ほうっておけない統計力学

統計力学が最強の学問である？
～ボルツマンの憂鬱から～

発表者紹介

花里 太郎

慶應義塾大学理工学部
物理学科３年

Q１：なぜいま、統計力学？

- 少し統計力学を復習したくなったから。
- 熱(力)学について熱く語った。次は統計力学？
  (統計力学いつやるの？→今でしょ)
- 統計力学は**ラスボス**！
- 統計力学をこう教えてほしかった、という思いもあったから。
  なぜ $S=k_B\log W$ にたどり着いたのか？

Ｑ２：統計力学は最強の学問ですか？

- 統計力学はラスボス・・・！

- 言い過ぎかもしれない。

- どこらへんが最強なのか？

→ほうっておけるのか？
　ちょっと見ていきましょう！

全体の流れ

①　統計力学はどこから？
　マクスウェルの速度分布
　ボルツマン方程式・ボルツマンの憂鬱

②　統計力学の基礎思考
　統計力学の基礎原理
　統計集団

③　統計力学の役割
　ぼくらのさいきょうの統計力学

全体の流れ

①　統計力学はどこから？

マクスウェルの速度分布

ボルツマン方程式・ボルツマンの憂鬱

②　統計力学の基礎思考

統計力学の基礎原理

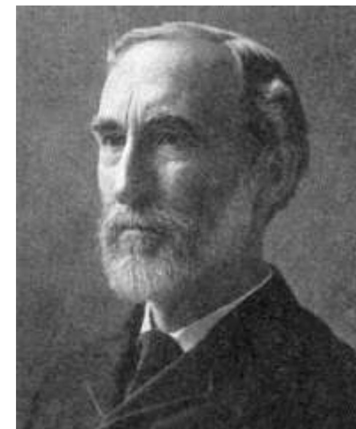
統計集団

③　統計力学の役割

ぼくらのさいきょうの統計力学

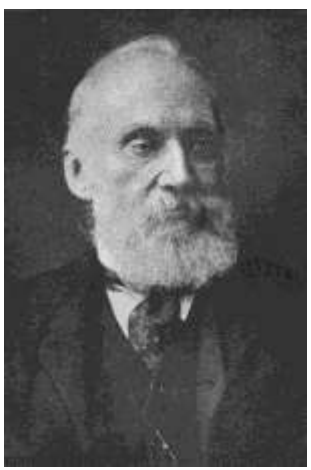
統計力学・前夜　~熱力学の発達~

- 熱力学基本法則の成立
  ～19世紀は熱力学成功の時代



数物セミナーHP
から行ける!!

詳しくは
「灼熱の熱学史」を
見よ

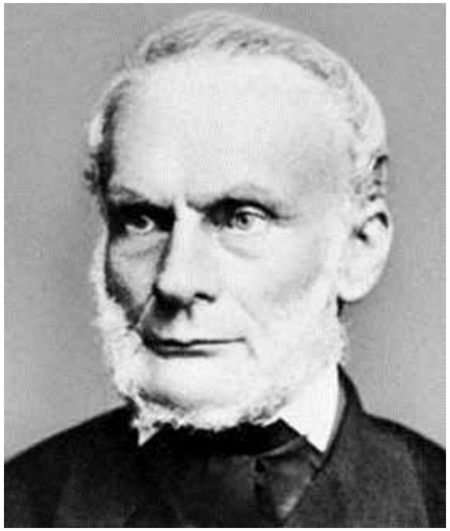


最近は数物HPが充実

統計力学・夜明け ~気体分子をかんがえるよ~

- クラウジウス

(独:1822~1888)

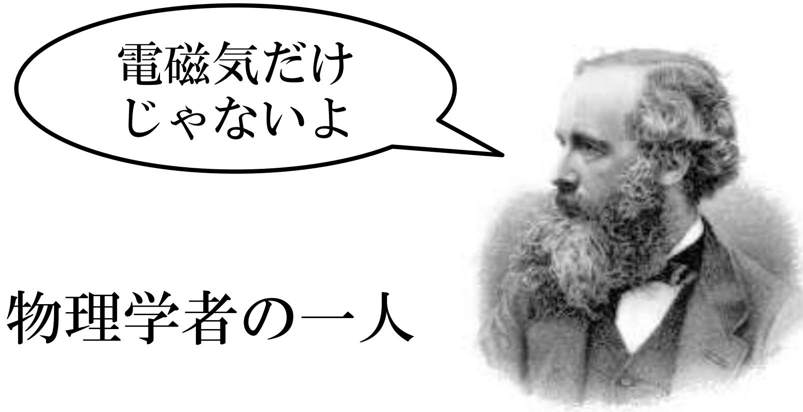


様々な熱力学上の発見を行う。

「熱力学」⇔「分子運動論」

→平均自由行程の概念

- マクスウェル
James Clerk Maxwell
(英:1831~1879)



電磁気学の定式化、19世紀最大の物理学者の一人
1860：気体分子運動論の提出
「マクスウェル分布」の導出
　－物理に確率分布をもちこんだ～統計力学の始まり～

- ロシュミット
Johann Josef Loschmidt
(墺:1821~1895)
1856 ~ 1866：分子の大きさの推定、アボガドロ数推定

ドイツでは、アボガドロ数じゃなくて、ロシュミット数？
ロシュミット数：NL = 2.6869 × 10^{19} 個/cm^3

ボルツマンの挑戦

- ボルツマン
Ludwig Eduard Boltzmann
(墺:1844~1906)

目的・問題意識

→熱力学第二法則を**力学的**に証明したい

- 力学の手法を用いて、熱力学におけるエントロピーのような量を構成できないか？
(あわよくば、平衡状態で極大値を取るような・・・)
- 希薄な古典気体について、一般の速度分布はどうなるだろうか？→ボルツマン方程式

ボルツマン方程式の導出

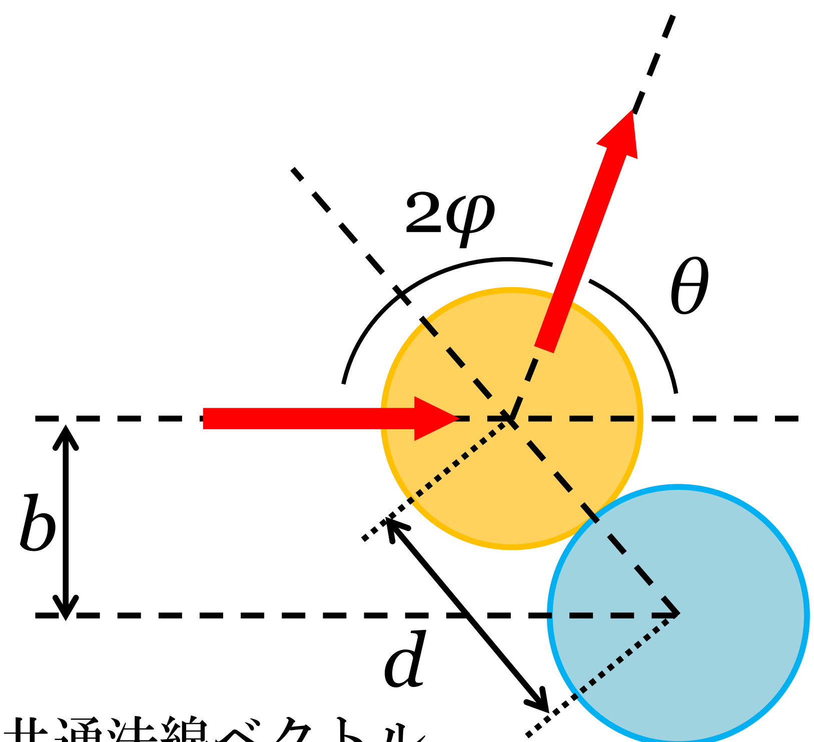
- ハードコア分子のぶつかり合いを考える
  (剛体級の2体散乱)

粒子それぞれの、衝突前の速度を $\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v_1}$ とし、
衝突後の速度を $\boldsymbol{v}', \boldsymbol{v_1}'$
とすれば、

$$\boldsymbol{v}' = \boldsymbol{v} + (\boldsymbol{v_r} \cdot \boldsymbol{k})\boldsymbol{k}$$

$$\boldsymbol{v}_1' = \boldsymbol{v_1} - (\boldsymbol{v_r} \cdot \boldsymbol{k})\boldsymbol{k}$$

が成り立つ。



$\boldsymbol{v_r}$は相対速度ベクトル, $\boldsymbol{k}$は共通法線ベクトル

- 仮定：希薄気体の分子衝突では、２体の衝突は無相関かつ独立に生じる

速度$\boldsymbol{v}$での分子の速度分布の関数を$f(\boldsymbol{v})$ として考える。

単位時間あたりに、速度が$(v, v + dv)$と$(v_1, v_1 + dv_1)$との間にある分子同士の衝突で、$(\theta, \theta + d\theta)$に散乱される確率は

$$\boxed{f(\boldsymbol{v})d\boldsymbol{v}f(\boldsymbol{v}_1)d\boldsymbol{v}_1 v_r I(v_r, \theta) 2\pi \sin\theta \, d\theta}$$

で与えられる。

→これを用いて衝突前後での速度分布を考えていく

※ $2\pi b \cdot db = I(v_r, \theta) 2\pi \sin\theta \, d\theta$ →微分散乱断面積

衝突後の散乱確率はもちろん、

$$f(\boldsymbol{v}')d\boldsymbol{v}'f(\boldsymbol{v}_1{}')d\boldsymbol{v}_1{}'v_r{}'I(v_r{}',\theta)2\pi\sin\theta\,d\theta \quad \cdot\cdot\cdot \bigstar$$

となる。

- 希薄気体の２体衝突を考えているので、エネルギー保存則から、相対速度は衝突前後で不変。

$$v_r' = v_r$$

- 位相体積の保存より

$$d\boldsymbol{v}'\,d\boldsymbol{v}_1' = d\boldsymbol{v}\,d\boldsymbol{v}_1$$

以上より、★式は

$$f(\boldsymbol{v}')d\boldsymbol{v}f(\boldsymbol{v}_1{}')d\boldsymbol{v}_1v_rI(v_r,\theta)2\pi\sin\theta\,d\theta$$

と変形することができる。

- 以上より、衝突の前後の散乱確率から分布関数の変化率は

$$\left[\frac{\partial f}{\partial t}\right]_c = 2\pi \int dv \int_0^{2\pi} d\theta\, v_r I(v_r, \theta) 2\pi \sin\theta \left(f' f_1{}' - f f_1\right)$$

となる。

- 一方で、分布関数の時間変化は一般に、

$$\frac{d}{dt} f(r, v, t) = \frac{\partial f}{\partial t} + \dot{\boldsymbol{r}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{r}} + \dot{\boldsymbol{v}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{v}}$$

$$= \frac{\partial f}{\partial t} + \boldsymbol{v} \cdot \nabla f + \frac{\boldsymbol{F}_{ex}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{v}}$$

と書ける。

- 以上の議論より、分布関数fの時間発展は、

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \boldsymbol{v} \cdot \nabla f + \frac{\boldsymbol{F}_{ex}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{v}}$$
$$= 2\pi \int dv \int_0^{2\pi} d\theta \, v_r I(v_r, \theta) 2\pi \sin\theta \, (f' f_1{}' - f f_1)$$

である。　　　・・・ボルツマン方程式!!

ボルツマン方程式の結果

- ボルツマンはH関数を以下のように導入した。

$$H = \iint d\boldsymbol{v} d\boldsymbol{r}\, f \log f$$

その上で、

断熱系において、H関数は単調非増加関数であり、$dH/dt = 0$ となるのは平行分布、すなわちマクスウェル分布のときのみである。

ことを示した。　　(ボルツマンのH定理)

２つのパラドックス①　～ボルツマンの憂鬱～

- ロシュミットのパラドックス(1876)

「力学的に可逆であれば考えているプロセスの逆プロセスが存在するはず。速度を一挙に反転させれば、運動方程式において時間反転をしたことになり、そのあとでエントロピーは減ることも可能。

　このように、**力学は常に平衡状態に向かうように時間発展をしているわけではない。」**

弟子よ、甘いぞ

送信者：ぼるつまん(boltzmann-utsuda@ウィーン大学)
Re：ロシュミット

「あなたが指摘したのは、とてもありそうにない初期条件が存在することを指摘したのみであり、初期条件のもっともらしさが重要です。」

- この反論を通して、ボルツマンは1877年に**時間発展を切り離した分布関数**を論じ、

$$S = k_B \log W$$

を実質的に導いた。

２つのパラドックス②　～ボルツマンの憂鬱～

- ツェルメロのパラドックス(1896)

「**ポアンカレの再帰定理**から、力学系は有限時間で初期状態に回帰する。したがって、H関数がある時間領域で減少しても、**いずれ増加してもとに戻るはず**である。したがって、力学系においてH定理は必ずしも成り立っていない。」

公理的に反論してみた!?

送信者：ぼるつまん(boltzmann-totemoutsuda@ウィーン大学)

Re：ツェルメロ

「わたしたちが興味のある物理系では、再帰時間が宇宙年齢よりはるかに長いのです。したがってあなたの論理は意味をなさないのです。」

（もしあったとしてもまず現れないから気にならない）

- この反論を通して、ボルツマンは

□**エルゴード仮説**

「アンサンブル平均と長時間平均が等しい」

を導入した。

ボルツマン、命を絶つ

- その後も、ボルツマンの定理/原子論に対する反論に、丁寧に回答を続けた。

- 「そもそも目に見えないような原子なんてない。エネルギーしかない。」という反論のなされ方になり、原子論 vs エネルギー論 の争いになってゆく。

エネルギー論者の方々：エルンスト・マッハ、
ヴィルヘルム・オストヴァルト、
アンリ・ポアンカレ, etc・・・

- 1906年、保養地で家族と静養中に自殺

全体の流れ

①　統計力学はどこから？

マクスウェルの速度分布

ボルツマン方程式・ボルツマンの憂鬱

②　統計力学の基礎思考

統計力学の基礎原理

統計集団

③　統計力学の役割

ぼくらのさいきょうの統計力学

できあがった統計力学はどんなもの？

- 統計力学の基本的な考え方を紹介し、それによってどのように統計力学が構成されるかを**簡単に**考えていく。

→詳細が気になったら、ぜひ自分で学んでください！

等重率の原理　～とにかく平衡～

- 以下のようなことを、経験的にわかる原理として採用する。

「ある孤立系が、熱平衡状態にあるとき、系のエネルギーが与えられた範囲の値をとるような微視的状態は、**すべて等しい実現確率**を持っている。」

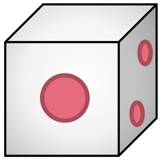
この原理を、**等重率の原理**とよび、この事実がミクロカノニカル分布の考え方の根幹！

等重率の原理は基礎づけられる？

- エルゴード仮説を採用することによって、それが適用できるような古典系については、等重率の原理は基礎づけられている。

- 量子力学にしたがう系については、等重率の原理はまだ基礎づけられていない。

状態の数え上げから確率へ(1)



(例)　立方体サイコロを考える。

中学生の時のように確率を求めようとすれば・・・

サイコロの目の出方は、全部で６通り。

「どの目が出るような事象も、同様に確からしい」

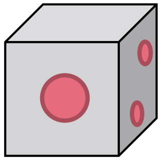
と考えれば、たとえば１が出る確率は、

$$P_1 = \frac{(1\text{が出る事象数})}{(\text{ありうる全部の事象数})} = \frac{1}{6}$$

と考えられた。

ではこの確率の考え方を、孤立熱平衡系に適用すると・・・

状態の数え上げから確率へ(2)



(例)　**孤立した熱平衡系**を考える。

さきのサイコロの例を参考に確率を求めようとすれば・・・

エネルギーE_iをとる微視的状態は、全部でW通り。

[どの微視的状態も、すべて等しい実現確率を持つ]

と考えれば、ある一つの状態が実現される確率は、

$$P_i = \frac{(E_i\text{をとる一つの微視的状態})}{(E_i\text{をとるすべての微視的状態})} = \frac{1}{W}$$

であると考えられる。

数え上げ数(状態数)W

今さりげなく導入したWは

W：エネルギーE_iをとる微視的状態の総数

という意味を持つ。

この量Wから、ボルツマンの公式より

$$\boldsymbol{S = k_B \log W}$$

とエントロピーSが導入できる。

エントロピーがわかれば

- 熱力学におけるマクスウェルの関係式から、

$$dE = -pdV + TdS - \mu dN$$

$$\therefore dS = \frac{1}{T}dE + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$$

となっている。したがって、

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{VN} = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{EN} = \frac{p}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{EV} = -\frac{\mu}{T}$$

と、熱力学量を、ミクロ状態の数え上げ数から求めることができる！

数え上げの重みを変える!?

- 今の話は、孤立熱平衡状態であったので、等重率の原理より、すべてが等確率だと考えてきた。
  →実際は、どのような環境・状況にあるかによって変わってくる。

処方→足し合わせで重みづけを変えてやる。

- 孤立熱平衡状態を扱った今の例(分布)は、

「**ミクロカノニカル分布**」と呼ばれ、基本となる。

(=小正準集団：要は、Wで数えた状態の集合体=統計集団を考えている。)

さまざまな統計集団

- カノニカル集団(正準集団)

熱浴に接した系

ある状態は、エネルギーE_iを持つのであれば$e^{-\beta E_i}$をかけたような確率をとる。

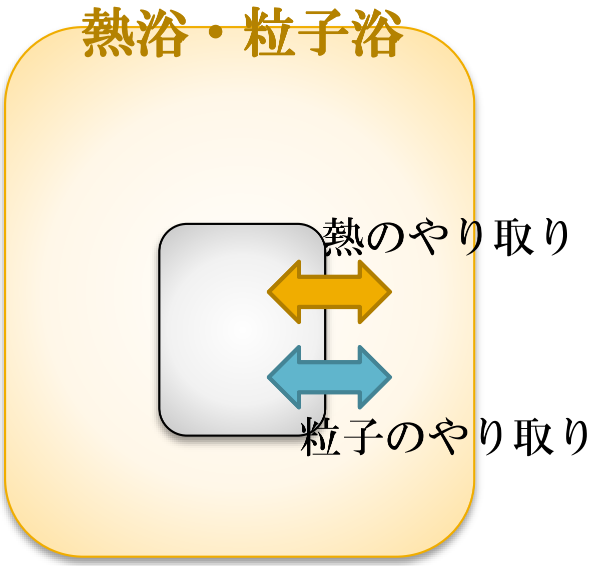
$$p_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i} \quad , \quad Z = \sum_i 1 \cdot e^{-\beta E_i}$$

- グランドカノニカル集団(大正準集団)

熱浴、粒子浴に接した系

ある状態は、エネルギーE_i,粒子数N_iを持つのであれば、$e^{-\beta(E_i-\mu N_i)}$をかけたような確率をとる。

$$p_i = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta(E_i-\mu N_i)} \quad , \quad \Xi = \sum_i 1 \cdot e^{-\beta(E_i-\mu N_i)}$$



確率・規格化定数・熱力学関数

	確率	数え上げ	熱力学への接続
ミクロカノニカル	$\frac{1}{W}$	$W = \sum_i 1$	$-TS = -k_B T \log W$
カノニカル	$\frac{1}{Z} e^{-\beta E_i}$	$Z = \sum_{\mathrm{i}} 1 \cdot e^{-\beta E_i}$	$F = -k_B T \log Z$
グランドカノニカル	$\frac{1}{\Xi} e^{-\beta(E_i - \mu N)}$	$\Xi = \sum_i 1 \cdot e^{-\beta(E_i - \mu N)}$	$\Omega = -k_B T \log \Xi$

二準位系のお話

- 統計力学の実用の始まりは、二準位系から。
- なんか単位がとれるかも？？？？？？？？？？

全体の流れ

①　統計力学はどこから？
マクスウェルの速度分布
ボルツマン方程式・ボルツマンの憂鬱

②　統計力学の基礎思考
統計力学の基礎原理
統計集団

③　統計力学の役割
ぼくらのさいきょうの統計力学

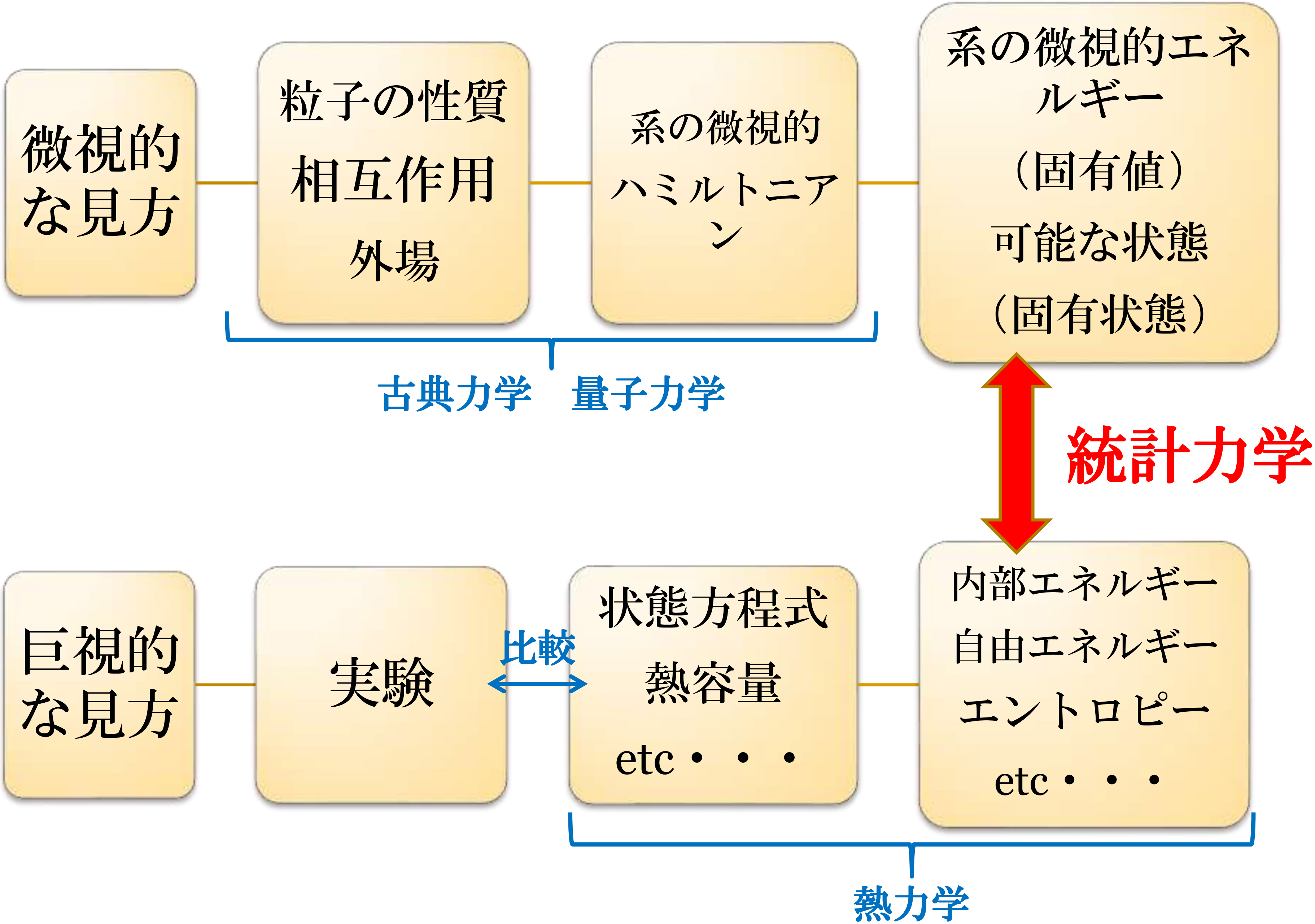
古典・量子力学と熱力学

- 古典力学、量子力学の強み

→様々なパラメータを詳しく調べ、微視的な構造(相互作用や外場による作用)を扱うことができる。

- 熱力学

→微視的な構造に依存しない一般議論の展開が行える。実験結果として得られる測定量の扱い方がわかる。


微視的な見方
粒子の性質
相互作用
外場
系の微視的ハミルトニアン
系の微視的エネルギー
（固有値）
可能な状態
（固有状態）
古典力学　量子力学
統計力学
巨視的な見方
実験
比較
状態方程式
熱容量
etc・・・
内部エネルギー
自由エネルギー
エントロピー
etc・・・
熱力学

おわりに
再Q２：統計力学は最強の学問ですか？

- ミクロ理論とマクロ理論をつなぐ、はたまた実験と理論をつなぐものとして、統計力学は欠かせない。

- 学習した内容(量子、古典、熱力学)が現実世界を説明する楽しさを感じることができる。

- ほうっておけません！

参考文献一覧

- 「SGCライブラリ５４　非平衡統計力学」
  早川尚男　サイエンス社　2007
- 「熱学入門　マクロからミクロへ」
  藤原邦男　兵頭俊夫　東京大学出版　1995
- 「統計力学を学ぶ人のために」
  芦田正巳　オーム社　2006
- 「カオスから見た時間の矢」
  田崎秀一　講談社　2000