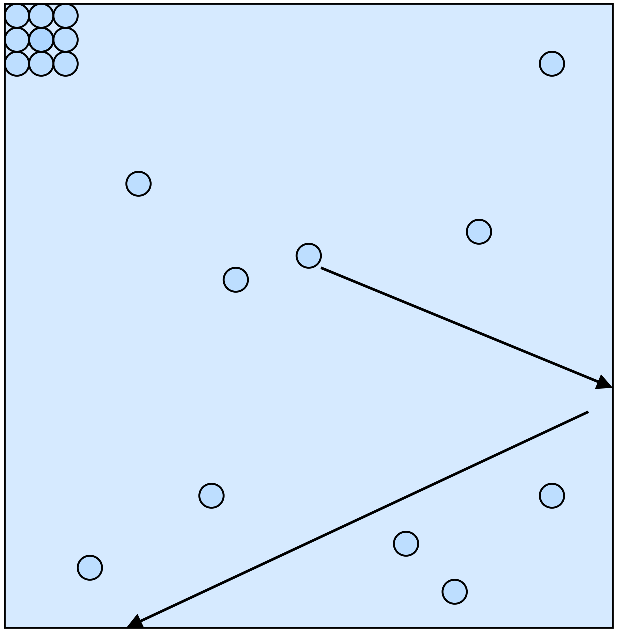
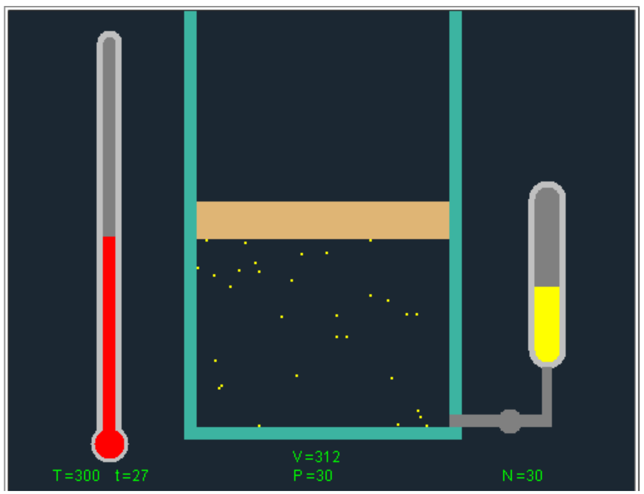
自然に起きる非可逆変化

- 個々の粒子の運動は逆転可能
  - 摩擦がないとき
  - 運動方程式が $t \to -t$ で不変
- 進行の逆転が不自然な変化
  - 熱、拡散、…
- 自然現象の非可逆性
  - 非常にたくさんの粒子からなる系の特徴



非可逆性を説明するアイデア（1）

- マクロな状態の理解
  - 体積、圧力、温度、…



- **ミクロな状態**
  - マクロ状態を構成する粒子（原子・分子）
  - 各粒子の状態：位置、速度、内部自由度
  - それぞれの粒子の状態をすべて指定すればミクロ状態が定まる
- **異なるミクロ状態が同じマクロ状態を与える**
  - 1つのマクロ状態を実現するミクロ状態の数：W
  - マクロ状態に含まれる**Wが多いほど、そのマクロ状態が目にとまりやすい。**

非可逆性を説明するアイデア(2)

- **ミクロ状態の変化**
  - 原因
    - 粒子間の相互作用
    - 環境からのランダムなエネルギー流入・出
  - 結果：**等重率の原理**
    - 十分に時間が経過すると、どのミクロ状態も同じ確率で現れる

- **等重率の原理**により
  - マクロ状態 j を実現するミクロ状態が Wj 個
    ↓
  - 状態 j が現れる確率は Wj に比例
  - Wが最大ではないマクロ状態は、時間の経過とともに最大確率をもつマクロ状態移行する
  - いったん最大確率の状態ができれば、そのまわりに揺らぐことはあっても、大きくずれることはない

等重率の原理(例)

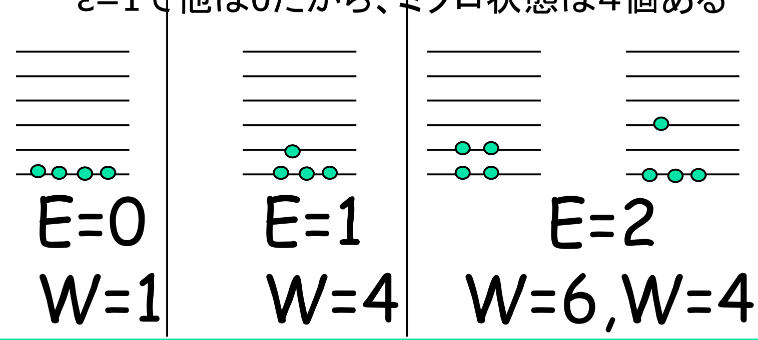
例

- 部屋を左右に分け，N個の粒子を分布させる
- 「左にいるか，右にいるか」だけに注目する
- 粒子は互いに区別できる
- １個の粒子が左(右)にいる確率＝1/2
- どのミクロ状態も，確率＝$(1/2)^N$

全エネルギーE＝２の状態では
粒子のエネルギーの取り方(分布という)
として左のほうが実現しやすい。

例

- k番目の粒子のエネルギーが ε_k
  - ε_k の値が(単位省略)0, 1, 2, 3, 4, ...
- 全粒子数　N = 4
- 全エネルギー E =$\varepsilon_1+\varepsilon_2+\varepsilon_3+\varepsilon_4$
- どのミクロ状態も同じ確率で実現
- E=0を実現するミクロ状態は$\varepsilon_1=\varepsilon_2=\varepsilon_3=\varepsilon_4=0$の1個だけ
- E=1は、4個の粒子のうちどれか1つだけがε=1で他は0だから、ミクロ状態は4個ある

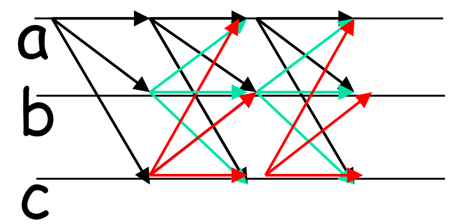


等重率の原理(正当性を示す例)

- 単位時間内にミクロ状態が i から f に遷移する確率： p_{if}
  - 条件
    - $p_{if} = p_{fi}$ （ミクロには可逆）
    - $\Sigma_f\, p_{if} = 1$ （確率）
  - 例

数値例：a → b の遷移確率＝1/3

	a	b	c
a	1/2	1/3	1/6
b	1/3	5/12	1/4
c	1/6	1/4	7/12



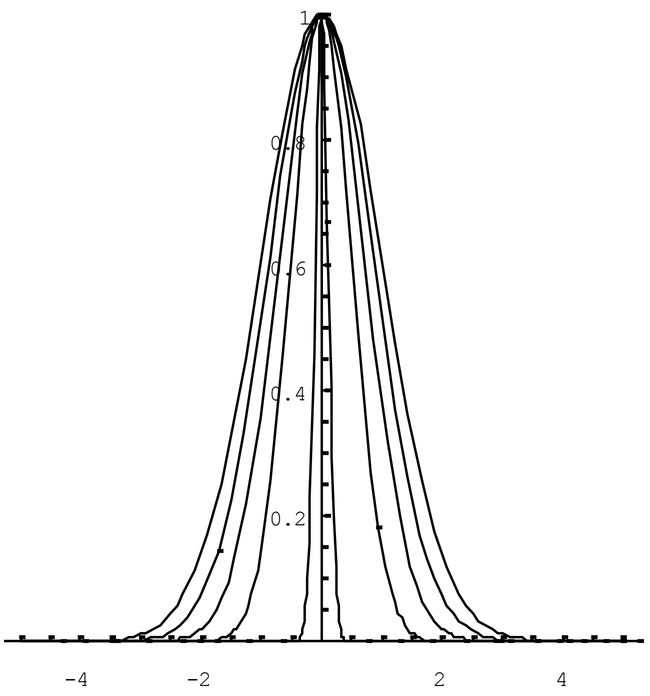
$$1/2,\ 1/2\times1/2+1/3\times1/3+1/6\times1/6=0.39,$$
$$1/3,\ 1/2\times1/3+1/3\times5/12+1/6\times1/4=0.35$$
$$1/6,\ 1/2\times1/6+1/3\times1/4+1/6\times7/12=0.26$$

$$A=\begin{bmatrix}\frac{1}{2} & \frac{1}{3} & \frac{1}{6}\\ \frac{1}{3} & \frac{5}{12} & \frac{1}{4}\\ \frac{1}{6} & \frac{1}{4} & \frac{7}{12}\end{bmatrix}$$

$$A^6=\begin{pmatrix}0.334587 & 0.333791 & 0.331621\\ 0.333791 & 0.333502 & 0.332706\\ 0.331621 & 0.332706 & 0.335672\end{pmatrix}$$

最大確率のまわりの揺らぎ（1）

- 粒子数が大きくなると相対的な揺らぎは小さくなる
- 現実に現れるマクロ状態は「最大確率のものだけ」と言ってもよい
- 「熱平衡状態」が実現



最大確率のまわりの揺らぎ（2）
例：N粒子が部屋の左右に分かれる

- 区別できるN個の粒子が左右の部屋に
  （N/2+n）と(N/2-n)に分かれて入るマクロ状態を考える
- このマクロ状態を実現するミクロ状態の例は
  粒子１は左、粒子2は左、粒子3は右,....
- このマクロ状態を実現するミクロ状態は何通りか？
  このマクロ状態に含まれるミクロ状態の数Wの計算（２項定理）

$$W = \frac{N!}{(\frac{N}{2}-n)!(\frac{N}{2}+n)!} \equiv {}_N C_{\frac{N}{2}-n}, \quad \text{ただし}N! = 1\times 2\times 3\times\cdots\times N\text{など}$$

- 等重率の原理から、１つのミクロ状態が実現する確率はどれも同じで$(1/2)^N$
- このマクロ状態が実現する確率$P(n)$は、各ミクロ状態が独立に起きるとして

$$P(n) = \left(\tfrac{1}{2}\right)^N \times W = \left(\tfrac{1}{2}\right)^N \times {}_N C_{\frac{N}{2}-n}$$

最大確率のまわりの揺らぎ(3)
近似計算:スターリングの公式

- $P(n)={}_NC_{(N/2-n)}$を簡単な関数で表わす
- Nが非常に大きいとする

スターリングの公式

$$\ln N! \approx N \ln N - N$$

$$\ln N! = \ln 1 + \ln 2 + \cdots + \ln N$$

$$\approx \int_1^N \ln x\, dx = (x \ln x - x)_1^N$$

$$\ln N! = n \ln n - n + \frac{1}{2}\ln(2\pi n) + \cdots$$

最大確率のまわりの揺らぎ(4)
二項分布から正規分布へ

$$W = \frac{N!}{(N/2-n)!\,(N/2+n)!}$$

ちょうど半分に分かれた状態N/2
からnだけ揺らいだ分布の状態数

状態数の対数をとりスターリングの公式で近似計算する

$$\ln W \simeq (N\ln N - N) - \left[\left(\frac{N}{2}-n\right)\ln\left(\frac{N}{2}-n\right) - \left(\frac{N}{2}-n\right)\right] - \left[\left(\frac{N}{2}+n\right)\ln\left(\frac{N}{2}+n\right) - \left(\frac{N}{2}+n\right)\right]$$

$$= N\ln N - \left(\frac{N}{2}-n\right)\ln\left(\frac{N}{2}-n\right) - \left(\frac{N}{2}+n\right)\ln\left(\frac{N}{2}+n\right)$$

$$\simeq N\ln N - \left(\frac{N}{2}-n\right)\left[\ln\frac{N}{2} - \frac{n}{N/2} - \frac{1}{2}\left(\frac{n}{N/2}\right)^2\right] - \left(\frac{N}{2}+n\right)\left[\ln\frac{N}{2} + \frac{n}{N/2} - \frac{1}{2}\left(\frac{n}{N/2}\right)^2\right]$$

$$\simeq N\ln N - N\ln\frac{N}{2} - \frac{2n^2}{N}$$

$$= N\ln 2 - \frac{2n^2}{N}$$

$$\ln\left(\frac{N}{2}-n\right)$$
$$= \ln\left[\left(\frac{N}{2}\right)\left(1-\frac{n}{\frac{N}{2}}\right)\right]$$
$$= \ln\frac{N}{2} + \ln\left(1-\frac{n}{\frac{N}{2}}\right)$$
$$\approx \ln\frac{N}{2} - \frac{n}{\frac{N}{2}} - \frac{1}{2}\left(\frac{n}{\frac{N}{2}}\right)^2$$

$$x \ll 1$$
$$\to \ln(1+x) \simeq x - \frac{x^2}{2}$$

$$\ln W \simeq \ln(2^N) - \frac{2n^2}{N} \;\to\; W \simeq 2^N e^{-\frac{2n^2}{N}}$$

最大確率のまわりの揺らぎ(5)
揺らぎの幅

- Nが大きいのでほとんどn=0(すなわち左右半々)しか実現しない
  - 熱平衡状態の非常に高い確率で実現する
- 揺らぎの程度を見積もる
  - ピークの1/e² になる幅 $\frac{2n^2}{N}=1 \rightarrow n \sim \sqrt{N}$
  - 揺らぎの相対的な大きさ $N=10^{24} \Rightarrow \frac{\sqrt{N}}{N}=\frac{1}{\sqrt{N}} \approx 10^{-12}$
  - しかし, 熱平衡状態は揺らぎをともない、ミクロ状態が変化している
    - 平衡状態はダイナミックな世界！

左右の粒子数の差$=2n$