孤立量子系における熱平衡化と準熱平衡化

Toroid153846

2025 年 4 月 21 日

1　古典系における熱平衡

1.1 で熱平衡の概念について記述し、1.2 でマクロな状態におけるボルツマンエントロピーを扱う。

1.1　熱平衡の典型性

1.1.1　系の設定

- d 次元である体積 V の領域 $\Lambda \subset \mathbb{R}^d$
- 古典的な N 個の粒子
- 位置 $\boldsymbol{q}^N = (\boldsymbol{q}_1, \boldsymbol{q}_2, \ldots, \boldsymbol{q}_N) \in \Lambda^N$
- 運動量 $\boldsymbol{p}^N = (\boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{p}_2, \ldots, \boldsymbol{p}_N) \in \mathbb{R}^{dN}$

1.1.2　ミクロな状態の記述

- ミクロな状態は相空間 $\Lambda^N \times \mathbb{R}^{dN}$ 上の点 $\Gamma = (\boldsymbol{q}^N, \boldsymbol{p}^N)$
- 系の時間発展は相空間におけるトラジェクトリー Γ_t
- ミクロな状態 Γ における系のハミルトニアンは $H(\Gamma)$
- 系のエネルギー保存は $H(\Gamma_t) = E$
- エネルギー殻は $\Omega_{E,N,\Lambda} := \{\Gamma \in \Lambda^N \times \mathbb{R}^{dN} : H(\Gamma) \in [E - \Delta E, E]\}$

1.1.3　マクロな状態の記述

- マクロな状態を指定する変数の組は $\mathcal{M} = \{M_1(\Gamma), M_2(\Gamma), \ldots, M_K(\Gamma)\}$
- マクロな状態はマクロな変数 $M_i(\Gamma)$ が区間 $M_i \in ((\nu_i - 1)\Delta M_i, \nu_i \Delta M_i]$($\nu = (\nu_1, \nu_2, \ldots, \nu_K) \in \mathbb{Z}^K$ であり、幅 ΔM_i は M_i の典型的な大きさよりもずっと小さいが、区間に多くのミクロな状態が含まれるほど大きい) にあるミクロな状態の集合
- エネルギー殻 $\Omega_{E,N,\Lambda}$ はマクロな状態 $\{\nu\}$ に分割して $\Omega_{E,N,\Lambda} = \sum_\nu \Omega_\nu (\Omega_\nu := \{\Gamma = (\boldsymbol{q}^N, \boldsymbol{p}^N) \in \Lambda^N \times \mathbb{R}^{dN} : M_i(\Gamma) \in ((\nu_i - 1)\Delta M_i, \nu_i \Delta M_i] \text{ for all } i = 1, 2, \ldots, K\})$

1.1.4　マクロな状態の典型性

マクロな系であるときには、特定のマクロな状態 ν_{eq}(熱平衡状態) が存在して、

$$\frac{\left|\Omega_{\nu_{eq}}\right|}{\left|\Omega_{E,N,\Lambda}\right|} \approx 1$$

($|\Omega|$ は相空間における領域 Ω の体積) を満たす。

さらに、

$$1 - \frac{\left|\Omega_{\nu_{eq}}\right|}{\left|\Omega_{E,N,\Lambda}\right|} = e^{-\mathcal{O}(V)} \tag{1}$$

(ほとんどのミクロな状態が ν_{eq} に属している) を満たす。

1.1.5　平衡統計力学の妥当性

熱平衡におけるマクロな変数 M_i は $M_i^{eq} := M_i^{(\nu_{eq})}$ で

$$M_i^{eq} = \frac{1}{\left|\Omega_{\nu_{eq}}\right|} \int_{\Omega_{\nu_{eq}}} \mathrm{d}\Gamma\, M_i(\Gamma)$$

典型性 ((1) 式) により、$\langle M_i \rangle_{mc}$ はミクロカノニカルアンサンブル上の M_i の平均として

$$\frac{1}{\left|\Omega_{\nu_{eq}}\right|} \int_{\Omega_{\nu_{eq}}} \mathrm{d}\Gamma\, M_i(\Gamma) \approx \frac{1}{\left|\Omega_{E,N,\Lambda}\right|} \int_{\Omega_{E,N,\Lambda}} \mathrm{d}\Gamma\, M_i(\Gamma) =: \langle M_i \rangle_{mc}$$

したがって、

$$M_i^{eq} \approx \langle M_i \rangle_{mc}$$

が成り立つ。

1.1.6　熱力学の妥当性

$\langle M_i \rangle_{mc}$ は全エネルギー E と全粒子数 N と体積 V の少しのマクロなパラメータだけによる。(長距離力を考慮しなければ、Λ の形状について考慮する必要はない) 熱平衡における全てのマクロな変数は (E, V, N) によって決定され、それはミクロな観点からマクロな系の熱力学的記述の妥当性を保証する。

1.2　ボルツマンエントロピー

1.2.1　ボルツマンエントロピーについて

熱力学においてある操作により遷移が可能であるかを示すボルツマンエントロピー S_ν(ν はマクロな状態) で表す。

1.2.2　系の仮定

- 注目しているマクロな系 A は他のマクロな系 B と相互作用している
- 二つの系はエネルギーと粒子を交換することができる
- それらの間の相互エネルギーは無視できるほど小さい
- 粒子はマクロには同一視するが、ミクロには区別できる

1.2.3　全系の相空間体積

マクロな状態 $\nu = (\nu_A, \nu_B)$(部分空間 $X = A, B$ についてエネルギー E_X、粒子数 N_X のマクロな状態 ν_X) の部分空間の相空間体積を計算する。

$$\begin{aligned}\Omega_{(\nu_A,\nu_B)} =& \frac{N!}{N_A!N_B!}\int_{\Omega_{\nu_A}} \mathrm{d}\Gamma_A\, 1 \cdot \int_{\Omega_{\nu_B}} \mathrm{d}\Gamma_B\, 1 \\ =& N! \cdot \frac{\left|\Omega^A_{\nu_A}\right|}{N_A!} \cdot \frac{\left|\Omega^B_{\nu_B}\right|}{N_B!}\end{aligned} \tag{2}$$

ここで、$\Omega^X_{\nu_X}$ は X のマクロな状態 ν_X の部分空間、$\mathrm{d}\Gamma_X$ はその体積要素、$N = N_A + N_B$ は系全体における総粒子数である。(2) 式の一行目の因数 $N!/(N_A!N_B!)$ は最後の系の仮定による。

1.2.4　確率の本質的な因数

$P_{(\nu_A,\nu_B)}$ は複合系のマクロな状態 (ν_A, ν_B) を取る確率とする。
等重率の原理を用いると、

$$P_{(\nu_A,\nu_B)} \propto \left|\Omega_{(\nu_A,\nu_B)}\right|$$

複合系が孤立しているとして $N!$ は定数より、

$$P_{(\nu_A,\nu_B)} \propto \frac{\left|\Omega^A_{\nu_A}\right|}{N_A!} \cdot \frac{\left|\Omega^B_{\nu_B}\right|}{N_B!}$$

$\left|\Omega^X_{\nu_X}\right|/N_X!$ は系 X のマクロな状態 ν_X の統計的重みとして解釈できる。この重さはマクロな状態 ν_A の統計的重さが弱く相互作用している部分系 B のマクロな状態 ν_B と独立して (独立な積になって) おり普遍的である。(この因数 $N!$ はマクロな状態において N 粒子が区別できないことに起因するため、量子力学において粒子が本質的に区別できないことやギブスのパラドックスは正確には関係がない)

1.2.5　ボルツマンエントロピーの定義

N 粒子のマクロな状態 ν における系のボルツマンエントロピーは

$$S_\nu := \ln \frac{|\Omega_\nu|}{N!}$$

として定義され、ここでこの論文を通してボルツマン定数 $k_B = 1$ とする。

1.2.6　ボルツマンエントロピーの性質

(2) 式より

$$S_{(\nu_A,\nu_B)} = S_{\nu_A} + S_{\nu_B}$$

が成り立ち、ボルツマンエントロピーの相加性を示している。
熱平衡におけるボルツマンエントロピーは

$$S_{\nu_{eq}} = \ln \frac{\left|\Omega_{\nu_{eq}}\right|}{N!} \approx \ln \frac{|\Omega_{E,N,\Lambda}|}{N!} =: S_{mc}(E, N, V)$$

により与えられ、$S_{mc}(E,N,V)$ はミクロカノニカルエントロピーである。したがって、標準的な平衡統計力学によるミクロカノニカルアンサンブルを用いることにより平衡熱力学のボルツマンエントロピーはほぼ計算できる。