統計力学 (加藤) レポート (No.2) で出てきた質問とその答

Q1. なぜ、わざわざ温度のかわりに、dS/dE を使うのでしょうか。

A1. 温度のかわりに dS/dE を使うわけではありません。熱力学ででてくる温度 T と同じ振る舞いをするように、統計力学のほうで温度 T を「つくってあげる」という感じです。勝手に温度を定義してしまうと、われわれの経験からくる温度の性質と一致しないのです。では熱力学での温度とまったく同じ振る舞いをする量をどうやれば定義できるかだろうかと探してみると、ちょうど dS/dE という量だった、というわけです。

Q2. 授業自体は、たいへんわかりやすかったんですが、テストとは別ですか？

A2. テストでは、基本的問題にプラスして、応用問題もつけくわえるつもりでいます。授業さえちゃんと理解していれば、試験は通過できるようにしますが、よい成績を残そうと思うのなら、それなりに自分で勉強してください。

Q3. エントロピーとは、具体的には何ですか？

A3. この質問の仕方だと、何を答えればよいか、ちょっとわかりません。$S = k_{\mathrm{B}} \log W$ で表されるように、状態の数を反映している量、というのがもっともわかりやすい見方だと思うのですが、それについてはどのように考えていますか？あなたはどのように考え、そしてどの辺でわからなくなっているのかを、もうちょっと教えてもらえれば、いいアドバイスができると思います。

Q4. $E = (n + 1/2)\hbar\omega_0$ の式が出たところで、なぜ 1/2 を落としてもよいのかが、わかりませんでした。

A4. 力学で学ぶことですが、エネルギーには必ず定数分の不定性が存在します。これは、エネルギーの基準をどこにとるか、という不定性です。例えば、電荷 Q と q に働くクーロン力によるの位置エネルギーは、

$$U(r) = \frac{kQq}{r}$$

と書きますが、これは $r = \infty$ で位置エネルギーが 0 となるようにした場

合です。しかし、別にこうする必要はありません。例えば、

$$U(r) = kQq\left(\frac{1}{r} - \frac{1}{a}\right)$$

と定数 $-kQq/a$ をくっつけても構いません．この場合は $r = a$ をエネルギーの原点にしています。こうしても、ぜんぜん力学には影響がないのです。というのも、運動方程式には、dU/dx などのように微分ではいってきているので、定数分のずれはきえてなくなってしまうからです。

さて、授業であつかっていたばねの模型では、はじめエネルギーを

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2$$

と表していました。これより得られるエネルギーの表式は $E = \hbar\omega_0(n + 1/2)$ となります。しかし、始めのエネルギーの原点をずらして、

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2 - \frac{1}{2}\hbar\omega_0$$

としてやってもいいはずで、このときの結果は、$E = \hbar\omega_0 n$ と簡単になります。こちらのほうが計算が楽です。

しかし、もし気持ち悪いと思うなら 1/2 を省略しなくても（エネルギーの基準をとりなおさなくても）、計算はそんなにしんどくはなりません。N 粒子系の全エネルギー E_N を計算してみると、

$$E_N = \frac{N\hbar\omega_0}{e^{\hbar\omega_0/k_{\mathrm{B}}T} - 1} + \frac{1}{2}N\hbar\omega_0$$

となり、最後によけいなおまけの定数項がつくことだけが、変わります。

Q5. 自然はより状態数の多いほうへいくというのがよくわからない。前の分子が左の部屋か右の部屋か、は確率だったので、その状態をとる確率がもっとも多いというのは納得できたが、状態数は単にとれる可能性の量にしかすぎないのだから、そうなるとは限らないのでは？それともエントロピーは必ず増大するから、上記のことが正しいと言えるのでしょうか。

A5. 正直言って、私もそのあたりがもやもやとしていて、はっきり答えることができません。多くの教科書では、古典力学における「リューヴィルの定理」から「エルゴート性」へと進む道が書いてありますが、これも完全な答えになっているかどうか、私は疑問に思っています。というのも、本当は古典力学ではなくて、「多粒子の量子力学」をちゃんと解かなければいけないと考えるからです。そのような試みは、今のところちゃんと行われていない（たぶん難しい）と思います。もし、あなたが理論に興味をもっているのでしたら、この問いをちゃんと研究してみてください.

でも一応暫定的な答えをしておきましょう。私が「箱の中の粒子を右左にわける」という例を、あなたは納得した、と言いましたが、本当に考察してみると、話はそう簡単でないことに気付きます。実は、初期条件のとりかたによって、「ある瞬間にすべての粒子が右にいる」がおこることもあるのです。例えば、すべての粒子を右におき、すべての粒子の速度を左向きにして同じ速度としておき、粒子が互いにぶつからないような配置にしておきます。すると、時間がたったとき、「すべての粒子が右」または「左」が半々の頻度で起こります。このような配置はみるからに例外的と言えますが、見た目にも例外的でない例もつくれます。まず始めにすべての粒子を右に集めておき、速度はてんでばらばらに与えます。しばらくたったときの、配置と速度をみて、その配置と同じでかつ逆向きの速度をもつように初期条件をつけてやります。そうすると、しばらくするとすべての粒子は右にもどってきてしまいますね。このようにして考えると、結局はすべて初期条件の問題になってきます。「実験しているうちにすべてが右にくる」というような初期条件は圧倒的にすくないことが予想されますが、それをしっかりと考えるのはなんとも難しい。

そこで、かわりに次のようなことをやります。ある適当な時間間隔で粒子の様子をスナップ写真でとっていきます。このとき、いろんな配置・速度をもつ状態が記録されていきますが、これを多数回続けてえられた記録の組は、ほぼ「でたらめに粒子の状態を選んできたもの」と一致するだろうと予想します（エルゴート性といいます)。ただし「でたらめに選ぶ」というときには、ちゃんとすべての状態をあらいあげ、しかもそれらが同様に確からしいことを根拠づける必要があります。（そのためにリューヴィルの定理をつかう。）ここまでちゃんとやって、はじめて「粒子が右に n 個、左に $N-n$ 個いる確率」が議論できるのです。そうですよね？

以上のことは、一般化が可能で、このようにしてようやく「状態数に比例して、その状態が実現される確率が決まる」がいえるわけです。遠い道のりなのです。授業でこれをやると、間違いなく脱落者がでるので、避けたのでした（ちなみに私も脱落者の一人)。多くの教科書にもっとくわしく書いてあるので、見てみるといいでしょう。

Q6. スペースシャトルの件ですが、仮にたくさん打ち上げることにしたら、成功の確率は 0.999999 になるのでしょうか。また全体は個々の積み重ねであるのに、個では役にたたない確率がたくさんになると、役に立つというのがなんか納得できません。

A6. 事実上、スペースシャトルが成功する確率なんて、考えてはいけないと思っています。（原子力事故が起こる確率も同様。）というのも、スペースシャトルを仮に１０００回打ち上げるとしても、それには長い年月

がかかるだろうし、技術も進歩（退歩？）するでしょうから。むしろ「事故はおこるもの」として、つねに安全に気をつけていたほうが、ずっと建設的です。

確率というものは、もともとは「ある現象がおこる見込み」であって、ある程度人間の思い込みがはいってきてしまうものです。この人間の思い込みを「確率モデル」といいます。これはあくまで思い込みなので、あとで修正する必要があり、そのためには、同じ条件のもとで、多数回の試行をおこなう必要があります。「大数の法則」から、このときのある現象の実現頻度が、その現象のおこる確率と一致するはずなので、これでチェックするのです。だから、「一回あたりの現象の頻度」というのは正しいのですが、「その裏付けには、多数の試行が必要」というのも事実なのです。

Q7. 今回の話では、２つの固体を接触させたときの話でしたが、もっと一般的に多数の固体を接触させたときも今日の話は成り立つのですか？それから dS/dE が温度の役割を果たすのはなんとなくわかったのですが、dS/dE を温度の逆数で定義したのは、そうするとうまくいくからですか？

A7. 多数の固体を接触させる場合も、まったく同様にエントロピーを最大にするようなエネルギーの分配方法を考えると、授業での結論を一般化したものがでてきます。簡単にできるので、考えてみてください。dS/dE を温度の「逆数」で定義する理由は、今日の授業で明らかになる予定です。