**を用いる。 (2章3節で扱う)

因みに、式 (1A.4) の導出において、粒子が全て区別できるものとしているが、区別がつかない時は、場合の数は $N!$ で割って、

$$W(n_1, n_2, n_3, n_4, \dots) = \frac{1}{n_1! n_2! n_3! n_4! \dots} g_1^{n_1} g_2^{n_2} g_3^{n_3} g_4^{n_4} \dots \quad (1A.6)$$

となり、 g_l を M_l と置き換えると、この意味するところは教科書の (2.38) と同じである。

1 統計力学の基礎

1-1 統計力学の考え方

ミクロとマクロをどう繋げるか？

多体問題は解析的には扱えない

Avogadro Number のオーダーの粒子を扱う事は困難

粗視化

現象を細かく見ると複雑すぎる場合に、粗く見る事

→ 統計的取り扱い

確率分布

気体分子を左右に分ける ある瞬間に左に n 個、右に $N-n$ 個 (p.5 図 1-2)

$$\text{場合の数は } \binom{N}{n} = \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

$$\text{よって、確率は } P_N(n) = \left(\frac{1}{2}\right)^N \frac{N!}{n!(N-n)!} \quad (1.2)$$

$$\text{規格化条件は } \sum_{n=0}^N P_N(n) = 1 \quad (1.3)$$

これは、二項定理を用い、 $(a+b)^N = \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} a^{N-n} b^n$ において

$$a = b = \frac{1}{2} \text{ とおくことで証明可。}$$

確率を具体的に計算すると、 $N=10$ の場合 (図 1-3 (a))

$$P_{10}(1) = \left(\frac{1}{2}\right)^{10} \frac{10!}{1!(10-1)!} = \frac{10}{1024} \quad P_{10}(2) = \left(\frac{1}{2}\right)^{10} \frac{10!}{2!(10-2)!} = \frac{45}{1024}$$

$$P_{10}(3) = \left(\frac{1}{2}\right)^{10} \frac{10!}{3!(10-3)!} = \frac{120}{1024} \quad P_{10}(4) = \left(\frac{1}{2}\right)^{10} \frac{10!}{4!(10-4)!} = \frac{210}{1024}$$

$$P_{10}(5) = \left(\frac{1}{2}\right)^{10} \frac{10!}{5!(10-5)!} = \frac{252}{1024} \quad P_{10}(6) = \left(\frac{1}{2}\right)^{10} \frac{10!}{6!(10-6)!} = \frac{210}{1024}$$

分子数が大きくなった時は、計算は大数に利用できる Stirling の式を導入

$$\log N! \cong N(\log N - 1) \quad (1.4)$$

$$\begin{aligned} \log P_N(n) &= \log \left(\frac{1}{2}\right)^N + \log \frac{N!}{n!(N-n)!} = -N \log 2 + \log N! - \log n! - \log(N-n)! \\ &\cong -N \log 2 + N(\log N - 1) - n(\log n - 1) - (N-n)(\log(N-n) - 1) \\ &= -N \log 2 + N \log N - N - n \log n + n - (N-n) \log(N-n) + (N-n) \\ &= -N \log 2 + N \log N - n \log n - (N-n) \log(N-n) \\ &= -N \left(\log 2 + \frac{n}{N} \log \frac{n}{N} + \frac{N-n}{N} \log \frac{N-n}{N} \right) \end{aligned} \quad (1.5)$$

$x = \frac{n}{N} - \frac{1}{2}$ と定義すると、 $|x| \ll 1$ と考える事ができ、 x を連続関数とみなし、

$$\begin{aligned}
\log P_N(n) &\cong -N \left(\log 2 + \frac{n}{N} \log \frac{n}{N} + \frac{N-n}{N} \log \frac{N-n}{N} \right) \\
&\cong -N \left(\log 2 + \left(x + \frac{1}{2} \right) \log \left(x + \frac{1}{2} \right) + \left(\frac{1}{2} - x \right) \log \left(\frac{1}{2} - x \right) \right) \\
&\equiv \log p_N(x) \\
&- N \left(\log 2 + \left(x + \frac{1}{2} \right) \log \left(x + \frac{1}{2} \right) + \left(\frac{1}{2} - x \right) \log \left(\frac{1}{2} - x \right) \right) \\
&= -N \left[\log 2 + \left(x + \frac{1}{2} \right) \{ \log(1+2x) - \log 2 \} + \left(\frac{1}{2} - x \right) \{ \log(1-2x) - \log 2 \} \right] \\
&= -N \left[\log 2 + \left(x + \frac{1}{2} \right) \{ (2x - 2x^2) - \log 2 \} + \left(\frac{1}{2} - x \right) \{ (-2x - 2x^2) - \log 2 \} \right] \\
&= -N \left[\left(x + \frac{1}{2} \right) (2x - 2x^2) + \left(\frac{1}{2} - x \right) (-2x - 2x^2) \right] \\
&= -N \times 2x^2
\end{aligned}$$

よって、 $p_N(x) = C \exp(-2Nx^2)$ だが、規格化条件を考えて、また、

公式 (A.2) $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$ を用い

$$\int_{-\infty}^{\infty} p_N(x) dx = C \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-2Nx^2) dx = C \sqrt{\frac{\pi}{2N}} = 1 \quad (1.8)$$

$$\therefore C = \sqrt{\frac{2N}{\pi}}$$

$$\text{よって、} p_N(x) = \sqrt{\frac{2N}{\pi}} \exp(-2Nx^2) \quad (1.7)$$

分布の広がりの程度は、公式 (A.3) $\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{1}{a^{3/2}}$ を用い

$$\sigma^2 = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 p_N(x) dx = \sqrt{\frac{2N}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \exp(-2Nx^2) dx = \sqrt{\frac{2N}{\pi}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{1}{(2N)^{3/2}} = \frac{1}{4N}$$

$$\therefore \sigma = \frac{1}{2\sqrt{N}} \quad (1.9)$$

(以下、参考) 因みに、(1.7) を利用して、誤差関数 が定義され、 $|\delta| \ll 1$ の時、

$$\begin{aligned} \operatorname{erf}(\delta) &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\delta}^{\delta} e^{-t^2} dt = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\delta} e^{-t^2} dt = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\delta} \left(1 - t^2 + \frac{t^4}{2!} - \dots\right) dt \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[t - \frac{t^3}{3} + \frac{t^5}{5 \cdot 2!} - \dots \right]_0^{\delta} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[\delta - \frac{\delta^3}{3} + \frac{\delta^5}{5 \cdot 2!} - \dots \right] \end{aligned}$$

すると例えば ppm のズレの場合は $\delta = 10^{-6}$ で、

$$\operatorname{erf}(10^{-6}) \approx \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[10^{-6} - \frac{(10^{-6})^3}{3} + \frac{(10^{-6})^5}{5 \cdot 2!} - \dots \right] \approx \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[10^{-6} - \frac{10^{-18}}{3} + 10^{-29} \right]$$

さて $p_N(x) = \sqrt{\frac{2N}{\pi}} \exp(-2Nx^2)$ を用いると、

$$1 - \int_{-\delta}^{\delta} p_N(x) dx = 1 - \sqrt{\frac{2N}{\pi}} \int_{-\delta}^{\delta} \exp(-2Nx^2) dx = 1 - 2\sqrt{\frac{2N}{\pi}} \int_0^{\delta} \exp(-2Nx^2) dx$$

$t = \sqrt{2N}x$ とおくと、 $dt = \sqrt{2N}dx$ であり

$$\begin{aligned} 1 - \int_{-\delta}^{\delta} p_N(x) dx &= 1 - 2\sqrt{\frac{2N}{\pi}} \int_0^{\sqrt{2N}\delta} \frac{1}{\sqrt{2N}} \exp(-t^2) dt = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\sqrt{2N}\delta} \exp(-t^2) dt \\ &\approx 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\sqrt{2N}\delta - \frac{(\sqrt{2N}\delta)^3}{3} + \frac{(\sqrt{2N}\delta)^5}{10} \right) = \end{aligned}$$

可逆と不可逆、平衡と非平衡

2 粒子衝突は基本的に時間反転対称 → だが、粒子の集合体の衝突は不可逆

何故か? → 初期状態の特殊性 : これをどう評価するか?

熱平衡状態 : マクロに変化の無い状態

非平衡状態 : マクロに変化し続ける状態

1-2 エネルギーの移動と熱平衡

固体の量子状態

固体原子の振動を3方向の**振動子**を用いて考える

N_a 原子系では $N = 3N_a$ の同じ振動子からなる振動子系
エネルギーは 固有振動数 ω を用いて

$$\varepsilon_n = n\hbar\omega \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (1.10)$$

とおくことができる。ここに

$$\hbar \equiv \frac{h}{2\pi} = 1.054 \times 10^{-34} \text{ [J} \cdot \text{s]} \quad \text{Dirac 定数}$$

(1.11)

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ [J} \cdot \text{s]} \quad \text{Planck 定数} \quad (1.12)$$

振動子 $1, 2, 3, \dots, N$ が各々量子状態 $(n_1, n_2, n_3, \dots, n_N)$ を取ると

$$E(n_1, n_2, n_3, \dots, n_N) = n_1\hbar\omega + n_2\hbar\omega + n_3\hbar\omega + \dots + n_N\hbar\omega = M\hbar\omega \quad (1.13)$$

$$M = n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_N$$

N 個の振動子に M 個のエネルギー単位を分ける分け方は

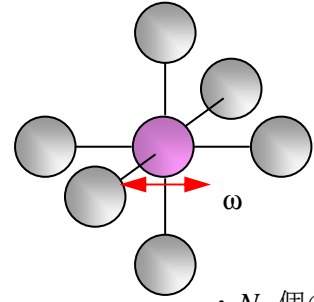
$$W_N(M) = {}_M H_{N=M+N-1} C_N = \frac{(M+N-1)!}{M!(N-1)!} \quad (1.14)$$

ここに、 M, N が十分大きい数である場合 Stirling の公式により

$$\begin{aligned} \log W_N(M) &= \log \frac{(M+N-1)!}{M!(N-1)!} \\ &\cong (M+N-1)\log(M+N-1) - (M+N-1) - M\log M + M - (N-1)\log(N-1) + (N-1) \\ &= (M+N-1)\log(M+N-1) - M\log M - (N-1)\log(N-1) \\ &\cong (M+N)\log(M+N) - M\log M - N\log N \\ &= N \left\{ \left(1 + \frac{M}{N}\right) \log(M+N) - \frac{M}{N} \log M - \log N \right\} \\ &= N \left\{ \left(1 + \frac{M}{N}\right) \log(M+N) - \frac{M}{N} \log M - \left(1 + \frac{M}{N}\right) \log N + \frac{M}{N} \log N \right\} \\ &= N \left\{ \left(1 + \frac{M}{N}\right) \log \left(1 + \frac{M}{N}\right) - \frac{M}{N} \log \frac{M}{N} \right\} \approx N \end{aligned} \quad (1.15)$$

即ち、 $W_N(M)$ は e^N のオーダーの数

系は $W_N(M)$ 個の量子状態間を絶えず不規則に移り変わっている。



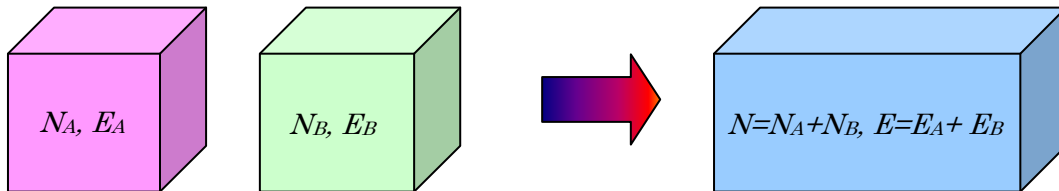
- N_a 個の原子
- 3次元/原子

2つの固体の接触とエネルギー配分の確率

2つの固体を A, B とし、振動子数を N_A, N_B エネルギーを E_A, E_B とする。

周囲から孤立していれば

$$E = E_A + E_B = \text{const} \quad N = N_A + N_B = \text{const} \quad (1.16)$$



「量子状態」というのはどれも同じ確率で実現している（等確率の原理）と考える。

→ 即ち、量子状態の数が多ければ、それに比例してその様な状態が実現する。

すると、エネルギー配分 (E_A, E_B) の実現する確率は、

$$E_A = M_A \hbar \omega, \quad E_B = M_B \hbar \omega \quad (1.17)$$

を満たす量子状態の数に比例する。

固体 A がエネルギー E_A を持つ量子状態の数は $W_{N_A}(M_A)$ 、

固体 B がエネルギー E_B を持つ量子状態の数は $W_{N_B}(M_B)$

よって、この様な状態の実現確率は

$$P(E_A, E_B) = \frac{W_{N_A}(M_A) W_{N_B}(M_B)}{W_N(M)} \quad (1.18)$$

この様な中で最も高い確率で実現するのは、分子の最大化を考えると

$$W(E_A, E_B) = W_{N_A}(M_A) W_{N_B}(M_B) \quad (1.19)$$

の最大化を考える事である。この対数を

$$\sum(E_A, E_B) = \log W(E_A, E_B) = \log W_{N_A}(M_A) + \log W_{N_B}(M_B) \quad (1.20)$$

と書くと、(1.14) より $W_N(M) = \frac{(M+N-1)!}{M!(N-1)!}$

なので、(1.15) の結果 (Stirling の公式 (A.1), (1.4)) を用いて

$$\begin{aligned}
\sum(E_A, E_B) &= \log W_{N_A}(M_A) + \log W_{N_B}(M_B) \\
&= \log \frac{(M_A + N_A - 1)!}{M_A!(N_A - 1)!} + \log \frac{(M_B + N_B - 1)!}{M_B!(N_B - 1)!} \\
&\approx N_A \left\{ \left(1 + \frac{M_A}{N_A}\right) \log \left(1 + \frac{M_A}{N_A}\right) - \frac{M_A}{N_A} \log \frac{M_A}{N_A} \right\} + N_B \left\{ \left(1 + \frac{M_B}{N_B}\right) \log \left(1 + \frac{M_B}{N_B}\right) - \frac{M_B}{N_B} \log \frac{M_B}{N_B} \right\} \\
&= N_A \left\{ \left(1 + \frac{E_A}{N_A \hbar \omega}\right) \log \left(1 + \frac{E_A}{N_A \hbar \omega}\right) - \frac{E_A}{N_A \hbar \omega} \log \frac{E_A}{N_A \hbar \omega} \right\} \\
&\quad + N_B \left\{ \left(1 + \frac{E_B}{N_B \hbar \omega}\right) \log \left(1 + \frac{E_B}{N_B \hbar \omega}\right) - \frac{E_B}{N_B \hbar \omega} \log \frac{E_B}{N_B \hbar \omega} \right\} \tag{1.21}
\end{aligned}$$

E_A, E_B を連続関数と見做し微分すると ($E = E_A + E_B = \text{const}$ を考慮して)

$$\frac{d \sum(E_A, E_B)}{dE_A} = 0 \tag{1.22}$$

が極値を取る条件。 $E_B = E - E_A$ なので、

$$\begin{aligned}
\sum(E_A, E_B) &\approx N_A \left\{ \left(1 + \frac{E_A}{N_A \hbar \omega}\right) \log \left(1 + \frac{E_A}{N_A \hbar \omega}\right) - \frac{E_A}{N_A \hbar \omega} \log \frac{E_A}{N_A \hbar \omega} \right\} \\
&\quad + N_B \left\{ \left(1 + \frac{E_B}{N_B \hbar \omega}\right) \log \left(1 + \frac{E_B}{N_B \hbar \omega}\right) - \frac{E_B}{N_B \hbar \omega} \log \frac{E_B}{N_B \hbar \omega} \right\} \\
&= N_A \left\{ \left(1 + \frac{E_A}{N_A \hbar \omega}\right) \log \left(1 + \frac{E_A}{N_A \hbar \omega}\right) - \frac{E_A}{N_A \hbar \omega} \log \frac{E_A}{N_A \hbar \omega} \right\} \\
&\quad + N_B \left\{ \left(1 + \frac{E - E_A}{N_B \hbar \omega}\right) \log \left(1 + \frac{E - E_A}{N_B \hbar \omega}\right) - \frac{E - E_A}{N_B \hbar \omega} \log \frac{E - E_A}{N_B \hbar \omega} \right\}
\end{aligned}$$

を考慮し

$$\begin{aligned}
\frac{d\sum(E_A, E_B)}{dE_A} &= N_A \left\{ \frac{1}{N_A \hbar \omega} \log \left(1 + \frac{E_A}{N_A \hbar \omega} \right) + \left(1 + \frac{E_A}{N_A \hbar \omega} \right) \cdot \frac{1}{\left(1 + \frac{E_A}{N_A \hbar \omega} \right) N_A \hbar \omega} \right. \\
&\quad \left. - \frac{1}{N_A \hbar \omega} \log \frac{E_A}{N_A \hbar \omega} - \frac{E_A}{N_A \hbar \omega} \cdot \frac{1}{\frac{E_A}{N_A \hbar \omega} N_A \hbar \omega} \right\} \\
&\quad + N_B \left\{ -\frac{1}{N_B \hbar \omega} \log \left(1 + \frac{E - E_A}{N_B \hbar \omega} \right) - \left(1 + \frac{E - E_A}{N_B \hbar \omega} \right) \cdot \frac{1}{\left(1 + \frac{E - E_A}{N_B \hbar \omega} \right) N_B \hbar \omega} \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{N_B \hbar \omega} \log \frac{E - E_A}{N_B \hbar \omega} + \frac{E - E_A}{N_B \hbar \omega} \cdot \frac{1}{\frac{E - E_A}{N_B \hbar \omega} N_B \hbar \omega} \right\} \\
&= N_A \left\{ \frac{1}{N_A \hbar \omega} \log \left(1 + \frac{E_A}{N_A \hbar \omega} \right) - \frac{1}{N_A \hbar \omega} \log \frac{E_A}{N_A \hbar \omega} \right\} - N_B \left\{ \frac{1}{N_B \hbar \omega} \log \left(1 + \frac{E - E_A}{N_B \hbar \omega} \right) - \frac{1}{N_B \hbar \omega} \log \frac{E - E_A}{N_B \hbar \omega} \right\} \\
&= \frac{1}{\hbar \omega} \left\{ \log \left(1 + \frac{E_A}{N_A \hbar \omega} \right) - \log \frac{E_A}{N_A \hbar \omega} \right\} - \frac{1}{\hbar \omega} \left\{ \log \left(1 + \frac{E - E_A}{N_B \hbar \omega} \right) - \log \frac{E - E_A}{N_B \hbar \omega} \right\} \\
&= \frac{1}{\hbar \omega} \left\{ \log \left(1 + \frac{E_A}{N_A \hbar \omega} \right) - \log \frac{E_A}{N_A \hbar \omega} \right\} - \frac{1}{\hbar \omega} \left\{ \log \left(1 + \frac{E_B}{N_B \hbar \omega} \right) - \log \frac{E_B}{N_B \hbar \omega} \right\} \\
&= 0
\end{aligned}$$

即ち
$$\frac{1}{\hbar \omega} \left\{ \log \left(1 + \frac{E_A}{N_A \hbar \omega} \right) - \log \frac{E_A}{N_A \hbar \omega} \right\} = \frac{1}{\hbar \omega} \left\{ \log \left(1 + \frac{E_B}{N_B \hbar \omega} \right) - \log \frac{E_B}{N_B \hbar \omega} \right\}$$

これは、
$$\frac{E_A}{N_A} = \frac{E_B}{N_B} = \frac{E}{N} \quad (1.23)$$

の時、即ち、**1 振動子当りの平均エネルギーが等しい時**成立。

次にエネルギー配分が (1.23) からずれた場合を検討。

$$E_A = \frac{N_A}{N} E + \varepsilon, \quad E_B = \frac{N_B}{N} E - \varepsilon \quad (1.24)$$

とおくと、(1.21) より、極値を取る時

$$\begin{aligned}
\sum_0(E_A, E_B) &= N_A \left\{ \left(1 + \frac{E}{N \hbar \omega} \right) \log \left(1 + \frac{E}{N \hbar \omega} \right) - \frac{E}{N \hbar \omega} \log \frac{E}{N \hbar \omega} \right\} \\
&\quad + N_B \left\{ \left(1 + \frac{E}{N \hbar \omega} \right) \log \left(1 + \frac{E}{N \hbar \omega} \right) - \frac{E}{N \hbar \omega} \log \frac{E}{N \hbar \omega} \right\} \\
&= N \left\{ \left(1 + \frac{E}{N \hbar \omega} \right) \log \left(1 + \frac{E}{N \hbar \omega} \right) - \frac{E}{N \hbar \omega} \log \frac{E}{N \hbar \omega} \right\} \quad (1.26)
\end{aligned}$$

を利用して

$$\begin{aligned}
& \sum(E_A, E_B) \\
&= N_A \left\{ \left(1 + \frac{E}{N\hbar\omega} + \frac{\varepsilon}{N_A\hbar\omega} \right) \log \left(1 + \frac{E}{N\hbar\omega} + \frac{\varepsilon}{N_A\hbar\omega} \right) - \left(\frac{E}{N\hbar\omega} + \frac{\varepsilon}{N_A\hbar\omega} \right) \log \left(\frac{E}{N\hbar\omega} + \frac{\varepsilon}{N_A\hbar\omega} \right) \right\} \\
&+ N_B \left\{ \left(1 + \frac{E}{N\hbar\omega} - \frac{\varepsilon}{N_B\hbar\omega} \right) \log \left(1 + \frac{E}{N\hbar\omega} - \frac{\varepsilon}{N_B\hbar\omega} \right) - \left(\frac{E}{N\hbar\omega} - \frac{\varepsilon}{N_B\hbar\omega} \right) \log \left(\frac{E}{N\hbar\omega} - \frac{\varepsilon}{N_B\hbar\omega} \right) \right\} \\
&= N_A \left\{ \left(1 + \frac{E}{N\hbar\omega} \right) \log \left(1 + \frac{E}{N\hbar\omega} + \frac{\varepsilon}{N_A\hbar\omega} \right) + \frac{\varepsilon}{N_A\hbar\omega} \log \left(1 + \frac{E}{N\hbar\omega} + \frac{\varepsilon}{N_A\hbar\omega} \right) \right. \\
&\quad \left. - \frac{E}{N\hbar\omega} \log \left(\frac{E}{N\hbar\omega} + \frac{\varepsilon}{N_A\hbar\omega} \right) - \frac{\varepsilon}{N_A\hbar\omega} \log \left(\frac{E}{N\hbar\omega} + \frac{\varepsilon}{N_A\hbar\omega} \right) \right\} \\
&+ N_B \left\{ \left(1 + \frac{E}{N\hbar\omega} \right) \log \left(1 + \frac{E}{N\hbar\omega} - \frac{\varepsilon}{N_B\hbar\omega} \right) - \frac{\varepsilon}{N_B\hbar\omega} \log \left(1 + \frac{E}{N\hbar\omega} - \frac{\varepsilon}{N_B\hbar\omega} \right) \right. \\
&\quad \left. - \frac{E}{N\hbar\omega} \log \left(\frac{E}{N\hbar\omega} - \frac{\varepsilon}{N_B\hbar\omega} \right) + \frac{\varepsilon}{N_B\hbar\omega} \log \left(\frac{E}{N\hbar\omega} - \frac{\varepsilon}{N_B\hbar\omega} \right) \right\}
\end{aligned}$$

ここに、 $\log(X+x) = \log X + \log\left(1 + \frac{x}{X}\right) \approx \log X + \frac{x}{X} - \frac{1}{2}\left(\frac{x}{X}\right)^2$ を用いて、

$$\begin{aligned}
\log\left(1 + \frac{E}{N\hbar\omega} + \frac{\varepsilon}{N_A\hbar\omega}\right) &= \log\left(1 + \frac{E}{N\hbar\omega}\right) + \log\left(1 + \frac{\varepsilon/N_A\hbar\omega}{1 + E/N\hbar\omega}\right) \\
&= \log\left(1 + \frac{E}{N\hbar\omega}\right) + \log\left(1 + \frac{N\varepsilon}{N_A(N\hbar\omega + E)}\right) = \log\left(1 + \frac{E}{N\hbar\omega}\right) + \left(\frac{N\varepsilon}{N_A(N\hbar\omega + E)}\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{N\varepsilon}{N_A(N\hbar\omega + E)}\right)^2 \\
\log\left(\frac{E}{N\hbar\omega} + \frac{\varepsilon}{N_A\hbar\omega}\right) &= \log\frac{E}{N\hbar\omega} + \log\left(1 + \frac{\varepsilon/N_A\hbar\omega}{E/N\hbar\omega}\right) \\
&= \log\frac{E}{N\hbar\omega} + \log\left(1 + \frac{N\varepsilon}{N_A E}\right) = \log\frac{E}{N\hbar\omega} + \left(\frac{N\varepsilon}{N_A E}\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{N\varepsilon}{N_A E}\right)^2
\end{aligned}$$

$$\sum(E_A, E_B)$$

$$\begin{aligned}
& \approx \sum_0 + N_A \left\{ \frac{N\hbar\omega + E}{N\hbar\omega} \left\{ \left(\frac{N\epsilon}{N_A(N\hbar\omega + E)} \right) - \frac{1}{2} \left(\frac{N\epsilon}{N_A(N\hbar\omega + E)} \right)^2 \right\} \right. \\
& \quad \left. + \frac{\epsilon}{N_A\hbar\omega} \left\{ \log \left(1 + \frac{E}{N\hbar\omega} \right) + \left(\frac{N\epsilon}{N_A(N\hbar\omega + E)} \right) \right\} \right. \\
& \quad \left. - \frac{E}{N\hbar\omega} \left\{ \left(\frac{N\epsilon}{N_A E} \right) - \frac{1}{2} \left(\frac{N\epsilon}{N_A E} \right)^2 \right\} - \frac{\epsilon}{N_A\hbar\omega} \left\{ \log \frac{E}{N\hbar\omega} + \left(\frac{N\epsilon}{N_A E} \right) \right\} \right\} \\
& + N_B \left\{ \frac{N\hbar\omega + E}{N\hbar\omega} \left\{ - \left(\frac{N\epsilon}{N_B(N\hbar\omega + E)} \right) - \frac{1}{2} \left(\frac{N\epsilon}{N_B(N\hbar\omega + E)} \right)^2 \right\} \right. \\
& \quad \left. - \frac{\epsilon}{N_B\hbar\omega} \left\{ \log \left(1 + \frac{E}{N\hbar\omega} \right) - \left(\frac{N\epsilon}{N_B(N\hbar\omega + E)} \right) \right\} \right. \\
& \quad \left. + \frac{E}{N\hbar\omega} \left\{ \left(\frac{N\epsilon}{N_B E} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{N\epsilon}{N_B E} \right)^2 \right\} + \frac{\epsilon}{N_B\hbar\omega} \left\{ \log \frac{E}{N\hbar\omega} - \left(\frac{N\epsilon}{N_B E} \right) \right\} \right\} \\
& = \sum_0 + N_A \left\{ \left\{ \frac{\epsilon}{N_A\hbar\omega} - \frac{1}{2} \frac{N\epsilon^2}{N_A^2\hbar\omega(N\hbar\omega + E)} + \frac{\epsilon}{N_A\hbar\omega} \log \left(1 + \frac{E}{N\hbar\omega} \right) + \frac{N\epsilon^2}{N_A^2\hbar\omega(N\hbar\omega + E)} \right\} \right. \\
& \quad \left. - \left\{ \frac{\epsilon}{N_A\hbar\omega} - \frac{1}{2} \frac{N\epsilon^2}{N_A^2 E\hbar\omega} \right\} - \left\{ \frac{\epsilon}{N_A\hbar\omega} \log \frac{E}{N\hbar\omega} + \frac{N\epsilon^2}{N_A^2 E\hbar\omega} \right\} \right\} \\
& + N_B \left\{ \left\{ - \frac{\epsilon}{N_B\hbar\omega} - \frac{1}{2} \frac{N\epsilon^2}{N_B^2\hbar\omega(N\hbar\omega + E)} \right\} - \frac{\epsilon}{N_B\hbar\omega} \log \left(1 + \frac{E}{N\hbar\omega} \right) + \frac{N\epsilon^2}{N_B^2\hbar\omega(N\hbar\omega + E)} \right\} \\
& \quad \left. + \left\{ \frac{\epsilon}{N_B\hbar\omega} + \frac{1}{2} \frac{N\epsilon^2}{N_B^2 E\hbar\omega} \right\} + \left\{ \frac{\epsilon}{N_B\hbar\omega} \log \frac{E}{N\hbar\omega} - \frac{N\epsilon^2}{N_B^2 E\hbar\omega} \right\} \right\} \\
& = \sum_0 + N_A \left\{ \frac{\epsilon}{N_A\hbar\omega} \left\{ \log \left(1 + \frac{E}{N\hbar\omega} \right) - \log \frac{E}{N\hbar\omega} \right\} + \frac{1}{2} \frac{N\epsilon^2}{N_A^2\hbar\omega(N\hbar\omega + E)} - \frac{1}{2} \frac{N\epsilon^2}{N_A^2 E\hbar\omega} \right\} \\
& + N_B \left\{ \frac{\epsilon}{N_B\hbar\omega} \left\{ \log \frac{E}{N\hbar\omega} - \log \left(1 + \frac{E}{N\hbar\omega} \right) \right\} + \frac{1}{2} \frac{N\epsilon^2}{N_B^2\hbar\omega(N\hbar\omega + E)} - \frac{1}{2} \frac{N\epsilon^2}{N_B^2 E\hbar\omega} \right\} \\
& = \sum_0 + \left\{ \frac{\epsilon}{\hbar\omega} \log \left(1 + \frac{N\hbar\omega}{E} \right) + \frac{1}{2} \frac{N\epsilon^2}{N_A\hbar\omega(N\hbar\omega + E)} - \frac{1}{2} \frac{N\epsilon^2}{N_A E\hbar\omega} \right\} \\
& + \left\{ - \frac{\epsilon}{\hbar\omega} \log \left(1 + \frac{N\hbar\omega}{E} \right) + \frac{1}{2} \frac{N\epsilon^2}{N_B\hbar\omega(N\hbar\omega + E)} - \frac{1}{2} \frac{N\epsilon^2}{N_B E\hbar\omega} \right\} \\
& = \sum_0 + \frac{1}{2} \frac{N\epsilon^2}{N_A\hbar\omega} \left(\frac{1}{N\hbar\omega + E} - \frac{1}{E} \right) + \frac{1}{2} \frac{N\epsilon^2}{N_B\hbar\omega} \left(\frac{1}{N\hbar\omega + E} - \frac{1}{E} \right) \\
& = \sum_0 + \frac{1}{2} \frac{N\epsilon^2}{\hbar\omega} \left(\frac{1}{N_A} + \frac{1}{N_B} \right) \frac{-N\hbar\omega}{E(N\hbar\omega + E)} = \sum_0 - \left(\frac{1}{N_A} + \frac{1}{N_B} \right) \frac{N^2}{2E(N\hbar\omega + E)} \epsilon^2
\end{aligned}$$

よって

$$\sum(E_A, E_B) = \Sigma_0 - \frac{N}{2(N\hbar\omega + E)E} \left(\frac{N}{N_A} + \frac{N}{N_B} \right) \varepsilon^2 \quad (1.25)$$

この第2項が負なので、 Σ_0 を実現する条件 (1.23) は最大となる条件。

確率については、

$$P(E_A, E_B) = \exp \sum(E_A, E_B) = \exp \Sigma_0 \times \exp \left[- \frac{N}{2(N\hbar\omega + E)E} \left(\frac{N}{N_A} + \frac{N}{N_B} \right) \varepsilon^2 \right] \quad (1.27)$$

ここに、 $N_A \cong N_B$, $E \geq N\hbar\omega$ とすれば、

$$\frac{N}{2(N\hbar\omega + E)E} \left(\frac{N}{N_A} + \frac{N}{N_B} \right) \approx \frac{N}{2(2E)E} (2 + 2) \approx \frac{N}{E^2} \quad \text{のオーダー}$$

(1.9) と同様にして、エネルギー配分 (1.23) からのずれは

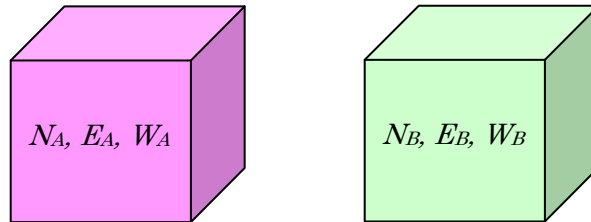
$$|\varepsilon| \sim \frac{E}{\sqrt{N}} \quad (1.28)$$

1-3 等確率の原理とエントロピー

等確率の原理

孤立したマクロな物体では、**十分に長い時間でみると**、実現可能な量子状態は全て等しい確率で実現する。

孤立した物体A, Bを考える。



A, Bがエネルギー E_A, E_B を持つ時の各々の量子状態を $W_A(E_A), W_B(E_B)$ とする。

それらの量子状態に各々番号をつけたとすると、2つの物体をまとめて1つの系と考えた時の全系の量子状態は、Aの量子状態 n_A と、Bの量子状態 n_B との組 (n_A, n_B) で指定される。

n_A は $W_A(E_A)$ 通り、 n_B は $W_B(E_B)$ 通りあり、各々の系が独立なので、全系の量子状態数は

$$W(E_A, E_B) = W_A(E_A)W_B(E_B) \quad (1.29)$$

となる。

2つの物体を接触させると、物体間でエネルギーのやり取りが起こり、

E_A, E_B は、非保存

$$E = E_A + E_B \quad \text{は保存。} \quad (1.30)$$

ここで、特定のエネルギー配分 (E_A, E_B) が起こる量子状態の数は

$$W(E) = \sum_{E=E_A+E_B} W(E_A, E_B) \quad (1.31)$$

である。

等確率の原理より、このようなエネルギー配分が起こる確率 $P(E_A, E_B)$ は量子状態の数に比例し

$$P(E_A, E_B) = \frac{W(E_A, E_B)}{W(E)} \quad (1.32)$$

エントロピーと温度

$$S(E) = k_B \log W(E) \quad (1.33)$$

$$k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ [J} \cdot \text{K}^{-1}] \quad : \text{ Boltzmann constant} \quad (1.34)$$

対数を用いるのは、エントロピーを示量数として扱い足し算ができる様にしたいため

$$S(E_A, E_B) = k_B \log W(E_A, E_B) = k_B \log W(E_A) + k_B \log W(E_B) = S(E_A) + S(E_B) \quad (1.35, 36)$$

$S(E)$ と $W(E)$ は単調増加の関係なので、 $W(E)$ 最大、即ち確率最大は $S(E)$ の最大で求まる。

よって、 $E = E_A + E_B = \text{const}$ の下で、

$$\frac{dS(E_A, E_B)}{dE_A} = \frac{dS(E_A)}{dE_A} + \frac{dS(E_B)}{dE_A} = \frac{dS(E_A)}{dE_A} - \frac{dS(E_B)}{dE_B} \quad (1.37)$$

これが 0 となるのは、

$$\frac{dS(E_A)}{dE_A} = \frac{dS(E_B)}{dE_B} \quad (1.38)$$

これを満たす E_A, E_B を

$$E_A = E_A^0, \quad E_B = E_B^0 \quad (1.39)$$

とすれば、 (E_A^0, E_B^0) が実現確率最大のエネルギー配分

エネルギー配分が (1.39) よりずれている場合、

$$E_A = E_A^0 + \varepsilon, \quad E_B = E_B^0 - \varepsilon \quad (1.40)$$

とおき、 $S(E_A, E_B)$ を ε について展開して 2 次まで残すとすると

$$S(E_A, E_B) = S(E_A) + S(E_B)$$

で、Taylor 展開を用い

$$S(E_A) = S(E_A^0) + \varepsilon \frac{dS(E_A^0)}{dE_A} + \frac{\varepsilon^2}{2} \frac{d^2 S(E_A^0)}{dE_A^2} + \dots$$

$$S(E_B) = S(E_B^0) - \varepsilon \frac{dS(E_B^0)}{dE_B} + \frac{\varepsilon^2}{2} \frac{d^2 S(E_B^0)}{dE_B^2} + \dots$$

1 次微分の項は 0 なので、

$$\begin{aligned}
S(E_A, E_B) &= S(E_A) + S(E_B) \approx S(E_A^0) + \frac{\varepsilon^2}{2} \frac{d^2 S(E_A^0)}{dE_A^2} + S(E_B^0) + \frac{\varepsilon^2}{2} \frac{d^2 S(E_B^0)}{dE_B^2} \\
&= S(E_A^0, E_B^0) + \frac{\varepsilon^2}{2} \left[\frac{d^2 S(E_A^0)}{dE_A^2} + \frac{d^2 S(E_B^0)}{dE_B^2} \right] \quad (1.41)
\end{aligned}$$

$S(E_A^0, E_B^0)$ が $S(E_A, E_B)$ の最大であるためには、(1.41) の ε^2 項の係数が負でなくてはならない。

$$\frac{d^2 S(E_A^0)}{dE_A^2} + \frac{d^2 S(E_B^0)}{dE_B^2} < 0 \quad (1.42)$$

前節で、これがそうである事を示し、またこの絶対値が $1/N$ のオーダーである事は示した

$$(1.38) \quad \frac{dS(E_A)}{dE_A} = \frac{dS(E_B)}{dE_B} \quad \text{が満たされていない時、即ち}$$

$$(a) \quad \frac{dS(E_A)}{dE_A} > \frac{dS(E_B)}{dE_B} \quad \text{or} \quad (b) \quad \frac{dS(E_A)}{dE_A} < \frac{dS(E_B)}{dE_B} \quad (1.43)$$

の時は、2物体間でエネルギーのやり取りをして、熱平衡に達する。これは両者の温度が等しくなる事に相当。そこで、

$$\frac{dS}{dE} = \frac{1}{T} \quad (1.44)$$

で定義する。すると、物体A, Bの温度は

$$\frac{dS_A}{dE_A} = \frac{1}{T_A}, \quad \frac{dS_B}{dE_B} = \frac{1}{T_B} \quad (1.45)$$

と表され、熱平衡の条件 (1.38) は

$$T_A = T_B \quad (1.46)$$

(1.43) は、

$$(a) \quad T_A < T_B \quad \text{or} \quad (b) \quad T_A > T_B \quad (1.47)$$

(a) では、BからAへ、(b) では、AからBへ、エネルギーが移動する。

エントロピーとマイクロカノニカル分布

$$S(E) = k_B \log W(E) \tag{1.33}$$

の意味を再考する。 離散的な状態を有限粒子で考える時も成立つか？

→ 厳密には成立たない

- ・ 粒子間相互作用
- ・ エネルギーは本当に完全に保存か？

$$\Delta E \cdot \Delta t \sim h \quad \text{不確定性関係}$$

しかし、物体の量子状態数が $W \sim e^N$ の時には成立。

→ 問題は「孤立した物体ではエネルギーが一定」という仮定

「ゆらぎ」の概念の導入

「ゆらぎの幅」を ΔE とすると、 $W(E)$ はエネルギー E と $E + \Delta E$ の間にある量子状態数

マクロな物体の量子状態のエネルギーは微小な間隔 δ で分布

よって、状態密度 $\Omega(E)$ を導入すると、エネルギー E と $E + dE$ $dE \gg \delta$ の間にある量子

状態数は $\Omega(E)dE$ であり、また

$$W(E) = \Omega(E)\Delta E \tag{1.48}$$

ここに、 ΔE はランダムに取っているが、これを変化させ、 $\Delta E'$ とした事を考えると

$$W'(E) = \Omega(E)\Delta E' \tag{1.49}$$

$$\therefore S'(E) = k_B \log W'(E) \tag{1.50}$$

すると、

$$S(E) - S'(E) = k_B \log \left(\frac{\Delta E}{\Delta E'} \right) \tag{1.51}$$

$W \sim e^N$ なので、 $S(E) \sim Nk_B \gg S(E) - S'(E) \quad \therefore \Delta E$ の取り方に余り依存しない

前節の振動子系では、 $\hbar\omega$ がエネルギーの単位だったので、この程度のゆらぎを許すと

$$\Omega(E) = \frac{W_N(M)}{\hbar\omega} \tag{1.52} \quad (N \text{ 個の量子状態に } M \text{ 個の粒子を分配})$$

(1.15) 式 $\log W_N(M) = N \left\{ \left(1 + \frac{M}{N} \right) \log \left(1 + \frac{M}{N} \right) - \frac{M}{N} \log \frac{M}{N} \right\} \approx N$ において $M = \frac{E}{\hbar\omega}$

とおき、

