§3.5.2.

・孤立系の平衡緩和.

setup) N体系 線形振動.

q_j : j番目の位置座標, ばね定数 K, mass: m

$$H(p,q)=\sum_{j=1}^{N}\left[\frac{p_j^2}{2m}+\frac{K}{2}(q_{j+1}-q_j)^2\right] \quad (\text{periodic B.C. } q_{N+j}=q_j\ (\forall j))$$

Hamilton eq. $\frac{\partial q_j}{\partial t}=\frac{\partial H}{\partial p_j}=\frac{p_j}{m}$

$$\frac{\partial p_j}{\partial t}=-\frac{\partial H}{\partial q_j}=K(q_{j+1}-q_j)$$

$$\therefore\ m\frac{d^2q_j}{dt^2}=K(q_{j+1}-q_j)-K(q_j-q_{j-1}).$$

基準座標 → $Q_k:=\sum_{j=1}^{N}e^{-ikaj}q_j$ とすると,

$$m\frac{d^2Q_k}{dt^2}=\sum_{j=1}^{N}e^{ikaj}\frac{d^2q_j}{dt^2}=K\sum_{j=1}^{N}e^{-ikaj}\left[(q_{j+1}-q_j)-(q_j-q_{j-1})\right]$$

$$=K\left(\sum_{j=0}^{N}e^{-ika(j+1)}q_{j+1}e^{+ika}-Q_k-Q_k+K\sum_{j=2}^{N}e^{-ika(j-1)}q_{j-1}e^{-ika}\right)$$

$$=-m\omega_k^2Q_k \quad \left(\omega_k:=\sqrt{\frac{4K}{m}}\left|\sin\frac{ka}{2}\right|\right).$$

開放系の平衡緩和: 外部系(注目系より大きい)にかきみだされて平衡へ.

→ 孤立系の 〃 を考える.

$P_k:=\sum_{j=1}^{N}e^{ikaj}p_j$ とすると,

$$\begin{cases} H_k(Q_k,P_k)=\frac{1}{N}\left[\frac{1}{2m}P_k^*P_k+\frac{m\omega_k^2}{2}Q_k^*Q_k\right] \\ H=\sum_k H_k \end{cases}$$

$$\begin{cases} H(Q,P)=E=\text{const.} & (\text{Hamilton 系より}) \\ H_k(Q_k,P_k)=E_k=\text{const.} & (\quad \cdots \quad) \end{cases}$$

線形振動子系は
$E=\sum_k E_k$ より、H_kは保存量だから、平衡緩和しない。

§3.6.

・非線形振動子系 ($\mathcal{E}(E)$：等E面).
　$f=1$ のとき：エネルギーが fコの保存量になる → 可積分系

　dof をふやしていくと $\mathcal{E}(E)$ の中の小さな領域にとどまらない
　→ カオス的、という.

・4章 統計力学の予言の対象.
　§4.1.

Def 4.1
　単純系：ミクロ構造が空間並進対称性をもつ(or 淨ずる)系.
　　攪乱が空間の大きさにくらべて小さいときはムシできる.

Def 4.2
　複合系 $=\sum$ 単純系

§4.2.

Def 4.3
　単純系 熱力学極限 (TDL)：$V\to\infty$ は $E/V=u$, $N/V=n$ をとる
　複合系 〃 ：どの単純系に対してもTDLをとる.

Thm 4.1, 4.2.
　熱力学関数の密度、狭義示強変数のマクロにムシできる大きさは$o(V^0)$ ← 単位大きさ

熱力学はマクロな系のTD的性質をマクロな精度で求める理論.

(平衡)
統計力学は相加物理量, 平衡値, キホン関係式 ($S=S(E\,V\,N)$) を
マクロな精度で求める理論

5章. キホン原理 A.

- SM・TDが対象とする系: ミクロな構成要素間の interaction が short range ($r_{int}=\infty$) のマクロ系

平衡状態: TDと同じ定ぎにする.

平衡状態の典型性

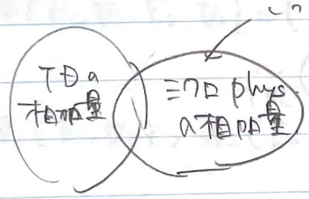
$$\frac{(E,V,N)\text{ の eq. state である micro state の }\#}{(E,V,N)\text{ が eq. state とマクロに同じ値の micro state の総数}} \xrightarrow[TDL]{} 1$$

((E.V.N) → (E.X) として一般化.)

(TDLで1: almost all)

- ミクロな相加物理量の eq. 値は $o(V)$ をのぞくマクロ精度で求まる.

こっちも統計力学で求まる.

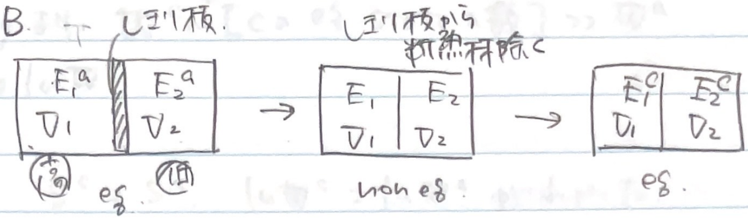


- 局所物理量, 局所可観測量 (local observable)
: Def が V によらない量. e.x. スピン $\mathbf{S}_j=(S_j^x, S_j^y, S_j^z)$.

Def 5.2
ミクロphysの相加物理量: local量を着目系の端から端までくりかえし空間並進したもの

6章. 原理B.

setup)



• TDによる記述

$S(E_1,V_1,E_2,V_2) := S_1(E_1,V_1) + S_2(E_2,V_2)$.

(a)では $S^a = S_1(E_1^a,V_1) + S_2(E_2^a,V_2)$ (1点)

仕切りかべから断熱材をはがす: $E = E_1 + E_2$.

このとき $S = S_1(E_1,V_1) + S_2(E-E_1,V_2)$.

平衡(c)では、eq.値、E_1^c, $E_2^c = E - E_1^c$ より

$$\frac{\partial S_1}{\partial E_1}(E_1^c,V_1) = \frac{\partial S_2}{\partial E_2}(E-E_1^c,V_2).$$

が成立している。このとき、$S^c = S_1(E_1^c,V_1) + S_2(E-E_1^c,V_2)$

このとき、Sのmaxをさがす中に(a)が含まれるので、$S^c > S^a$. (S最大原理)

• ミクロ physによる記述　　non eq. も入っている。

1,2がマクロに

$W(E_1,V_1,E_2,V_2) =$ (E_1, E_2 のエネルギーをもつミクロ stateの数.)

$\underset{TDL}{\sim}$ (〃　　eq. state 〃)
かつミクロ

$W_1(E_1,V_1)$, $W_2(E_2,V_2)$ も同様にDef.

interaction が短距離 → TDLで無視できる.

$$\rightarrow W(E_1,V_1,E_2,V_2) \sim W_1(E_1,V_1)\, W_2(\underset{(=E-E_1)}{E_2},V_2).$$

$E_1 = E_1^c$ がマクロに成立しているとき、typicality より

$$\frac{\partial}{\partial E_1}(\ln W)\Big|_{E_1=E_1^c} = 0 \Rightarrow \frac{\partial}{\partial E_1}\ln W_1(E_1^c,V_1) = \frac{\partial}{\partial E_2}\ln W_2(\underset{=E-E_1^c}{E_2^c},V_2)$$

$$-\frac{\partial}{\partial E_1}(\ln W_2(E-E_1^c)) = \frac{\partial}{\partial E_2}(\ln W_2(E_2^c))$$

このとき、$W = W^c$ であり、

$$\ln W^c \sim \ln W_1(E_1^c,V_1) + \ln W_2(E_2^c,V_2).$$

typicality

typicalityより, $W^c \sim$ [cのeq. stateの数] $\gg W^a$

$\ln W^c > \ln W^a$

- 以上より, $S^c > S^a$, $\ln W^c > \ln W^a$ がわかった.

∴ $\boxed{S_{TD} \sim k_B \ln W \ \text{; Boltzmannの原理.}}$ $k_B \ln W(E, \vec{X}) \sim S(E, \vec{X})$ $= S(E, \vec{X}) + o(V)$

$S_{TD}(E, V, N)$.

- TDエントロピーとBoltzmannエントロピーのかかわり.

$S_B := k_B \ln W(E, V, N)$

$(E, \vec{X}) = (E, V, N)$.

$S_B(E, V, N) = S_{TD}(E, V, N) + o(V)$.

S_{TD}は解析性がよい
S_Bは荒っぽい
$\rightarrow o(V)$がでている!

$S_B \sim S_{TD}$は$\Theta(V)$で一致するということ.

- S_BからS_{TD}を抜き出す方法.

$u := E/V$, $n := N/V$.

として, $s_{TD} = \lim_{V \to \infty} [S_B(Vu, V, Vn)/V]$ ← u, n fixのもとで

を定義して,

$S_{TD} = V s_{TD}$

からS_{TD}を求める.

→ ミクロ系でE, Nが連続なときにビブンができる.

(∵ E, NはS_{TD}で連続.)

7章 MC ens.

Rmk) ミクロ state ; many-body state を指す

setup) vol V, N体系のミクロ state.
各 state にラベル λ をふる.

$E_{VN\lambda} \equiv$ ((V, N, λ) で指定されるミクロ state のエネルギー) $\doteq E_\lambda$.

「E_λ が E とマクロに同じ値である」 ← エネルギー殻 という.
$\Leftrightarrow$ 「E_λ が $E - \Delta E_- < E_\lambda \leq E + \Delta E_+$ にある」
ただし $\Theta(V^0) \leq \Delta E_+ + \Delta E_+ = o(V)$, $\Delta E_\pm \geq 0$

・energy shell $\mathcal{E}(E, V, N)$ に含まれるミクロ state の数を $W(E, V, N)$ とかく.

例7.1
V/v コのミクロなユニットのあつまりのモデル (vol V).
・ユニットによるエネルギーは ($0, \epsilon, 2\epsilon, \cdots$) である.
・ミクロ state は $n = (n_1, \cdots, n_{V/v})$ で指定.
・$E = \sum_{j=1}^{V/v} n_j \epsilon$, $\frac{V}{v} \gg 1$, $\frac{E}{\epsilon} \gg 1$.

$\Delta E_- = \Delta E_+ = \frac{\epsilon}{2}$ とすると, E shell 内の E を M とつにできる

$$W(E, V) = \frac{(E/\epsilon + V/v - 1)!}{(E/\epsilon)!\,(\frac{V}{v} - 1)!} \quad (問7.1)$$

より.

$$\ln W = \ln(E/\epsilon + V/v - 1)! - \ln(E/\epsilon)! - \ln(V/v - 1)!$$

$$= (E/\epsilon + V/v - 1)\ln(E/\epsilon + V/v - 1) - (E/\epsilon + \cancel{V/v - 1})$$
$$- (E/\epsilon \ln(E/\epsilon) - \cancel{E/\epsilon}) - (V/v - 1)\ln(V/v - 1) - (\cancel{V/v - 1}) + o(V)$$

$$\simeq \left(1 + \frac{\epsilon V}{vE}\right)\ln\left(1 + \frac{\epsilon V}{vE}\right) - \cancel{E/\epsilon \ln E/\epsilon} - \cancel{\frac{V}{v}\ln(V/v)} + o(V)$$

$$\frac{E}{\epsilon}\ln\left(\frac{E}{\epsilon}\right) = \frac{E}{\epsilon}\ln\left(\frac{\nabla}{\gamma}\right)\cdot\left(\frac{\gamma}{\nabla}\frac{E}{\epsilon}\right)$$

$$= \left(1+\frac{\epsilon\nabla}{\gamma E}\right)\ln\left(1+\frac{\epsilon\nabla}{\gamma E}\right) - \ln\left[\left(\frac{E}{\epsilon}\right)^{\frac{E}{\epsilon}}\left(\frac{\nabla}{\gamma}-1\right)^{\frac{\nabla}{\gamma}-1}\right] + o(\nabla)$$

$$= \quad 〃 \quad - \ln\left[\left(\frac{E}{\epsilon}\right)^{\frac{E}{\epsilon}}\left(\frac{\nabla\epsilon}{\gamma E}\right)^{\frac{\nabla}{\gamma}-1}\right]$$

$$= \boxed{\frac{E}{\epsilon}\ln\left(1+\frac{\epsilon\nabla}{\gamma E}\right) - \frac{\nabla}{\gamma}\ln\left(1+\frac{\gamma E}{\epsilon\nabla}\right) + o(\nabla)}$$

$$= \frac{E}{\epsilon}\ln(\cdots) - \frac{\nabla}{\gamma}\ln\left(\frac{\epsilon\nabla}{\gamma E}+1\right)\left(\frac{\gamma E}{\epsilon\nabla}\right)$$

$$= \left(\frac{E}{\epsilon}+\frac{\nabla}{\gamma}\right)\ln\left(1+\frac{\epsilon\nabla}{\gamma E}\right) + \frac{\nabla}{\gamma}\ln\left(\frac{\epsilon\nabla}{\gamma E}\right) + o(\nabla)$$

よって、$S(E,\nabla) = k_B\left[\frac{E}{\epsilon}\ln\left(1+\frac{\epsilon\nabla}{\gamma E}\right) - \frac{\nabla}{\gamma}\ln\left(1+\frac{\gamma E}{\epsilon\nabla}\right)\right]$

$$\beta = \frac{\partial S}{\partial E} = k_B\left[\frac{1}{\epsilon}\ln\left(1+\frac{\epsilon\nabla}{\gamma E}\right) + \frac{E}{\epsilon}\cdot\frac{-\frac{\epsilon\nabla}{\gamma E^2}}{1+\frac{\epsilon\nabla}{\gamma E}} - \frac{\nabla}{\gamma}\cdot\frac{\frac{\gamma}{\epsilon\nabla}}{1+\frac{\gamma E}{\epsilon\nabla}}\right]$$

$$= \frac{k_B}{\epsilon}\ln\left(1+\frac{\epsilon\nabla}{\gamma E}\right)$$

$$\Pi_\nabla = \frac{k_B}{\gamma}\ln\left(1+\frac{\gamma E}{\epsilon\nabla}\right)$$

$$\rightarrow \left(e^{\frac{\epsilon}{k_BT}}-1\right)\left(e^{\frac{\gamma p}{k_BT}}-1\right) = 1$$

$\left(\ \frac{E}{\epsilon} = \alpha,\ \frac{\nabla}{\gamma} = \beta \qquad W = \frac{(\alpha+\beta-1)!}{\alpha!(\beta-1)!}\right.$

Stirling's formula より

$$\ln W = \ln(\alpha+\beta-1)! - \ln(\alpha!) - \ln(\beta-1)!$$

$$\simeq \ln(\alpha+\beta)! - \ln(\alpha!) - \ln\beta!$$

$$\sim (\alpha+\beta)\ln(\alpha+\beta) - \cancel{(\alpha+\beta)} - \alpha\ln\alpha + \cancel{\alpha} - \beta\ln\beta + \cancel{\beta}$$

$$= (\alpha+\beta)\ln(\alpha+\beta) - \ln\alpha^\alpha\beta^\beta$$

$\alpha \ln\left(1+\frac{\beta}{\alpha}\right) - \beta \ln\left(1+\frac{\alpha}{\beta}\right) + o(V)$

$\left(\alpha = \frac{E}{\epsilon},\ \beta = \frac{V}{\gamma}\right.$ とおいた$\left.\right)$

$$\ln W \sim (\alpha+\beta)\ln(\alpha+\beta) - \ln \alpha^{\alpha}\beta^{\beta} + o(V). \quad (\text{Stirling})$$

$$= (\alpha+\beta)\ln \alpha\left(1+\frac{\beta}{\alpha}\right) - \ln\alpha^{\alpha}\beta^{\beta}$$

$$= \alpha \ln \alpha\left(1+\frac{\beta}{\alpha}\right) + \beta \ln \alpha\left(1+\frac{\beta}{\alpha}\right) - \ln\alpha^{\alpha}\beta^{\beta}$$

$$= \alpha \ln\left(1+\frac{\beta}{\alpha}\right) + \alpha\ln\alpha + \beta\ln\alpha\left(1+\frac{\beta}{\alpha}\right) - \ln\alpha^{\alpha}\beta^{\beta}$$

$$= \alpha \ln\left(1+\frac{\beta}{\alpha}\right) + \alpha\ln\alpha + \beta\ln\beta\left(\frac{\alpha}{\beta}+1\right) - \ln\alpha^{\alpha}\beta^{\beta}$$

$$= \alpha \ln\left(1+\frac{\beta}{\alpha}\right) + \beta\ln\left(\frac{\alpha}{\beta}+1\right) + o(V) = \frac{E}{\epsilon}\ln\left(1+\frac{\epsilon V}{\gamma E}\right) + \frac{V}{\gamma}\ln\left(1+\frac{\gamma E}{\epsilon V}\right) + o(V).$$

$\alpha+\beta$

$$S = k_B \ln W = k_B\left[\frac{E}{\epsilon}\ln\left(1+\frac{\epsilon V}{\gamma E}\right) + \frac{V}{\gamma}\ln\left(1+\frac{\gamma E}{\epsilon V}\right)\right]$$

$$B = \frac{\partial S}{\partial E} = k_B\left[\frac{1}{\epsilon}\ln\left(1+\frac{\epsilon V}{\gamma E}\right) + \frac{\cancel{E}}{\cancel{\epsilon}}\cdot\frac{-\frac{\cancel{\epsilon} V}{\gamma E^{\cancel{2}}}}{1+\frac{\epsilon V}{\gamma E}} + \underbrace{\frac{V}{\gamma}\cdot\frac{\frac{\gamma}{\epsilon V}}{1+\frac{\gamma E}{\epsilon V}}}\right]$$

$$\left(= \frac{V}{\cancel{\gamma}}\cdot\frac{\cancel{\gamma}}{\epsilon V + \gamma E} = \frac{V}{\gamma E}\cdot\frac{1}{\frac{\epsilon V}{\gamma E}+1}\right)$$

$$= \frac{k_B}{\epsilon}\ln\left(1+\frac{\epsilon V}{\gamma E}\right) \quad \cdots (7.15).$$

$$\Pi_V = \frac{\partial S}{\partial V} = k_B\left[\frac{E}{\epsilon}\cdot\frac{\frac{\epsilon}{\gamma E}}{1+\frac{\epsilon V}{\gamma E}} + \frac{1}{\gamma}\ln\left(1+\frac{\gamma E}{\epsilon V}\right) + \frac{V}{\gamma}\cdot\frac{-\frac{\gamma E}{\epsilon V^2}}{1+\frac{\gamma E}{\epsilon V}}\right]$$

$$= \frac{k_B}{\gamma}\ln\left(1+\frac{\gamma E}{\epsilon V}\right) \quad \cdots (7.15).$$

$B = \frac{1}{T}$, $\Pi_V = \frac{P}{T}$ であるから、

$$T = \frac{\epsilon}{k_B \ln\left(1+\frac{\epsilon V}{\gamma E}\right)}, \quad \frac{P}{T} = \frac{k_B}{\gamma}\ln\left(1+\frac{\gamma E}{\epsilon V}\right).$$

$$\therefore\ 1+\frac{\epsilon V}{\gamma E} = e^{\frac{k_B T}{\epsilon}} \qquad 1+\frac{\gamma E}{\epsilon V} = e^{\frac{P\gamma}{k_B T}}$$

よって、

$$\left(e^{\frac{k_B T}{\epsilon}}-1\right)\left(e^{\frac{P\gamma}{k_B T}}-1\right) = 1 \quad \cdots (7.16) \quad : 状態方程式.$$

このモデルは可積分系 → 平衡緩和しないが、緩和したあとの話をしているので平衡 sim. をつかえる.

Def 7.2.

等重率：$\mathcal{E}(E,V,N)$ に属する全ての micro state (a pure state) に等しいカクリツをわりあてること。

$$P_\lambda := \begin{cases} 1/W & \text{if } \lambda \in \mathcal{E}(E,V,N) \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases}$$

このカクリツ分布を micro canonical 分布
ミクロカノニカル集団：(λ, P_λ) の集合。
mc(E,V,N).

→ mc は mixed state (重み すべて同じ).

・mc(E,V,N) の定常性
：eq. state より、マクロにみて時間変化しない。

(∵ 個々の micro state は等 E shell をうごくので $\mathcal{E}(E,V,N)$ に留まる。
Liouville's theorem より、状態をなす面積を変えない。
よって、$\mathcal{E}(E,V,N)$ 自身は変わらない。よって、その上の mc も変わらない。)

・$(E,V,N) \to (E,X)$ とすることで一般系のことも Def できる。

8章

・c.m. の phase Sp. の体積 $(2\pi\hbar)^f$ ごとに1コずつ準古典的 state が対応
$f=1$ で示してみる

$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\psi'' = E\psi$ ∴ $\psi'' = -\frac{2mE}{\hbar^2}\psi$ ∴ $\psi = A\cos kx + B\sin kx$
(1コを用意 $\psi(x=a) = \psi(x=0) = 0$ とすると、$A=0$、$ka = n\pi$
$\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}a = n\pi$ ∴ $E_n = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{n\pi}{a}\right)^2$
$k_n = \frac{2\pi}{a}n$ より、$\Delta k = \frac{2\pi}{a}$ ごとに1コ状態がある。
$p = \hbar k$ より、$\Delta p = \hbar\Delta k = \frac{2\pi\hbar}{a}$ ごとに1つの状態
$a\Delta p = 2\pi\hbar$ ごとに1つの状態がある
(古典 phase Sp. での状態空間の体積)

・古典粒子系のstate数え上げ
準古典的なstate：一部QM、一部CMの予言に従うstate
にならないとき → QM的に数える
であるとき → CMのPhase Sp.の体積 $(2\pi\hbar)^f$ ごとに1つのstateがあるとする.

Q8.2.
長さLの幅にある粒子（1次元）を考える.
Schrödinger eq.は $\psi'' = -\frac{2mE}{\hbar^2}\psi$ $\therefore \psi = A\cos\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x + B\sin\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x$.
B.C. $\psi(0) = \psi(L) = 0$ $\therefore \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}L = n\pi$ $\therefore E_n = \frac{1}{2m}\left(\frac{n\pi}{L}\hbar\right)^2$
$k_n = \frac{2\pi}{L}n$ $\therefore \Delta k = k_{n+1} - k_n = \frac{2\pi}{L}$
$\Delta p = \hbar\Delta k = \frac{2\pi\hbar}{L}$ $\therefore \Delta p \underbrace{\Delta x}_{=L} = 2\pi\hbar \geq \frac{\hbar}{2} \sim h\hbar$
エントロピーの誤差は $f\ln\left(\frac{2\pi}{\hbar}\right)$ より、$o(V)$ で無視できる.

・同種粒子の数え上げ
：測定に対し区別がつかない粒子たち.
↳ 2粒子を入れかえても同じstate. → (2!コの同じstateを表わす点) ∈ (Phase Sp.)（各ジュンカン）

（一般化）
$$\text{古典同種粒子系の状態数} = \frac{1}{N!}\frac{\text{Phase Sp.でのvol}}{(2\pi\hbar)^f}$$

・古典力学的な粒子とみなせる条件
$$H = \sum_{j=1}^{3N}\frac{p_j^2}{2m} + \frac{1}{2}\sum_{k\neq l} v_{int}(r_k - r_l)$$
（TD 1st. Postulateより）
マクロ系では DoF が巨大だから、v_{int} は小さくても平衡緩和する (7.6節).
$$\to \boxed{\begin{array}{l}(\text{1コの粒子が感じる}\ |v_{int}|\ \text{の平均値}) \ll k_BT \\ \text{かつ} \\ \frac{\langle N\rangle}{V} \ll \left(\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \ (\text{古典領域})\end{array}}$$ 高温低密度areaという.

Interactionなしと近似される：古典理想気体（単原子）

・総状態数

$$H(p)=\sum_{j=1}^{3N}\frac{p_j^2}{2m}$$ ← 古典ideal gas 近似

$(0<E<+\infty)$

総状態数を

$$\Omega(E,V,N) := \sum_\lambda \mathbb{1}(E_\lambda \le E)$$ ← $E_\lambda\le E$ なるλの数

$$= \frac{1}{N!}\int_{q\in V,\ H(q)\le E} \frac{dq\,dp}{(2\pi\hbar)^{3N}}$$

$$= \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \int\cdots\int_{q\in V} dq_1\cdots dq_{3N} \int\cdots\int_{\frac{1}{2m}\sum p_j^2\le E} dp_1\cdots dp_{3N}$$

$$= \frac{V^N(2mE)^{3N/2}}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \int\cdots\int_{\sum x_j^2\le 1} dx_1\cdots dx_{3N} \quad \left(x_j := \frac{p_j}{\sqrt{2mE}}\right)$$

$$= C_{3N} \quad (C_n : n\text{次元球体積})$$

$$= \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2}+1)}$$

$$= \frac{V^N(2\pi mE)^{3N/2}}{N!(2\pi\hbar)^{3N}\,\Gamma(3N/2+1)}$$

$$\ln\Omega = N\ln V + \frac{3N}{2}\ln(2\pi mE) - \underbrace{\ln(N!)}_{\sim N\ln N - N} - 3N\ln(2\pi\hbar) - \underbrace{\ln\left(\left(\tfrac32 N\right)!\right)}_{\sim \frac32 N\ln\frac32 N - \frac32 N}$$

$$= N\left[(VE^{3/2}N^{-\frac52}) + \text{const.}\right] + o(N)$$

$-\frac{5}{2}N\ln N$

$-\frac{3}{2}N\ln\frac{3}{2}$

$\Delta E_- = \Theta(N^0),\ \Delta E_+ = 0$

ととると、

$$W(E,V,N) = \Omega(E,V,N) - \Omega(E-\Delta E_-, V, N)$$

$$= \Omega(E,V,N)\left[1-\frac{(E-\Delta E_-)^{3N/2}}{E^{3N/2}}\right]$$

$$= \Omega(E,V,N)\left[1-\left(1-\frac{\Delta E_-}{Nu}\right)^{3N/2}\right] \quad (E=Nu)$$

$$\xrightarrow{TDL} \Omega(E,V,N)\left[1-e^{-\frac{3\Delta E_-}{2u}}\right]$$

$$\therefore \ln W = \ln\Omega + O(N^0) \sim \ln\Omega.$$

($\Delta E_- \geq \Theta(N^0)$ とすればいつでも成立).

・キホンな関係式

$$S(E,V,N) = k_B N\left[\ln(V E^{3/2} N^{-5/2}) + \mathrm{const.}\right]$$

$$S_0(E_0,V,N) = k_B N_0\left[\ln V_0 E_0^{3/2} N_0^{-5/2} + \mathrm{const.}\right] \leftarrow \text{原点}$$

$$\therefore S = \frac{N}{N_0} S_0 + k_B N \ln\left[\left(\frac{E}{E_0}\right)^{3/2}\left(\frac{V}{V_0}\right)\left(\frac{N_0}{N}\right)^{5/2}\right]$$

(TDではexpから入ったが SMではミクロからみちびけた。)

9章　節1

・$S(E,V) = V s(u)$ $(u = E/V)$ なる系を考える。

Boltzmannの原理より $S = \ln W = Vs + o(V)$ より

$W = e^{(Vs + o(V))}$ ← マクロ量Sからミクロ量Wを出す式.

TDLをとると、$Vs \to o(V)$ となる. sは $\frac{\partial s}{\partial u} = B > 0$ で、上に凸な滑らかな関数.

$W \geq 1 \Rightarrow S \geq 1$.

$T = \Theta(V^0)$ より u は sのminより $\Theta(V^0)$ だけ大きい.

$s(u) = \Theta(V^0)$ である.

よって、$W(E,V) = e^{\Theta(V) + o(V)}$ ← ミクロ系の状態数はマクロな数である.

・エネルギー幅の下限の任意性

Eの原点を minE にする. ∴ $E \geq 0$, $\min E = 0$

$\Delta E_- = \Theta(N^0)$, $\Delta E_+ = 0$

これはどれくらいふやせるか?

$[0,E]$ を ΔE_- ごとに分け、$i = 1, 2, \cdots$ のラベルをつける.

∴ $\Omega(E,V) = \sum_i W(E_i,V)$ である.

$$W(E,V) \leq \Omega(E,V) \leq \frac{E}{\Delta E_-} W(E,V).$$

ΔE_- は E でもよい.

$$\ln W(E,V) \leq \ln \Omega(E,V) \leq \ln W + o(V).$$

$\left(\frac{E}{\Delta E_-} = \Theta(V),\ \frac{\ln V}{V} \to 0 \text{ より } \ln\frac{E}{\Delta E_-} = o(V).\right)$

∴ $\ln W(E,V) \sim \ln \Omega(E,V)$ ∴ Boltzmannの公式ではΩでもWでもよい.

・$\mathrm{me}(E,V)$（ミクロカノニカル集団）を構成するときのE区間の下限は？

E以下の数

$S(E,V) = \ln \Omega_1 + o(V)$ より。$\Omega_1(E,V) = e^{VS+o(V)}$. ← $W = e^{VS+o(V)}$

↖ $E-\Delta E \sim E$ の間の数
⟿ 表皮に状態はあつまる

E区間を広げて入ってくるミクロ状態の数は？

→ ほとんどはエネルギーがマクロにEの状態。（∵ Typicality）.

→ それらを $\mathrm{me}(E,V)$ に入れても $\mathrm{me}(E,V)$ は平衡状態を表す.

Eから$\Theta(V)$離れたエネルギーをもつ状態数は $\Omega_1(E-\Theta(V),V)$ で.

$$\frac{\Omega_1(E-\Theta(V),V)}{W(E,V)} = \frac{\exp(VS(u-\Theta(V^0))+o(V))}{\exp(VS(u)+o(V))}$$

$$= \frac{1}{\exp[V\cdot\Theta(V^0)+o(V)]} \quad (\because S(u)-S(u-\Theta(V^0)) = \Theta(V^0))$$

$\to 0$（TDL）.（∵ $\Theta(V^0)$ が大きいとき. $S(u)$ と $S(u-\Theta(V^0))$ は
大きなハバあり → 差は $\Theta(V^0)$
Θが小さいとき → Taylor exp. でok）.

Vを下げても同じ結論が得られる.

$\ln W(E,V) \sim \ln \Omega_1((0,E],V) \sim \ln \Omega_1((0,E],(0,V])$.

・ΔE_+ の任意性.

$\Delta E_+ = \epsilon V \ (\epsilon > 0)$ ととってみる.

$\ln W_\epsilon(E,V) \sim \ln W(E+\epsilon V, V)$.

$$\lim_{V\to\infty} \frac{1}{V} \ln W_\epsilon(Vu,V) = \lim_{V\to\infty}\frac{1}{V}\ln W(E+\epsilon V, V) \overset{\text{Boltzmann}}{=} S(u+\epsilon).$$

⟿ W_ϵ から $S(u+\epsilon)$ が出てくる.

よって,

$$\lim_{\epsilon\downarrow 0}\lim_{V\to\infty}\frac{1}{V}\ln W_\epsilon(Vu,V) = S(u)$$

である.（$\lim_{\epsilon\downarrow 0}$ をとるなら $\Delta E_+ \sim \Theta(V)$ でよい）.

・$\ln \Omega_1$ はどう漸近的にふるまうか? ($= \ln W$ でも同じ. $\ln W = \ln \Omega_1 + o(V)$ より).

$\ln \Omega_1 = V s(u) + o(V)$.
とふるまうべき.
エントロピーの性質
これより, $\frac{1}{V}\frac{\partial}{\partial u}\ln \Omega_1(Vu, V) \sim \frac{\partial s}{\partial u} > 0$ である.
また, $\frac{1}{V}\frac{\partial^2}{\partial u^2}\ln \Omega_1 \sim \frac{\partial^2 s}{\partial u^2} \leq 0$ ($\because s$ は u に対し上に凸).

← Ω_1 はミクロ Phys の量
: ミクロ phys のモデルへの制限になっている.
(統計論的に正常なモデル).

・B.C. に対する鈍感性.
表面: $\Theta(V^{d-1})$
バルク: $\Theta(V^d)$
より, 体積比は $\frac{\Theta(V^{d-1})}{\Theta(V^d)} = \frac{1}{\Theta(V)} \xrightarrow{(TDL)} 0$
⇝ TDL はバルクの特徴を抽出している.
→ 物理的に適切なモデルなら, B.C. は どのように計算しやすいものでよい.

・局所平衡状態の状態数.
setup) sub sys 1, 2 の mixed sys.
$E_i^{eq} = E_i^*$. $(i = 1, 2)$
mixed sys は eq. でないが sub sys は local eq. のととらえる
$E_1 + E_2 = \text{const.}$ で $\pm\Theta(V)$ だけ マクロにずらす. (E_1, E_2)

$S(E_1^*, E_2^*) - S(E_1, E_2) = \Theta(V)$.
$k_B \ln W(E_1^*, E_2^*) - k_B \ln W(E_1, E_2) = \Theta(V)$.

$\therefore \frac{W(E_1, E_2)}{W(E_1^*, E_2^*)} \sim \frac{1}{\exp[\Theta(V)]} \xrightarrow{TDL} 0$

⇝ E eq. 値からマクロにずれている状態数は TDL で 0.

E_1^*, E_2^* から $\Theta(V)$ だけずれるのは $\Theta(V)$ コ程度より, その組みあわせの数は

$\frac{\Theta(V)\, W(E_1, E_2)}{W(E_1^*, E_2^*)} \sim \frac{\Theta(V)}{e^{\Theta(V)}} \to 0$

3/6
$J = kg\, m^2/s^2$
$p = mc$
$[kg \cdot m/s]$
$J \cdot s/m$
$L = rp$
$= kg\, m^2/s$
$= J \cdot s$
$= \hbar$
234
-8

10章. ← ミクロ state としては mixed state

カノニカル集団 (TVN表示).

ce(T, V, N)

setup) 注目系(単純系)が大きな bath と熱接触している. (e.g. state (T, V, N)).
熱だけ通すカベでつながる.
(E, V, N)　E_b, T, V_b

平衡状態は孤立していようとしていなかろうと同じだから.
このset up は大事ではない(カノニカル分布は接触している必要がない)

: $V \ll V_b$

TDL は $\lim_{V\to\infty}\lim_{V_b\to\infty}$ でとる.

複合系のエネルギー $E_t = E + E_b + o(V)$.

着目系のある1つの micro state λ に割りあてられたカクリツは

$$P_\lambda = \frac{W_b(E_t - E_\lambda)}{W_t(E_t)} \propto W_b(E_t - E_\lambda).$$

$$\propto \exp[S_b(E_t - E_\lambda)] \quad (S = \ln W_b \quad (o(V) \text{は無視}))$$

密度で書くと,
$$S_b(E_t - E_\lambda) = s_b V_b (V_t u_t - V u_\lambda)$$
$$= s_b V_b \left(\frac{V_t}{V_b} u_t - \frac{V}{V_b} u_\lambda\right)$$
$$= s_b V_b \left(\frac{V_t}{V_b} u_t\right) - s_b'\left(\frac{V_t}{V_b} u_t\right)\frac{V}{V_b} u_\lambda \cdot V_b + \cdots$$
$$= S_b(E_t) - BE_\lambda \quad \left(s_b'\left(\frac{V_t}{V_b}u_t\right) = s_b'\left(\frac{V u_\lambda + V_b u_b}{V_b}\right) \to s_b'(u_b) = \frac{1}{T_b} = \frac{1}{T}\right)$$

これより,

$$P_\lambda \propto \exp\left[-\frac{1}{k_B} BE_\lambda\right] = e^{-\beta E_{VN\lambda}}$$

規格化条件は $\sum_\lambda P_\lambda = 1$　$\therefore Z(\beta, V, N) := \sum_\lambda e^{-\beta E_{VN\lambda}}$: 分配関数.

として,

$$P_\lambda(\beta, V, N) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_{VN\lambda}}$$: カノニカル分布.

古典粒子系では $Z = \frac{1}{M}\int_{q \in V} e^{-\beta H(q, p)} \frac{dq\,dp}{(2\pi\hbar)^f}$　(M: 重複数)

- $(V, N) \to (X)$ として一般化できる

ce a

・エネルギー密度分布

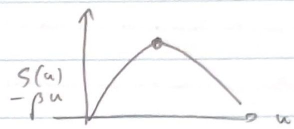
E_V ミクロ state エネルギー

E $(=Vu)$ を1つ与えたとき、E とマクロに等しい E_V をもつ micro state を
たした合計カクリツ $P(u)$ は

$$P(u) = \frac{1}{Z} e^{-\beta(E+o(V))} W(E,V)$$

uに上に凸の狭義連続増加

$$= \frac{1}{Z} e^{-\beta(E+o(V))} \cdot e^{Vs(u)+o(V)} = \frac{1}{Z} e^{V(s(u)-\beta u)+o(V)}.$$



$s(u)-\beta u$ が max をとるのは

与えたβできまるuだから u_β とかく.

$$\frac{\partial}{\partial u}(s(u)-\beta u) = 0 \quad \therefore \beta(u_\beta) = \beta \quad = \frac{\partial s}{\partial u}(u).$$

よって、

$$(P(u) \text{ のピーク位置}) = u_\beta + o(V) \xrightarrow{TDL} u_\beta$$

かきかえる;

$$P(u) = \frac{1}{Z} e^{V(s(u_\beta)-u_\beta\beta)} e^{-V\delta(u,\beta)+o(V)}$$

ピーク.

$$(\delta(u,\beta) := (s(u_\beta)-\beta u_\beta) - (s(u)-\beta u) \geq 0$$

・ピーク近辺でのふるまい (P.T.なし).

Thm. 10.3

> $P(u)$ は $u=u_\beta$ にピークをもち、TDL では $u=u_\beta$ にムゲン大、ほかは0
> となる.

Prf

$\delta(u,\beta)$ を考えれば より、$\left.\frac{\partial\delta}{\partial u}\right|_{u=u_\beta} = 0$ より、2階ビブンを考える.

$$\frac{\partial^2\delta(u,\beta)}{\partial u^2} = -\frac{\partial^2 s(u)}{\partial u^2} = -\frac{\partial\beta}{\partial u} = -1\Big/\frac{\partial u}{\partial\beta} = 1\Big/T^2\frac{\partial u}{\partial T} = 1\Big/T^2 c_V$$

$$\left(\text{ただし } c_V = \frac{1}{V}\frac{\partial E}{\partial T} = \frac{\partial u}{\partial T}\right)$$

F.2.

$$P(u) = \frac{1}{Z} e^{\nabla[s(u_\beta)-\beta u_\beta]} \exp\left[-\frac{1}{2T^2C_\nabla}(u-u_\beta)^2+\cdots+o(\nabla)\right]$$

u の u_β からの微小変位 $u = u_\beta \pm \epsilon$ $(\epsilon > 0)$ をみてみると、

$$e^{-\nabla\delta+o(\nabla)} = \exp\left[-\frac{1}{2T^2C_\nabla}\epsilon^2+\cdots+o(\nabla)\right] \to 0$$

$(\epsilon \sim O(\nabla^0)$ で fix$)$.

これより、幅 0、ピークの高さ ∞ になる。 □
（規格化より）.

- 分配関数の評価.

W を定めるときの幅 $\Delta E_\pm$ を

$\Theta(\nabla^0) \leq \Delta E_- + \Delta E_+ = o(\nabla)$.

とおく。

このとき、$\Delta u := \frac{1}{\nabla}(\Delta E_- + \Delta E_+)$ の大きさは $\Theta(\frac{1}{\nabla}) \leq \Delta u = o(\nabla^0)$.

u を Δu に区切る.

$$Z(\beta,\nabla) = \sum_\lambda e^{-\beta E_{\nabla\lambda}} = \sum_u e^{-\beta\nabla u+o(\nabla)} W(\nabla u, \nabla).$$

$$= \sum_u \exp\left[\nabla(s(u)-\beta u)+o(\nabla)\right]$$

$$= \frac{1}{\Delta u}\int e^{\nabla(s(u)-\beta u+o(\nabla))}\,du$$

$$P(u) = \frac{1}{Z} e^{\nabla(s(u)-\beta u)+o(\nabla)} = \frac{1}{Z} e^{\nabla[s(u_\beta)-\beta u_\beta]} e^{-\nabla\delta+o(\nabla)}$$

$$= e^{\nabla[s(u_\beta)-\beta u_\beta]} \underbrace{\frac{1}{\Delta u}}_{e^{o(\nabla)}} \underbrace{\int \underbrace{\exp[-\nabla\delta(u,\beta)+o(\nabla)]}_{\sim e^{o(\nabla)}}\,du}_{\sim e^{o(\nabla)}}$$

$$= e^{\nabla[s(u_\beta)-\beta u_\beta]+o(\nabla)}$$

- Massieu func. の def.

$$\ln Z_c(\beta,V) = V[s(u_\beta) - u_\beta \beta] + o(V)$$

$$= \underbrace{[S(E,V) - E\beta]\,(\beta,V)}_{= \tilde{F}_c : \text{Massieu func.}} + o(V) \qquad \therefore \tilde{F}_c(\beta,V) = \ln Z_c + o(V)$$

$$(\text{cf. } S(E,V) = \ln W + o(V))$$

Thm. 10.5 アンサンブルの等価性.

> ce (T,V) から $\tilde{F}_c(\beta,V)$
>
> mc (E,V) から $S(E,V)$
>
> でも等価な 熱力学関数 (TD関数) が得られる. (相互作用が長ければ破れることがある)

- Helmholtz エネルギー の def.

$$F(T,V) := [E(S,V) - ST](T,V)$$

$$E - ST = -T[S - E\beta]$$

$$\Longleftrightarrow \quad F = -T\tilde{F}_c \text{ より}$$

$$F = -T\ln Z_c(T,V) + o(V) \quad : \text{Helmholtz エネルギーの表式}$$

- 積分評価.

$$\int e^{V[s(u) - \beta u] + o(V)}\,du = e^{V[s(u_\beta) - \beta u_\beta] + o(V)}$$

より, 対数の漸近をみるだけなら, 被積分関数のピークで入れかえてよい.

Prop 相互作用がなければ、各アンサンブルのミクロ状態も等価である。

(ミクロ phys の相加的物理量も一致する)。

$\underbrace{}_{\text{マクロな精度で}}$

(証) TD より、eq. stateは (E, V, N) でも (T, V, N) でも一意。

Tの値を E, V, N で指定されるTにとれば、指定された eq. state は一意。

よって、示された。□

Rmk) 相互作用があると、TVN は EVN の異なる点を1つにまとめてしまうので、このProp. の範囲外となる。

- 分配関数がカンタンに求まる例。

Setup) 系のミクロ状態を $(n_1 \cdots n_N) =: n$ で指定できるとする。

エネルギーが $E_n = \sum_j \varepsilon_j(n_j)$ (異なる j で干渉なし)。

このとき、分配関数は

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n}$$

$$= \sum_{n_1} \cdots \sum_{n_N} e^{-\beta[\varepsilon_1(n_1) + \cdots + \varepsilon_N(n_N)]}$$

$$= \underbrace{\left(\sum_{n_1} e^{-\beta \varepsilon_1(n_1)}\right)}_{!!} \cdots \left(\sum_{n_N} e^{-\beta \varepsilon_N(n_N)}\right)$$

$$= z_1 \cdots z_N = \prod_j z_j \qquad \therefore \ln Z = \sum_j \ln z_j$$

ex. 相互作用のない系

$\varepsilon_j(n_j) = \varepsilon n_j$

より、$z_1 = \cdots = z$

$$z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon n_j} = \frac{1}{1 - e^{-\beta \varepsilon}}$$

よって、$\ln Z = \frac{-V}{v} \ln\left(1 - e^{-\beta \varepsilon}\right)$.

これより、$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z = \frac{k_B T V}{v} \ln(1 - e^{-\beta \varepsilon})$.

ex. 単原子理想気体

$$H=\sum_{k=1}^{N}\frac{p_k^2}{2m},$$ 重複数 $M=N!$ より.

$$Z=\frac{1}{N!}z^n$$

$$z=\int_{r\in V}\int\exp\left[-\beta\frac{p^2}{2m}\right]\frac{d^3r\,d^3p}{(2\pi\hbar)^3}=\frac{V}{(2\pi\hbar)^3}\left(\int e^{-\frac{\beta p_x^2}{2m}}dp_x\right)\cdots$$

$$=\frac{V}{(2\pi\hbar)^3}\left(\sqrt{\frac{2m\pi}{\beta}}\right)^3$$

より自由Eは

$$F=-k_BT\,(N\ln z-\ln N!)$$

$$=-k_BT\left[N\ln\left[\frac{V}{(2\pi\hbar)^3}\left(\sqrt{\frac{2m\pi}{\beta}}\right)^3\right]-N\ln N+N\right]$$

$$=-k_BTN\left[\ln V/N+\frac{3}{2}\ln(2\pi k_BmT)+1-3\ln(2\pi\hbar)\right]$$

ここで基準点 $F_0=F(T_0,V_0,N_0)$ を引き算すると,

$$\frac{F}{k_BTN}-\frac{F_0}{k_BT_0N_0}=-\ln\frac{V}{V_0}\frac{N_0}{N}+\frac{3}{2}\ln\frac{T}{T_0}=\ln\left[\left(\frac{V}{V_0}\right)\left(\frac{N_0}{N}\right)\left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}\right]$$

$$F=\frac{TN}{T_0N_0}F_0-k_B\ln\left[\left(\frac{V}{V_0}\right)\left(\frac{N_0}{N}\right)\left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}\right].$$

- 統計力学を用いて物理量の平衡値

$E(T,V,N)$ を求める. ①$E(T,V,N)=-\frac{\partial F}{\partial B}(T,V,N)$.

熱力学関数から

$F(T,V,N)$ より. $S(T,V,N)=-\frac{\partial F}{\partial T}(T,V,N)$.

② $\therefore E(T,V,N)=F(T,V,N)+S(T,V,N)T$.

カノニカル分布から求める: $\langle E\rangle=\sum_\lambda P_\lambda E_\lambda=\frac{1}{Z}\sum_\lambda E_\lambda e^{-\beta E_\lambda}$

期待値 $=-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z(\beta,V,N)$

$\langle E\rangle=E(B,V,N)+o(V)$

$\sim E(B,V,N)$ (平衡値)