

エントロピーゼミ

hsjoihs

目次

はじめに	2
(1.1)	3
(a)	3
(b)	3
(c)	3
(d)	4
(1.4)	4
おまけ	5
(2.7)	6
(a)	6
(b)	7
(c)	7
補足	8
(2.8)	9
(a)	10
(b)	10

(3.1)	10
(3.2)	11
(a)	11
まとめ	12
(b)	12
(3.7)	12
(a)	13
(b)	14
(3.8)	16
(a)	17
(a) 補足	17
(b)	18
(c)	18

はじめに

およそこういう pdf というのは、書かれた文脈から切り離されて電子の海をなんか漂ったり漂わなかったりするものである。ということで最低限の文脈をファイル内に収めておいたほうがよい。以下は James P. Sethna の Statistical Mechanics: Entropy, Order Parameters And Complexity (2020 年 8 月 18 日現在 <http://pages.physics.cornell.edu/~sethna/StatMech/EntropyOrderParametersComplexity.pdf> に存在する) 第一版の演習題を hsjoih が解いたり解かなかったり補足したりしたものである。演習題の原文を見ながら読むことが想定されているが、一応この pdf だけで最低限の文脈は追うことができるように書こうと意図はしている。

(1.1)

3面ダイス（1か2か3が出る）が2つあって、それらを使って「区別可能なさいころ」「ボゾンさいころ」「フェルミオンさいころ」を転がせという問題。「区別可能なさいころ」は大学入試で出てくるやつで、「ボゾンさいころ」は2つ目のさいころが1つ目より小さかったらそれは無かったことにして両方振り直し。「フェルミオンさいころ」は2つ目のさいころが1つ目以下だったら両方振り直し。

(a)

3面ダイスが公平であるとき、目の合計が5になる確率は「区別可能」「ボゾン」「フェルミオン」でどう変わるか、という問題。「区別可能」の場合は事象の確率がそれぞれ $\frac{1}{9}$ であるなかで(2,3)と(3,2)があるので確率は $\frac{2}{9}$ である。「ボゾン」の場合は、本の Fig. 1.4 を見ればわかるように事象の確率はそれぞれ $\frac{1}{6}$ で、そのうちひとつしかないのが当然 $\frac{1}{6}$ 、「フェルミオン」の場合は事象の確率はそれぞれ $\frac{1}{3}$ なので $\frac{1}{3}$ となる。

(b)

2つの3面ダイスの出目が等しくなる確率。「区別可能」では $\frac{3}{9} = \frac{1}{3}$ 。「ボゾン」では $\frac{3}{6} = \frac{1}{2}$ で「フェルミオン」では0。

(c)

今度は2面ダイス（つまりコイン）を M 個（ M は十分大きいとする）投げることにする。これまた「区別可能」は大学入試で出てくるやつで、「ボゾン」は正規表現で書くなら「裏*表*」で長さ M のだけが合法、「フェルミオン」は「裏?表?」で長さ M のだけが合法。このとき全部のコインの表裏がそろふ確率を求めよという問題。 M は十分大きいとするので、特に $M \geq 3$ とすると、フェルミオンではそもそも題意が成り立たない。「区別可能」では合法手が 2^M 種あってそのうち2種で全て揃うわけで、全部揃う確率は 2^{1-M} である。「ボゾン」では合法手が $M+1$ 種あってそのうち2種で全て揃うわけで、全部揃う確率は $\frac{2}{M+1}$ である。この「区別可能」と「ボゾン」での確率の違いというのは、無かったことにして捨てられるパターンがあるかないかによって当然生まれているわけである。捨てられずに生き延びる率のことを Z と呼ぶことにすると、先程の問題では「区別可能」での Z は1、「ボゾン」で

の Z は $\frac{M+1}{2^M}$ になる。この Z は統計力学で「分配関数」とか「状態和」って言われるやつで、第六章以降でめっちゃ使うから覚えとけよと言われている。当然ながら、「区別可能」で全部揃う確率である 2^{1-M} をボゾンでの Z で割ることで、「ボゾン」で全部揃う確率 $\frac{2}{M+1}$ が求まるとも言える。

(d)

今度は表が $p = 1/3$ 、裏が $2/3$ の確率で出るコイン。「無かったことにする」をしていないという条件で全部裏になる確率 $p_{TTT\dots}$ は当然 $\left(\frac{2}{3}\right)^M$ 。「区別可能」においては Z は当然 1 なので、「区別可能」で M 枚が全部が裏になる確率は $p_{TTT\dots}/Z_{\text{Distinguishable}} = \left(\frac{2}{3}\right)^M$ 。「ボゾン」で全部が裏になる確率は、同様に $\left(\frac{2}{3}\right)^M / Z_{\text{Boson}}$ と書けるわけである。さて、「無かったことにする」をしていないという条件のもとでは、 $M - m$ 枚の裏の後に m 枚の表が来る確率は $\left(\frac{2}{3}\right)^{M-m} \left(\frac{1}{3}\right)^m = \frac{2^{M-m}}{3^M}$ であって、これを足し合わせることで得られる Z_{Boson} は $\sum_{m=0}^M \frac{2^{M-m}}{3^M} = \frac{2^{M+1} - 1}{3^M}$ である。(暗算は不安なので $M = 1$ と $M = 2$ を入れて考えてみるが、えーと $M = 1$ なら 1 で合っていて、 $M = 2$ なら $2/9$ だけ削られるから、はい多分合ってるでしょう。) ということで、「ボゾン」ですべてのコインが裏になる確率は

$$\frac{\left(\frac{2}{3}\right)^M}{\frac{2^{M+1} - 1}{3^M}} = \frac{2^M}{2^{M+1} - 1} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{1 - 2^{-M-1}}$$

なので、 M が大きくなるにつれて、「ボゾン」ですべてのコインが裏になる確率は $\frac{1}{2}$ に近づく。このように、 $M \rightarrow \infty$ の極限をとってもなお、すべてのボゾンが基底状態（裏）にある確率が非 0 であることを、「ボーズ凝縮」と呼ぶ。

(1.4)

スターリングの公式より、 $\log(n!)$ はだいたい $n \log n - n + \log(2\pi n)/2$ であり、もっと雑に言うのだいたい $n \log n - n$ である。

えっとこの問題長ったらしく誘導ついてるんですが、めんどいのでオチだけ言いますね。

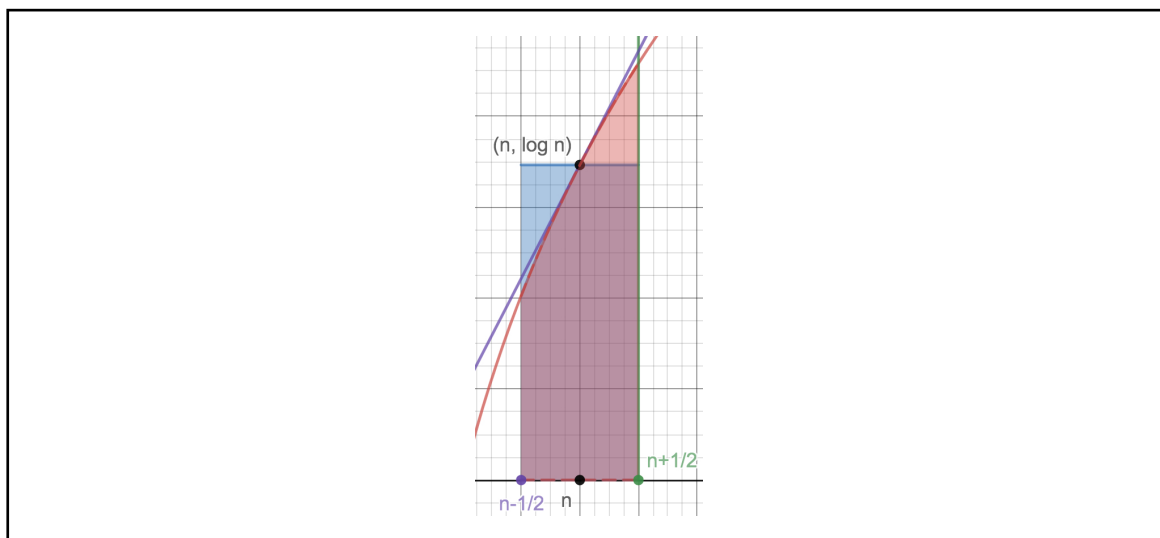


図 1

座標平面上に $n - \frac{1}{2} \leq x \leq n + \frac{1}{2}$, $0 \leq y \leq \log n$ で面積 $\log n$ の長方形を置く (青)。ここで、 $y = \log x$ に対して $(n, \log n)$ を通る接線 (紫) を引く。この接線で長方形を切ってできた三角形を、 $(n, \log n)$ 中心に 180 度回転させて上にくっつけることでできる台形の面積もこれまた面積 $\log n$ である。グラフの凸性より、 $y = \log x$ のグラフと x 軸と縦線とが囲む面積は台形の面積よりわずかに小さいことがわかり、 $\log n$ をわずかに下回ることがわかる。ということで、 $k = 2$ から $k = n$ まで $\log k$ を足し合わせることで得られる $\log n!$ は、 $\int_{1.5}^{n+\frac{1}{2}} \log x dx = \left(n + \frac{1}{2}\right) \log\left(n + \frac{1}{2}\right) - \left(n + \frac{1}{2}\right) - 1.5 \log 1.5 + 1.5$ よりわずかに大きい。とりあえず $c = -\frac{1}{2} - 1.5 \log 1.5 + 1.5 \approx 0.3918$ としておくと、 $\log n! \approx \left(n + \frac{1}{2}\right) \left(\log n + \log\left(1 + \frac{1}{2n}\right)\right) - n + c \approx \left(n + \frac{1}{2}\right) \left(\log n + \frac{1}{2n}\right) - n + c$ ということ、 $\log n!$ はだいたい $n \log n - n + \frac{1}{2} \log n + \left(\frac{1}{2} + c\right)$ であることが分かる。

おまけ

ところで、「わずかに小さい」でわずかに発生した誤差が積もり積もってどれくらいの大きさになるのかというのは気になるところである。図より、誤差はかなり小さそうだという直感はあるが。

図にあるかなり小さい誤差の面積を $g(n)$ と置く。定義より $\log n = g(n) + \int_{n-1/2}^{n+1/2} \log x dx$ である。

これをすごく整理すると $g(n) = -n \log \left(\frac{1 + \frac{1}{2n}}{1 - \frac{1}{2n}} \right) - \frac{1}{2} \log \left(1 - \frac{1}{4n^2} \right) + 1$ と書いて、 $\log(1+x)$ の級数展開でバラしてやるとこれは

$$\sum_{k=1}^{\infty} \frac{(4n^2)^{-k}}{2k(2k+1)} = \frac{1}{2 \cdot 3 \cdot 4^1 n^2} + \frac{1}{4 \cdot 5 \cdot 4^2 n^4} + \frac{1}{6 \cdot 7 \cdot 4^3 n^6} + \dots$$

といったふうになり、減衰は n^{-2} の速さで起こりそうだとみえる。級数展開に頼ると $x^2 g(x)$ が $x \geq 1$ で単調減少であるような気がするので、 $x \geq 2$ において $g(x) \leq \frac{4g(2)}{x^2}$

ということで、 $0 \leq \log k - \int_{k-1/2}^{k+1/2} \log x dx \leq \frac{4g(2)}{k^2}$ を足し合わせることで

$$0 \leq \log n! - \int_{1.5}^{n+1/2} \log x dx \leq \sum_{k=2}^n \frac{4g(2)}{k^2} \leq \left(-1 + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^2} \right) 4g(2) = 2 \left(\frac{\pi^2}{6} - 1 \right) \log \left(\frac{432e^2}{3125} \right) \approx 0.02739$$

(2.7)

くし型関数 $\sum_{n=-\infty}^{n=\infty} \delta(x - nL)$ を初期条件として拡散方程式 $\partial \rho / \partial t = D \partial^2 \rho / \partial x^2$ を解くことを考える。

(a)

まだ時間があまり経過していないならば、 $-L/2 < x < L/2$ の範囲内での挙動というのは、 $t = 0$ のときに原点に生えていたやつをみの拡散でだいたい近似できるはず。 $t = 0$ のときに原点に生えているディラックデルタというのは時刻 t では $G(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp(-x^2/4Dt)$ になっているのだったから、初期条件がくし型関数であっても、まだ時間があまり経過していないならば、 $-L/2 < x < L/2$ の範囲内での挙動はだいたい $\rho(x, t) \approx \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp(-x^2/4Dt)$ へんであることが期待される。

(b)

くし型関数を形式的にフーリエ級数展開して得られるのは

$$\frac{1}{L} + \frac{2}{L} \cos\left(\frac{2\pi x}{L}\right) + \frac{2}{L} \cos\left(\frac{4\pi x}{L}\right) + \frac{2}{L} \cos\left(\frac{6\pi x}{L}\right) + \dots$$

である*1。拡散方程式は、初期条件の $\exp(\pm ikx)$ に対して $\exp(-Dk^2 t)$ が掛かって時間が経つにつれ高周波成分が強く減衰していくのであったから、十分長い時間が経ったときにおける挙動というのは、まあだいたい最初の2項に減衰を掛けた $\frac{1}{L} + \frac{2}{L} \cos\left(\frac{2\pi x}{L}\right) e^{-D(2\pi/L)^2 t}$ みたいなもんだろう、と期待できる。

(c)

さて、(a) と (b) では、近似を行うことで、難しい無限和を考えずに「まあだいたいこの簡単な代物みたいなものじゃないかな」という直感を得ることができた。とはいえ、近似というのは「この状況ではこの項は小さいので」という判断に基づいて行うものであるのだから、それを逆転させて「この項が小さいことを期待して近似するには、この状況でないと」というのを調べておかねばならないわけだ。

ということで調べておこう。(a) でどんな仮定をしたかといえば、「原点以外の場所から広がってきた正規分布が $-L/2 < x < L/2$ の範囲にまだあまり侵略してきていない」というものであった。 $x = L$ に生えているディラックデルタが広がってきて $-L/2 < x < L/2$ の範囲に顕著な影響を与えてきては困るわけである。つまりそれはどういうことかということ、正規

1 ちなみに、部分和 $\frac{1}{L} + \frac{2}{L} \sum_{n=1}^N \cos\left(\frac{2n\pi x}{L}\right)$ は $\frac{1}{L} \frac{\sin\left(\frac{(2N+1)\pi x}{L}\right)}{\sin\left(\frac{\pi x}{L}\right)}$ に等しいことが知られている（当

然ながら分母が0になる箇所はいい感じの対処が必要だが）（数学的帰納法を回すか、 $\frac{1}{L} + \frac{2}{L} \sum_{n=1}^N \exp\left(\frac{2in\pi x}{L}\right)$ の実部と見て等比数列の和で処理）。ところで $-L/2 < x < L/2$ という条件をつければ $\frac{1}{L} \frac{\sin\left(\frac{(2N+1)\pi x}{L}\right)}{\sin\left(\frac{\pi x}{L}\right)}$ は

だいたい $\frac{1}{L} \frac{\sin\left(\frac{(2N+1)\pi x}{L}\right)}{\frac{\pi x}{L}} = \frac{1}{\pi x} \sin\left(\frac{(2N+1)\pi x}{L}\right)$ である。一般に、 $\frac{\sin kx}{\pi x}$ で $k \rightarrow \infty$ とするとディラックデルタ。

分布の標準偏差 $\sqrt{2Dt}$ が距離 $L/2$ に比べて十分小さいということが期待されているという意味である。この期待を $\sqrt{2Dt} \ll L/2$ と書く。 \ll の前後には正の量に来て、その 2 つの量に対して「比が顕著であって前者が後者よりけっこう小さい」という期待を表す記号である。

t に関する期待に落とし込むべく、両辺を 2 乗すると、 $2Dt \ll \frac{L^2}{4}$ 、つまり $t \ll \frac{L^2}{8D}$ が期待されていることが分かる。ここでこの 8 とかいう定数は「十分小さい」という表現の曖昧さの中に押し込んでしまうことにすると、 τ という量を $\frac{L^2}{D}$ と定義しておいて、 $t \ll \tau$ であることを期待する、と書ける。

同じことを (b) でもやる。 $\frac{1}{L} + \frac{2}{L} \cos\left(\frac{2\pi x}{L}\right) e^{-D(2\pi/L)^2 t} + \frac{2}{L} \cos\left(\frac{4\pi x}{L}\right) e^{-D(4\pi/L)^2 t} + \dots$ で第三項以降が無視できそうなときというのは、時間が十分経って第三項以降が第二項以前と比べて十分減衰したと言えそうなときであるわけで、つまり第三項に掛かっている減衰要素 $e^{-D(4\pi/L)^2 t}$ が第二項に掛かっている減衰要素 $e^{-D(2\pi/L)^2 t}$ より十分小さいときである。つまり

$$e^{-D(4\pi/L)^2 t} \ll e^{-D(2\pi/L)^2 t}$$

$$1 \ll e^{-4\pi^2 t D/L^2} e^{16\pi^2 t D/L^2} = e^{12\pi^2 t D/L^2}$$

さて、 e^A が 1 より顕著に大きくあるためには、 A が 1 よりもすこし大きくあってほしい。 A が 1 より顕著に大きいのなら、もうそれはそれは安心して「 e^A が 1 より顕著に大きい」と言えるので、先程の式に戻るなら $1 \ll 12\pi^2 t D/L^2$ であれば安心。 $1 \ll t D/L^2$ であればさらに安心 ($12\pi^2 \approx 100$ 倍して初めて 1 をちょっと上回っていれば十分なのに、もともと 1 より顕著に大きいのなら何も心配ない)。ということで $L^2/D \ll t$ であれば (b) の近似はものすごくよい近似である。

補足

ということで、 L と D から計算できる τ という値を比較対象として、 t が十分大きい・小さいという話をすることができた。一般に物理学において、なんらかの物理量が「大きい」「小さい」という表現をするときには、「なにと比べて？」という質問が欠かせない。なお、今回はわりと真面目に言語化したが、そもそも \ll というのは雑な近似の適用範囲を雑に測るためのツールであり、意図的にかなり曖昧な表現である。実際、(b) に関しては「 L^2/D と比較して t が極端に小さいというわけでないのなら、(b) の近似はものすごくよい近似である」である一方で、(a) に関してはそもそも平方根が顕著さを圧縮してしまうせいで「 L^2/D と比較して t が極端に小さくないと (a) の近似はかなり悪い近似になってしまう」という性質を持つ。

百聞は一見に如かず。https://www.desmos.com/calculator/ayd2jkqk3o で実際の挙動を見てみよう。 $L = 2.6$ 、 $D = 0.1$ に設定してあるので $\tau = 67.6$ である。 $0.05 \leq t \leq 0.7$ ぐらいにおいては (a) はよい近似であり、(b) は微妙である。これが $t = 2$ ぐらいになってくると (b) がかなりよい近似になってきて、一方 (a) は $\pm L/2$ 近くでの誤差が目立つようになってくる。 $t = 15$ ぐらいになってくるともう (b) も実際の解もただの真っ平らにしか見えない。

「(a) は $t \ll \tau$ での近似、(b) は $\tau \ll t$ での近似」という捉え方は、こういう細部を全部吹き飛ばした、かなり雑で荒っぽい分析である（そのぶん暗算でも十分できてかなり便利）、ということ。

(2.8)

熱伝導率 k_t である材料での熱の動きを調べる。温度は場所と時刻に依存して決まり、 $T(x, y, z, t)$ 、または $T(\mathbf{r}, t)$ と書ける（太字はベクトルを表す）。このときエネルギーの流れ $\mathbf{J}(x, y, z, t)$ はベクトル場であり、各点において

- ベクトル \mathbf{J} の x 成分は $-k_t \partial T / \partial x$
- ベクトル \mathbf{J} の y 成分は $-k_t \partial T / \partial y$
- ベクトル \mathbf{J} の z 成分は $-k_t \partial T / \partial z$

であると言える（実は、拡散方程式の導出と同様、ランダムウォークからこれを出すこともできる）。これを $\mathbf{J} = -k_t \nabla T$ と略記する。

一方、エネルギーは局所的に保存される。これはつまりエネルギーには増えない・減らないという制約だけではなく突然ワープしてこないということも言っている。この事実、エネルギー密度を $E(x, y, z, t)$ とすると、

$$\frac{\partial E}{\partial t} = -\left(\frac{\partial J_x}{\partial x} + \frac{\partial J_y}{\partial y} + \frac{\partial J_z}{\partial z}\right)$$

と書ける。（ここで J_x, J_y, J_z とは \mathbf{J} の x 成分、 y 成分、 z 成分である。）なぜエネルギー保存をこう表記できるのかを知らない人は、https://eman-physics.net/fluid/continuity.html の「電磁気学をまだ学んでいない人向けの説明」の辺りを軽く眺めるか、もしくは「へーそう表記できるんか」と流してこの先を読み進めよう。上記の式は $\partial E / \partial t = -\nabla \cdot \mathbf{J}$ と略記する。

(a)

場所にも時刻にも依存しない c_p と ρ を使って $E = c_p \rho T$ と書ける場合、今まで出てきた式を代入するだけで簡単に

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{c_p \rho} \frac{\partial E}{\partial t} = -\frac{1}{c_p \rho} \nabla \cdot \mathbf{J} = \frac{k_t}{c_p \rho} \nabla \cdot \nabla T$$

が分かる。これは $\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{k_t}{c_p \rho} \nabla^2 T$ と略記され、 T が拡散方程式を満たすことが分かる。

(b)

$T(x, y, z, 0) = \sin(kx)$ であるときに $T(x, y, z, t)$ を求めたい。

「もしかしたら解は $T(x, y, z, t) = f(t) \sin(kx)$ と書けるのかもしれない」という謎の着想を思いついてあげることによってこれは簡単に解くことができる。この謎の着想に残りに代入してやる、まず $t = 0$ のことを考えてやると $f(0) = 1$ である。次に、 $\frac{\partial T}{\partial t}$ というのは $f'(t) \sin(kx)$ である。最後に、 $\nabla^2 T = \partial^2 T / \partial x^2 + \partial^2 T / \partial y^2 + \partial^2 T / \partial z^2$ だが、 y や z 方向には変化がないので x だけ考えればよく、 $\nabla^2 T$ とは $-k^2 f(t) \sin(kx)$ のことである。

以上を $\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{k_t}{c_p \rho} \nabla^2 T$ に代入すれば、 $f'(t) \sin(kx) = -\frac{k_t}{c_p \rho} k^2 f(t) \sin(kx)$ である。 f は微分することで $-\frac{k_t}{c_p \rho} k^2$ 倍になる関数であるのだから、指数関数であり、 $f(0) = 1$ と合わせて考えると $f(t) = \exp\left(-\frac{k_t}{c_p \rho} k^2 t\right)$ である。

ということで解は $T(x, y, z, t) = \exp\left(-\frac{k_t}{c_p \rho} k^2 t\right) \sin(kx)$ であるわけだ。つまり振幅は指数関数的に減衰していくのであって、その速さは波長の 2 乗に反比例する。

(3.1)

もしボルツマン定数 $k_B = 1.380649 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ (定義値) で温度を表す習慣になっていたら、(気) 温を表すのにはジュールにどのような接頭辞をつけていただろうか? という問題。室温はだいたい 300K ぐらいであるため、だいたい $4 \times 10^{-21} \text{ J}$ である。21 を 3 で割ると 7

で、7 は古典ギリシャ語で $\epsilon\pi\tau\acute{\alpha}$ (heptá) であるのだからこれは 4 ゼプトジュール。

(3.2)

(a)

$N = 6.02 \times 10^{23}$ 、 $T = 300\text{K}$ 、 $V = 22.4\text{dm}^3$ の単原子分子理想気体について、 S 、 T 、 E 、 $\Omega(E)$ のうちグーゴル (10^{100}) を超えたりグーゴルプレックス ($10^{(10^{100})}$) を超えたりするものはあるだろうか。どの単位で測るかは影響を与えるだろうか。

とりあえず $E = 3Nk_B T/2$ で、えーと気体定数は覚えていて Nk_B は 8.31J/K 。これに 1.5 と 300K を掛ければ 3.7kJ 。

S と Ω を計算したいが、いきなり本文 (3.57) 式

$$S(E, V, N) = \frac{5}{2}Nk_B + Nk_B \log \left[\frac{V}{Nh^3} \left(\frac{4\pi m E}{3N} \right)^{3/2} \right]$$

を計算するのはごちゃごちゃしすぎているので、先に熱的ド・ブロイ波長を計算しよう。さて、熱的ド・ブロイ波長が $\lambda = h / \sqrt{4\pi m E / 3N} = \frac{6.6 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}}{\sqrt{4\pi m E / 3N}} \dots$ おっと本文に m が与えられていない。こまった。えーと統一原子質量単位が 10^{-27}kg オーダー。まあ重い気体（常温では固体だけど）として有名な六フッ化ウランが分子量 352 なので、 10^{-27}kg から 10^{-24}kg の間におさまるとしてよいでしょう。

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{6.6 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}}{\sqrt{4\pi \cdot 10^{-27 \sim -24} \text{kg} \cdot 3700 \text{J} / (1.8 \times 10^{24})}} \\ &= \frac{6.6 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}}{\sqrt{2.6 \cdot 10^{-47 \sim -44} \text{kg} \cdot \text{m/s}}} \\ &\approx 10^{-12 \sim -10} \text{m} \end{aligned}$$

ということで熱的ド・ブロイ波長は 1 ピコメートルから 100 ピコメートルぐらいの大きさ。したがってエントロピーは本文 3.58 式より

$$\begin{aligned}
S &= Nk_B \left(\frac{5}{2} - \log \left(\frac{N\lambda^3}{V} \right) \right) = (8.31 \text{ J/K}) \left(\frac{5}{2} - \log \left(\frac{(6.02 \times 10^{23}) \cdot 10^{-36 \sim -33} \text{ m}^3}{22.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3} \right) \right) \\
&= (8.31 \text{ J/K}) \left(\frac{5}{2} - \log(0.27 \cdot 10^{-10 \sim -7}) \right) = (8.31 \text{ J/K}) \left(\frac{5}{2} + \log(3.7 \cdot 10^{7 \sim 10}) \right) \\
&= (8.31 \text{ J/K})(20 \sim 27) = 170 \sim 220 \text{ J/K}
\end{aligned}$$

最後に $\Omega(E)$ 。こいつは S を k_B で割って e の肩に載せてやればいい。 S/k_B はだいたい $1.2 \sim 1.6 \times 10^{25}$ オーダーなので、 $\Omega(E) = e^{(1.2 \sim 1.6 \times 10^{25})} = 10^{\left(\frac{1.2 \sim 1.6 \times 10^{25}}{\log 10}\right)} = 10^{(0.5 \sim 0.7 \times 10^{25})}$ つまり、1 のあとに 0 が $5 \sim 7 \times 10^{24}$ 個ぐらい^{*2}並んだ数。グーゴル（1 の後に 0 が 100 個）よりは当然はるかにでかいが、グーゴルプレックス（1 の後に 0 が 10^{100} 個）よりはるかに小さい。

まとめ

結局何が言いたかったかというと、「 Ω はグーゴルよりでかい」「それ以外はグーゴルより小さい数値になる」「これらのあいだの壁はけっこうでかく、例えばボルツマン定数で一回割ったりするぐらいでは超えられない壁である」という話である。実験室における系の粒子数はだいたい 10^{23} ぐらいで、これは「大きい数」なわけだが、 Ω というのはその 10^{23} が 10 の肩に載っている、「めっちゃ大きい数」である、ということを体得させたい問題なのである。

(b)

T は示強変数（同じ系を 2 つ持ってきてくっつけても変わらない）、 E と S は示量変数（同じ系を 2 つ持ってきてくっつけると 2 倍）。一方 Ω は同じ系を 2 つ持ってきてくっつけると 2 乗になる量であり、系が大きくなるにつれて示強変数（増えない）・示量変数（2 倍に増える）よりも遥かに速く増える。

(3.7)

単原子分子であるヘリウムと、二原子分子である水素をともに理想気体として近似し、二種の混合気体について考える問題。粒子数が N の単原子分子理想気体について $\Omega_1(E_1) \propto E_1^{3N/2}$ で

² 現在の日本語（万進法）で 10^{24} を表すには糸へんに予と書いて「じょ」と読むが、この字は江戸時代の「塵劫記」という本が「秭（し）」という字を誤字ったことで生まれた字なので、日本語以外では「秭」のみを用いる。ついでに基本多言語面にないので ipaexm フォントに入っていない。つらい。

あることはすでに示している。そして実は（常識的な温度においては） $\Omega_2(E_2) \propto E_2^{5N/2}$ であることが知られている（この話は間接的には高校物理でも出てくる）。

(a)

系 1 がエネルギー E_1 であるような確率密度^{*3} $\rho(E_1) = \frac{\Omega_1(E_1)\Omega_2(E-E_1)}{\Omega(E)}$ を求めよ^{*4}、という問題。ついでに確率密度を最大にするような E_1 である E_1^{\max} も求めてほしいらしい。

ということで計算する。まず $\Omega(E)$ というのは $\int_0^E \Omega_1(E_a)\Omega_2(E-E_a)dE_a$ ^{*5}であるわけで、題意よりこれは $\int_0^E E_a^{3N/2}(E-E_a)^{5N/2}dE_a$ である。これを真面目に計算するのは大変そうだが、大学入試でお世話になった人も多いであろう「1/6 公式」

$$\int_{\alpha}^{\beta} (x-\alpha)(\beta-x)dx = \frac{1}{6}(\beta-\alpha)^3$$

の一般化である「第 1 種オイラー積分」

$$\int_{\alpha}^{\beta} (x-\alpha)^m(\beta-x)^n dx = \frac{m!n!}{(m+n+1)!}(\beta-\alpha)^{m+n+1}$$

がそのまま当てはまり、 $\Omega(E) = \frac{(3N/2)!(5N/2)!}{(1+4N)!} E^{1+4N}$ とあっけなく求まる。ということで

$$\rho(E_1) = \frac{\Omega_1(E_1)\Omega_2(E-E_1)}{\Omega(E)} = \frac{E_1^{3N/2}(E-E_1)^{5N/2}}{\frac{(3N/2)!(5N/2)!}{(1+4N)!} E^{1+4N}}$$

3 よく使われる表現だが、慣れていない人にとって誤解を招きやすい気もするのでもう少しひらいて書くと、「エネルギーが E_1 と $E_1 + \Delta E$ の間に存在する確率がだいたい $\rho(E_1)\Delta E$ である。 ΔE がゼロに近づくほどこの近似が良くなる」というような代物として考えられる確率密度関数、という感じの意味である。

4 問題文には一言も書いてないが、総エネルギーを E と固定して問題を解くという話である。

5 つまり、 $0 \leq E_a \leq E$ の間を E_a が動いたとき、それぞれの E_a において、「気体 1 がエネルギー E_a を持ったときの状態数 × 気体 2 が残りのエネルギーを持ったときの状態数」を計算し、最後にそれを全部連続的に足す、つまり積分したもの、みたいに把握しておけば良い

$$= \frac{(1+4N)!}{(3N/2)!(5N/2)!} \frac{1}{E} \left(\frac{E_1}{E}\right)^{3N/2} \left(1 - \frac{E_1}{E}\right)^{5N/2}$$

と求まった*6。

「ついでに確率密度を最大にするような E_1 である E_1^{\max} も求めてほしい」と言われているのでそれも。とりあえず入力めんどいので $\eta = E_1/E$ 、 $\alpha = \frac{(1+4N)!}{(3N/2)!(5N/2)!} \frac{1}{E}$ と置いてやると $\rho(E\eta) = \alpha \eta^{3N/2} (1-\eta)^{5N/2}$ 、右辺を η で微分すれば

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\eta} \rho(E\eta) &= \alpha (\eta^{3N/2})' (1-\eta)^{5N/2} + \alpha (\eta^{3N/2}) ((1-\eta)^{5N/2})' \\ &= \alpha \left(\frac{3N}{2} \eta^{\frac{3N}{2}-1} \right) (1-\eta)^{5N/2} + \alpha (\eta^{3N/2}) \left(-\frac{5N}{2} (1-\eta)^{\frac{5N}{2}-1} \right) \\ &= \alpha \eta^{3N/2} (1-\eta)^{5N/2} \left(\frac{3N}{2\eta} - \frac{5N}{2(1-\eta)} \right) \end{aligned}$$

$\frac{3N}{2\eta} - \frac{5N}{2(1-\eta)}$ が 0 になるのは $3(1-\eta) = 5\eta$ 、つまり $3 = 8\eta$ であるときなので、 $E_1^{\max} = \frac{3}{8}E$ といえる。

(b)

今求めた $\rho(E_1)$ をガウシアンで近似しろ、という問題。ガウシアンというのは指数関数の肩に二次関数が載っている形なので、 $\rho(E_1)$ の対数をテイラー展開して高次の項を落としてやることで近似ができそうである。 $\eta = \frac{3}{8}$ で最大になるのだから、そこを中心にテイラー展開をしたいので、 $\varepsilon = \eta - \frac{3}{8}$ としておく。

6 ここで $\frac{1}{E}$ の因子が出てきているが、それは当然のことである。先程述べたように、確率密度というのは「エネルギーが E_1 と $E_1 + \Delta E$ の間に存在する確率がほしい $\rho(E_1)\Delta E$ である。 ΔE がゼロに近づくほどこの近似が良くなる」という代物なのだから、確率密度は ΔE を掛け算して無次元量になるようであってほしいわけである。

$$\begin{aligned}
\log(\rho(E\eta)) &= \log \alpha + \frac{3N}{2} \log \eta + \frac{5N}{2} \log(1 - \eta) \\
&= \log \alpha + \frac{3N}{2} \log\left(\frac{3}{8} + \varepsilon\right) + \frac{5N}{2} \log\left(\frac{5}{8} - \varepsilon\right) \\
&= \left(\log \alpha + \frac{3N}{2} \log \frac{3}{8} + \frac{5N}{2} \log \frac{5}{8}\right) + \frac{3N}{2} \log\left(1 + \frac{8\varepsilon}{3}\right) + \frac{5N}{2} \log\left(1 - \frac{8\varepsilon}{5}\right) \\
&\approx \left(\log \alpha + \frac{3N}{2} \log \frac{3}{8} + \frac{5N}{2} \log \frac{5}{8}\right) + \frac{3N}{2} \left(\frac{8\varepsilon}{3} - \frac{1}{2} \left(\frac{8\varepsilon}{3}\right)^2\right) + \frac{5N}{2} \left(-\frac{8\varepsilon}{5} - \frac{1}{2} \left(\frac{8\varepsilon}{5}\right)^2\right) \\
&= \left(\log \alpha + \frac{3N}{2} \log \frac{3}{8} + \frac{5N}{2} \log \frac{5}{8}\right) + \frac{N}{2} \left(8\varepsilon - \frac{32\varepsilon^2}{3}\right) + \frac{N}{2} \left(-8\varepsilon - \frac{32\varepsilon^2}{5}\right) \\
&= \left(\log \alpha + \frac{3N}{2} \log \frac{3}{8} + \frac{5N}{2} \log \frac{5}{8}\right) + \frac{32N\varepsilon^2}{2} \left(-\frac{1}{3} - \frac{1}{5}\right) \\
&= \left(\log \alpha + \frac{3N}{2} \log \frac{3}{8} + \frac{5N}{2} \log \frac{5}{8}\right) - \frac{128}{15} N \varepsilon^2
\end{aligned}$$

一応定数項も計算しておくか。

$$\begin{aligned}
&\log((4N)!) - \log((3N/2)!) - \log((5N/2)!) + \frac{3N}{2} \log \frac{3}{8} + \frac{5N}{2} \log \frac{5}{8} + \log(1 + 4N) - \log E \\
&\approx 4N \log(4N) - 4N + \frac{1}{2} \log(8\pi N) \\
&\quad - \frac{3N}{2} \log(3N/2) + \frac{3N}{2} - \frac{1}{2} \log(3\pi N) \\
&\quad - \frac{5N}{2} \log(5N/2) + \frac{5N}{2} - \frac{1}{2} \log(5\pi N) \\
&\quad + \frac{3N}{2} \log \frac{3}{8} + \frac{5N}{2} \log \frac{5}{8} + \log(1 + 4N) - \log E
\end{aligned}$$

$\log N$ より速く増大する項はすべて打ち消し合い、結果として定数項は

$$\frac{1}{2} \log\left(\frac{8\pi N}{3\pi N \cdot 5\pi N}\right) + \log(1 + 4N) - \log E = \log \sqrt{\frac{8(1 + 4N)^2}{15\pi N E^2}}$$

となる。

ということで、以上をまとめると、 $\log(\rho(E\eta)) \approx \log \sqrt{\frac{8(1 + 4N)^2}{15\pi N E^2}} - \frac{128}{15} N \left(\eta - \frac{3}{8}\right)^2$ であり、

$$\rho(E_1) \approx \sqrt{\frac{128N^2}{15\pi NE^2}} \exp\left(-\frac{128}{15}N\left(\frac{E_1}{E} - \frac{3}{8}\right)^2\right) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sqrt{\frac{15E^2}{256N}}} \exp\left(-\frac{\left(E_1 - \frac{3E}{8}\right)^2}{2 \cdot \frac{15}{256} \frac{E^2}{N}}\right)$$

と、平均 $\frac{3E}{8}$ で分散 $\frac{15E^2}{256N}$ とする正規分布で近似できることが分かった。^{*7}

ここから取り出せる物理学的に有意義な量としては、平均エネルギー $\langle E_1 \rangle = \frac{3E}{8}$ 、一粒子

あたりの「エネルギーの揺らぎ」 $\sqrt{\frac{\langle (E_1 - E_1^{\max})^2 \rangle}{N}} = \frac{1}{N} \sqrt{\frac{15}{256} \frac{E^2}{N}} = \frac{3E}{8N} \sqrt{\frac{5}{12N}} = \frac{\langle E_1 \rangle}{N} \sqrt{\frac{5}{12N}}$ なの
 がある。

(3.8)

本文 (3.28) (脚注にあった計算なので読み合わせでは飛ばしている) によると、系が系 1 と系 2 から成り立っていて系 1 にはエネルギー E_1 、系 2 にはエネルギー $E_2 = E - E_1$ がある

という状況においては、 E_1 の確率密度分布はガウシアンで、その分散は $\sigma_{E_1}^2 = -\frac{k_B}{\frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1^2} + \frac{\partial^2 S_2}{\partial E_2^2}}$ で

あるらしい。^{*8}

7 定数項の計算めっちゃ面倒でしたね。ということで、(本の本文にあるように) 定数項は捨てて計算し、あとで正規化された確率密度分布になるように (というか正規分布の形になるように) 定数項の辻褄を合わせるのが普通です。

8 念のためさっきの (3.7) の問題がこれで解けることを確認しておく。 $\Omega_1(E_1) \propto E_1^{3N/2}$ なので対数取ってボルツマン定数掛けて $S_1(E_1) = \frac{3N}{2} k_B \log E_1$ であって、 $\Omega_2(E_2) \propto E_2^{5N/2}$ なので $S_2(E_2) = \frac{5N}{2} k_B \log E_2$ となる。 $\frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1^2} = \frac{3N}{2} k_B \frac{\partial(1/E_1)}{\partial E_1} = -\frac{3N}{2} k_B \frac{1}{E_1^2}$ 、同様に $\frac{\partial^2 S_2}{\partial E_2^2} = -\frac{5N}{2} k_B \frac{1}{E_2^2}$ なので結果として

$$\sigma_{E_1}^2 = -\frac{k_B}{-\frac{3N}{2} k_B \frac{1}{E_1^2} - \frac{5N}{2} k_B \frac{1}{E_2^2}} = \frac{1}{\frac{3N}{2} \frac{64}{9E^2} + \frac{5N}{2} \frac{64}{25E^2}} = \frac{1}{N \frac{32}{3E^2} + N \frac{32}{5E^2}} = \frac{1}{N \frac{32}{E^2} \frac{8}{15}} = \frac{15E^2}{256N}$$

わあかんたん。

(a)

$$c_v \text{ を粒子あたりの定積比熱 } c_v = \frac{1}{N} \frac{\partial E}{\partial T} \bigg|_{V,N} \text{ としたとき、} \frac{1}{k_B} \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \bigg|_{V,N} = -\frac{1}{k_B T N c_v T}$$

を示せという問題。

$$\text{まず温度の定義より } \frac{\partial S}{\partial E} \bigg|_{V,N} = \frac{1}{T} \text{ であるので}$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{k_B} \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \bigg|_{V,N} &= \frac{1}{k_B} \frac{\partial(1/T)}{\partial E} \bigg|_{V,N} = \frac{1}{k_B} \left(-\frac{1}{T^2} \right) \frac{\partial T}{\partial E} \bigg|_{V,N} \\ &= -\frac{1}{k_B T^2 \frac{\partial E}{\partial T} \bigg|_{V,N}} = -\frac{1}{k_B T^2 N c_v} \end{aligned}$$

ということで示された。

(a) 補足

計算自体は簡単だったが（というかほぼ定義を組み合わせるだけ）、これにはどのような物理学的解釈を与えることができるのだろうか。この答えは丁寧にも問題文に書いてある。 $\frac{1}{k_B T N c_v T}$ とあるが、 $N c_v T$ というのはだいたい絶対零度から T まで系の温度をあげるのに必要なエネルギーであり（特に c_v が温度に依存しなければ厳密にそう）系全体が持っているエネルギーぐらいの大きさの量である。一方で $k_B T$ というのはそれぞれの分子が持っているエネルギーぐらいの大きさの量である。

$-\frac{1}{k_B} \frac{\partial^2 S}{\partial E^2}$ の逆数というのはエネルギーのゆらぎ幅の 2 乗ぐらいであるのだから、 $\sqrt{N c_v T \cdot k_B T}$ というのはエネルギーのゆらぎ幅ぐらいであり、つまりエネルギーのゆらぎ幅は $N c_v T$ と $k_B T$ の相乗平均みたいな振る舞いをする。つまり、一粒子あたりのエネルギーの \sqrt{N} 倍オーダー。

これを N で割ると、一粒子あたりの「エネルギーの揺らぎ」は一粒子あたりのエネルギーの $1/\sqrt{N}$ 倍オーダー。

このような視点で見えてみると、これって応答（系をこれぐらい変化させるには外部からどれぐらいのことをしなければならないか。今回は比熱。）と揺らぎとの間に式が成り立っている

ということであってすごい。これを「揺動応答関係」と呼ぶらしい。

(b)

系が粒子数 N の系 1 と粒子数 N の系 2 から成り立っていて、それぞれの比熱が $c_v^{(1)}$ と $c_v^{(2)}$ であるとき、

$$\frac{1}{c_v^{(1)}} + \frac{1}{c_v^{(2)}} = \frac{Nk_B T^2}{\sigma_{E_1}^2}$$

であることを示せ、という問題。まあこれもそのまま、さっき示した $\frac{1}{k_B} \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} = -\frac{1}{k_B T N c_v T}$ から

$$-NT^2 \frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1^2} = \frac{1}{c_v^{(1)}}$$

$$-NT^2 \frac{\partial^2 S_2}{\partial E_2^2} = \frac{1}{c_v^{(2)}}$$

が出るので、こいつを足せば

$$\frac{1}{c_v^{(1)}} + \frac{1}{c_v^{(2)}} = -NT^2 \left(\frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1^2} + \frac{\partial^2 S_2}{\partial E_2^2} \right) = -NT^2 \left(-\frac{k_B}{\sigma_{E_1}^2} \right)$$

で一件落着。

(c)

平均運動エネルギーが $K = \langle E_1 \rangle$ であって標準偏差が σ_K であるとき、エネルギー等分配の法則を使うことにより、運動量の自由度については $c_v^{(1)} = 3k_B/2$ であることを示し、 K と σ_K を使って総比熱（位置と運動量両方を考えて）を求めよ、という問題。「運動量」を系 1、「位置」を系 2 として、ニュートン力学に従って動く N 個の相互作用する（重要）粒子について考えようという題意。

相互作用するので位置エネルギーも考えないといけない。しかし古典力学の範囲では運動量の側には影響を与えない。ということでそちらから解いていく。

エネルギー等分配の法則、本文中に説明あったっけ？と思ったら一応ないわけではなかった。

各運動量の自由度に平均で $k_B T/2$ のエネルギーが分配される、という説明だけがされていた。えー各粒子について運動量の自由度は x 方向 y 方向 z 方向があるので粒子あたりの平均運動エネルギーは $3k_B T/2$ である。これが K なので系の温度は $T = \frac{2K}{3k_B}$ である。また、粒子あたりの平均運動エネルギーが $3k_B T/2$ であるので、それを温度で微分すると運動量の自由度についての比熱は $c_v^{(1)} = 3k_B/2$ であることがサクッと示される。

さて、どのような相互作用なのかがわからないと位置エネルギー由来の比熱とか分かりそうにないが、そこで揺動応答関係を使うわけである。 $\frac{1}{c_v^{(1)}} + \frac{1}{c_v^{(2)}} = \frac{Nk_B T^2}{\sigma_{E_1}^2}$ に $c_v^{(1)} = 3k_B/2$ 、 $\sigma_K = \sigma_{E_1}$ を代入してやれば、 $\frac{2}{3k_B} + \frac{1}{c_v^{(2)}} = \frac{Nk_B T^2}{\sigma_K^2}$ 、つまり

$$c_v^{(2)} = \frac{1}{\frac{Nk_B T^2}{\sigma_K^2} - \frac{2}{3k_B}} = \frac{1}{\frac{Nk_B T}{\sigma_K} \frac{T}{\sigma_K} - \frac{2}{3k_B}} = \frac{\sigma_K/T}{\frac{Nk_B T}{\sigma_K} - \frac{2\sigma_K}{3k_B T}}$$

と求まる。^{*9}

9 最後になぜ分数を変形したのか疑問に思う人もいたかもしれない。しかし分母をこの形で書いてやることには明確なメリットがあるのだ。分母は「エネルギーとエネルギーの比」から「エネルギーとエネルギーの比」を引いたものになっており、これはつまり無次元量である。んで分子を見ると σ_K/T という比熱の形が載っている。うれしい。さらに言えば、標準偏差は \sqrt{N} オーダーのものなのであるから、 $\frac{Nk_B T}{\sigma_K}$ は「 N オーダーであり、系全体の規模の話」を「 \sqrt{N} オーダーであり、ゆらぎの規模の話」で割ったものであり、 $\frac{2\sigma_K}{3k_B T}$ は「 \sqrt{N} オーダーであり、ゆらぎの規模の話」を「1 粒子の規模」で割ったものである。ということととも \sqrt{N} オーダーの量の引き算となり、片方を無視できたりはしないなあ、となる。無次元量を式中に多く出すように変形すると見通しはよくなりやすい。