

## 講義アンケート SM2022-7 (2022年11月29日) コメントと回答

F=E-TS について、熱力学では E を U と表記して習いましたが、同じものですか？別のものなので文字を変えていますか？

あ、説明不足でした。H の期待値を E という記号を使っています。熱力学の内部エネルギーは U を使うことが多いのですが、E が内部エネルギーと一致するかどうかは、どういう H を考えているかに依存するので、とりあえず、E と書いて、熱力学関係式を書いて、E が内部エネルギーと一致する、ということを見ると論旨になっています。今後の講義で、H の期待値が内部エネルギーと一致「しない」例がでてきます。このあたりは、教科書等でも誤っていることも多いように見えますので、説明をする予定です。

アンサンブルの等価性は自明なものではないのでしょうか？カノニカル分布の導出にミクロカノニカル分布を使っていたので、二つの分布から求められる結果が一致するのは明らかのように感じました。

はい。「圧力がどちらの分布でも等しくなるのは、成り立つべき性質」であり、無矛盾ということを示したという理解でもよいと思います。こうした整合性の高さが明示的に分かる、という点が統計力学の形式が優れた点になっています。(アンサンブルの等価性は急遽つけたし的に話してしまったため、バランスが悪かったかもしれません。また後でもでてきます。)

熱浴に接した系（等温環境）の確率分布はカノニカル分布で与えられると理解しました。

はい。それでいいです。

ある熱力学的な環境に対してある統計力学的な確率分布が対応するのだと理解するのは誤解でしょうか？

誤解ではないです。その理解で正しいです。

ミクロカノニカル分布に対応する系は……と考えるのは間違いですか？

ミクロカノニカル分布は、(運動方程式が成り立つ) 孤立した系の平衡状態 (長時間平均の値) を与える分布として導入されたので、(物理的には) ミクロカノニカル分布に対応する系は、孤立系だと考えてよいです。(ただし、孤立系に対してもカノニカル分布を考えるのは自由です。それはそういう設定をした、という風に理解されます。実際に、物理的にそのような状況をつくることができます。そういう補足をいれるとややこしく感じるかもしれませんが。)

まだカノニカル分布とマイクロカノニカル分布の、守備範囲というか、どういう系や物理量に関連してるのかが自分の中で整理できていません。熱浴に接した系でのマクロな物理量はカノニカル分布で平均を取ればいいんでしょうか？既にそのことは講義で示したんですけど？ご教授願いたく存じます。

カノニカル分布の一回目のときに、孤立した全体系のうち、小さな部分系を着目系にして、その他の系が着目系よりずっと大きくしましたが、「その他の系」が熱浴に相当しています。熱力学において、熱浴というのは、対象系よりずっと大きい環境で、エネルギーの出入りがあっても、温度が変化しない系として位置付けられましたが、それを統計力学的に扱いました。

規格化因子  $\Sigma$  は名前はついてますか？

状態密度と呼ばれることもあるのですが、この言葉の意味は量子系の統計力学を考えないと分からないので、適切な名前ではないような気がします。(が、分配関数という名前も適切ではないので、気にする必要はないのかもしれませんが)

以前習ったはずの内容になってしまうのですが、 $\Sigma$  や  $\Omega$  を必ず  $N!$  で割ってから使うのは何故ですか？自分のノートに「漸近形を使うときは  $N!$  で割る必要あり」とメモしてあるのですが理解できていません。

熱力学極限における相空間の漸近形が  $\Omega(E, V, N)/N! = \exp(N \phi(E/N, V/N) + o(N))$  となることからです。(希薄気体でしか計算していませんが、(短距離相互作用する) 粒子系の場合には、実際にそうなることを示せます。) ただ、これで間違いではないのですが、複数の種類の粒子がある場合や弾性体の場合など  $N!$  のつき方が変わって、この理解のままだと、場当たりの的になってしまいます。そこで、一般的に(熱力学極限の考察ではなくて) この因子を理解する説明は1月にできればいいな、と思っています。

質問が思いつくたびに送らせてもらっているのですが一人で複数回アンケートを送ることが今までもあったのですが大丈夫ですか？まずかつたらすみません。

問題ありません。

鞍点法という名前は初めて聞きました。他に物理のどこで登場しますか？

積分が関わる場所では、よく登場します。例えば、量子力学を経路積分表示すると、積分を評価する問題になるので、鞍点法を使う場面があります。物理ではないですが、 $\log N!$  の漸近展開で  $N \log N - N$  を主要項として、系統的に展開することができます。 $N!$  を積分表示 ( $\Gamma$  関数) して、 $\int dx \exp(N I(x))$  という評価に持ち込む。

講義ノート4 ページ目、 $E^*$ の定義、左辺は  $\beta$  ではなく  $T$  の逆数ではないですか、、、？

ああ、やらかしてしまいました。 $T$  の逆数です。(普段の研究では、ボルツマン定数  $k_B$  で計算することが常なので、油断するとついでてしまいます。)

逆温度って名前と違って単に温度の逆数ではないんだなーと思います。

そうですね。ボルツマン定数だけ違いますね。

エントロピーのときもそうでしたが、今回も式変形をしていくと  $E-TS$  が浮いてきて、 $F$  と定義するのが自然に思えるのがいいなーと思いました、天下り感が無いという意味です。

ありがとうございます。できるだけ「天下り」を少なくする論旨での説明を考えています。(ただし、唯一ではなくて、色々ありますが)

熱力学関係式がすらすら使いこなせるようになりたい。何を何で微分したら何が出てくるのか頭がごちゃごちゃです。熱力学復習したいです。

内部エネルギー  $U$  に対して、 $dU = TdS - PdV$  とあとは熱力学関数の定義を理解すればよいかと思います。

全体の流れをもう一回説明してほしいです。等重率の原理スタートでマイクロカノニカル分布経由のルートと、熱浴と接した系でカノニカル分布経由のルートがあって、(自明とはいえない) 量が2つのルートで一致することが示されたらしい、という気持ちです。きちんと復習すれば分かるかもしれませんが、それから熱浴と接触した系の物理量についてはカノニカル分布で平均を取るようだ、と感じていますが、等重率の原理に従ってマイクロカノニカル分布で平均をとってもいいんでしょうか？分布を適用する条件がどうもよく分かっていません。

カノニカル分布 = 熱浴に接触した系に対する分布

マイクロカノニカル分布 = 孤立系に対する分布

が基本で、系+熱浴をひとつの孤立系とみなして、そこでのマイクロカノニカル分布から熱浴に接した系のカノニカル分布を導いたのが前回です。

熱力学を忘れてしまったのですが、ヘルムホルツの自由エネルギーと等温環境はどういう関係でしたでしょうか。等温環境で重要な量が  $F$  だったような記憶はあるのですが。

等温環境 (かつ体積指定の系) でもっとも有効な熱力学関数が  $F(T,V,N)$  です。なぜなら、 $(T,V,N)$  を引数にもつ完全な熱力学関数 (= その関数の情報から全ての熱力学量がでてくる) だからです。

今回の感動ポイントは、熱浴と接触した系についてマイクロな話から出発して進んでいくと、熱力学で等温環境において重要な量であるヘルムホルツの自由エネルギーが無理なく出てきたところかと思いました。F=E-TS という、(o(N)がくっついていたりしますが) 熱力学と同じ式が得られたところがすごく、それ以降の微分したら  $dF=\dots$  の式が得られたのは当然な感じがしました(Fが熱力学と同じなのだから微分しても熱力学と同じ式が出るのは当然)が、このような理解でいいんでしょうか？

その理解でいいです。それ以降の式は熱力学でもやったことを統計力学の設定で示しただけです。

希薄気体のとき粒子間相互作用が無視できる話に関して、「統計平均を取るときにその寄与が小さいと言うこと」と仰っていました。詳しく説明してほしいです。統計平均を取るといのは確率分布で期待値を取る話ですか？

統計平均をとる、というのは、確率分布で期待値をとる、の意味で使いました。希薄気体でも粒子が近づいたときに相互作用は無視できないのですが、粒子がちかづく確率が小さいために、相互作用力の期待値が小さくなる、ということです。

カノニカル分布とマイクロカノニカル分布の違いがイマイチ分かりません。

式が違うのはよいでしょうか？ どのような系に適用するのが分からない、ということでしょうか。基本的には、孤立系に対してはマイクロカノニカル、熱浴に接触した系に対してはカノニカルです

コイン投げレポート、がんばったのでコメントください……

ああ、すいません。忘れていました。返却しました。

分配関数は何の「分配」に関わっているんですか？

エネルギーを  $\exp(-\beta H)$  の重みで (マイクロ状態に) 配分したときの総数という意味かな・・・？

アインシュタインはどこでも出てきて本当バケモノだなあとと思いました。

全く・・・。アインシュタインレクチャーズ@駒場 という本があるので、みてもらうと面白いかも。

熱容量がエネルギーのゆらぎ強度だなんて統計力学がないと想像もできないなあとと思いました。

「あつたまりやすさ」として素朴に定義された量に対して、全く違った描像を与えるのは面白いですよ。同じ量でも、視点をかえる (マイクロからみる) ことで、そういうことが可能になったのです。

前回のアンケート、次元を持った量の大きい小さいについて自分の理解をまとめます。

・大小比較は同じ次元でなくてはならない。なぜならたとえば長さの次元を持った量(5cm)と無次元量(3.8)など比較のしようがないから。

・単独の量について大小を考えること、たとえば1 cm は大きいですか小さいですか、というのは意味をなさない。今考えている物理のスケールと比べるべき。

その上で、「(厳密にいうと、V を無限にとる、という言葉は常につかっているのですが、それは、原子の大きさを単位にとって、というのが陰的に省略されています。)」ということの意味を教えてください。

自分の理解では「V を無限に取る、というと V 単独で大小を考えているかのように聞こえてしまうけれど、本当は原子の大きさ(長さの3乗の次元)と比べていますよ。」ということかと思いました。

はい。それでよいと思います。

それから物理で「無限」というのはどうもわからなくて、現実には体積が無限大の箱など無いわけですよね。これは今考えているスケールに比べて V が十分大きいとき(近似的に?)無限とみなして、数式として記述するときには  $\lim$  などの(現実世界ではあり得ない)数学的な概念を持ちだしている、それで実験結果と合うから OK ということでいいんでしょうか?

例えば、アボガドロ数は無限ではなくて、有限なので、無限ではないではないか、という(よくある)質問とも関係するかと思います。統計力学の場合、例えば、カノニカル分布を、密度、温度を固定して、粒子数  $N$  を大きくしていくとき、圧力の期待値が  $N$  とともに一定値に近づいていくことが分かります。圧力の値の精度(例えば、2桁とか)を指定して、その精度の範囲で値の評価をすることになります。極限值が正確に議論できる場合、その評価値を先取りしている、という感じでしょうか。

先生としては、アンケートでたくさん質問が届くのは嬉しいものなのですか?

はい。嬉しいです。

熱力学の枠組みの中で、状態方程式の形は導出されるものでしたでしょうか?たくさん実験してみたら成り立ってる式です、と導入されるものでしたでしょうか?

熱力学では、基本、状態方程式は物質の個性として測定されるものです。ただし、例えば、熱容量、断熱曲線、断熱自由膨張の実験データから、状態方程式を導いたりできます。

熱力学の講義でもそうでしたが、先生の講義では、「なぜ?」となる天下りの出発点ではなく、違和感の無い設定から重要な量が自然に出てくる感じがとても好きです。

ありがとうございます。励みになります。

「物理量」という言葉は定義がありますか？

形式的な定義は知りませんが、僕は、「実験や自然現象で測定されうるもの」を物理量だとしています。

漸近する値と極限值は同じものですか？

例えば、圧力などについては同じになりますが、実際の議論としては、「 $N$ が有限で大きくしたときに近づいていく値を精度の範囲で推定している」というのがやっていることなので、 $N$ 有限での言葉使いが多いです。例えば、分布の形の熱力学極限での漸近的な形を議論しましたが、分布の極限を考えているわけではないです。(数理物理として、熱力学極限での分布の極限の定式化はありますが・・・)

レポートの解答か返却が欲しいです

ああ、忘れていました。アップします。

熱力学極限をとる操作が正しいかどうかを確かめるために、異なる操作により得られた結果が正しいかどうかをチェックするのが重要であるのかもしれないと思いました。

その通りです。それらの相互関係は理論のチェックの意味で大事だけでなく、1月に議論しますが、あるパラドックスにも関わってきます。

復習していて、オーダーをどのように与えているかがわからないものがいくつかありました

講義の後で具体的に教えてもらえると、説明できるものも多いかもしれません。

書いたこと全部に対して回答が返ってくる、しかも丁寧に、というのがとても嬉しいです。

ありがとうございます。質問をもらうのは嬉しいです。

バネの温度依存性が1次関数になる感動ポイントは、熱力学的考察により関数形が絞れて、しかもシンプルな関数だということですか？

そうですね。ある実験データから別の実験データを予言できる、ということですね。

大変だとは思いますが、いつも回答してくださってありがとうございます。モチベーションが上がります。

ありがとうございます。質問をもらうのは、基本、嬉しいことです。

熱力学と統計力学で佐々先生の講義を受けさせていただいていますが、どちらもとても独創的で、熱力学や統計力学というより佐々力学だと感じることがあります。佐々先生の熱力学の教科書は私的にはとても分かりやすかったのですが、統計力学も同様に教科書を出すつもりはありませんか。

ありがとうございます。独創性を意識しているわけではないのですが、僕が気持ちのいい論旨が他の教科書にはなかった、ということはあるかと思います。統計力学も教科書を書きたいのですが・・・。

先生の統計力学の本の執筆や、熱力学入門の改訂楽しみにしています。

ありがとうございます。そういつてもらえると、動機が高まります。

熱と仕事の等価性、等価回路など、「等価」という言葉はよく使われますがどういう意味なのでしょう？同じ、のような意味なのだと思いますが。

熱と仕事の等価性というときの「等価」は、どちらもエネルギー移動として、同じ次元をもったものとみなせる、という意味の等価です。(同一である、ということではありません。実際に、熱力学第2法則で熱と仕事の差異が議論されるわけですし。)一般に、科学の専門用語というより、使われる文脈毎に理解すべきかもしれません。アンサンブルの等価性の等価も同様で、それぞれの分布によって得られる熱力学関係式が同じものをあらわしている、ということですね。例えば、ミクロカノニカル分布でのエネルギーのゆらぎはゼロなので、そういう量は、ミクロカノニカルとカノニカルでは違います。)

先生の統計力学 A の講義は来年がラストイヤーとの事ですが、熱力学の講義も同様に来年がラストイヤーですか？先生の研究室も無くなるんですか？京大の教授ではなくなるんですか？

熱力学は最後までやらしてもらおうと思っています。35年間ほぼ連続という普通ないことでしょうし。統計力学Aは10年を超えたので、時期的に交代かな、ということです。定年に向けて、(狭い意味の)研究室も縮小していきます。今年度(3月で)59歳で、定年は65歳です。

あまりアンケートが多く来ると先生が大変かなあと心配したりもします(杞憂?)。

今回は多いですね。でも、基本、質問やコメントをもらうのは嬉しいです。

統計力学が熱力学だと分からないことを予言できると学問としての地位が高まるとのことでしたが、熱力学に分かって統計力学に分からないことにはどういったものがあるのでしょうか。

熱力学第2法則など動力学が関わる問題は、平衡統計力学だけからは分かりません。また、流体の時間発展法則は、熱力学にもとづいて大変綺麗な形で議論されますが、そういう展開も平衡統計力学ではカバーできません。いずれの場合も、ミクロなダイナミクスとマクロなダイナミクスの関係を議論する非平衡統計力学によって、ある程度の議論はできます。が、平衡統計力学に比べると、未熟なことが多いです。（僕の研究テーマでもあります。）

アンケートへの回答「テンソル解析のように反変・共変の規則があるわけではなく、意味論的に区別がつけばいいだけです。」の「意味論的」とはどういう意味ですか。

しまった。ジャーゴンですね。文法で規定されているのではなく、状況（あるいは、使っている人の慣習）によってその記号の意味が了解されていけばよい、ということでした。

徐々に統計力学の言葉で熱力学の概念を定義できるようになってきた印象を受けた。また、ここ最近、統計力学の計算は他の講義（物理学）と比べてもダイナミックな印象を受けた。

統計力学は、熱力学の言葉・概念を別の立場で作っているともいえますね。「ダイナミック」ですか・・・。計算は、基本的に積分するだけで、「ダイナミック」というのはどういうことかな、と考えてしまいました。