

1 2. 統計力学における不可逆性の発現

多自由度系 ($f \gg 1$) のミクロな記述とマクロな記述を比較して、それらの特徴及び違いをまとめると、以下のようになる。

- ・ミクロな記述 … 位相空間 + 正準方程式で構成
⇒ 時間反転に関して対称 ※注1
- ・マクロな記述 … 熱力学変数 + 熱力学第0～3法則で構成
⇒ 時間反転に関して非対称

※注1

$(\{q_\mu(t)\}, \{p_\mu(t)\})$ を正準方程式

$$\dot{q}_\mu(t) = \frac{\partial H}{\partial p_\mu(t)}, \quad \dot{p}_\mu(t) = -\frac{\partial H}{\partial q_\mu(t)} \quad \text{①}$$

の解とする。また、これを時間反転した軌道を次式で定義する。

$$(\{\tilde{q}_\mu(t)\}, \{\tilde{p}_\mu(t)\}) \equiv (\{q_\mu(-t)\}, \{-p_\mu(-t)\})$$

$\tilde{q}_\mu(t)$ について

$$\dot{\tilde{q}}_\mu(t) = \frac{d}{dt}[q_\mu(-t)] = \dot{q}_\mu(-t) \times (-1) = -\frac{\partial H}{\partial p_\mu(-t)} = \frac{\partial H}{\partial \tilde{p}_\mu(t)},$$

$$\text{※ } \dot{\tilde{q}}_\mu(t) = \frac{\partial H}{\partial \tilde{p}_\mu(t)} \quad \text{②}$$

$\tilde{p}_\mu(t)$ について

$$\dot{\tilde{p}}_\mu(t) = \frac{d}{dt}[-p_\mu(-t)] = -\dot{p}_\mu(-t) \times (-1) = -\frac{\partial H}{\partial q_\mu(-t)} = -\frac{\partial H}{\partial \tilde{q}_\mu(t)},$$

$$\text{※ } \dot{\tilde{p}}_\mu(t) = -\frac{\partial H}{\partial \tilde{q}_\mu(t)} \quad \text{③}$$

①、②、③を見比べると、正準方程式は時間反転 ($t \rightarrow -t$) しても不変である事が分かる。 ◆

以降の議論で必要となる Stirling の公式について、ここで説明しておく。

[Stirling の公式]

$N \gg 1$ のとき、以下の近似式が成り立つ。

$$N! \cong N^N e^{-N} \text{ , あるいは}$$

$$\ln N! \cong N \ln N - N$$

(証明)

$$\begin{aligned} \ln N! &= \ln(1 \cdot 2 \cdots N) \\ &= \ln 1 + \ln 2 + \cdots + \ln N \\ &\cong \int_0^N (\ln x) dx = [x \ln x - x]_0^N = N \ln N - N - [0 \cdot \ln 0] \text{ ,} \end{aligned}$$

上式右辺の第 3 項は、ロピタルの定理を適用して

$$\begin{aligned} \lim_{x \rightarrow 0} x \ln x &= \lim_{x \rightarrow 0} \frac{\ln x}{x^{-1}} = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{(\ln x)'}{(x^{-1})'} = \lim_{x \rightarrow 0} (-x) \\ &= 0 \text{ ,} \end{aligned}$$

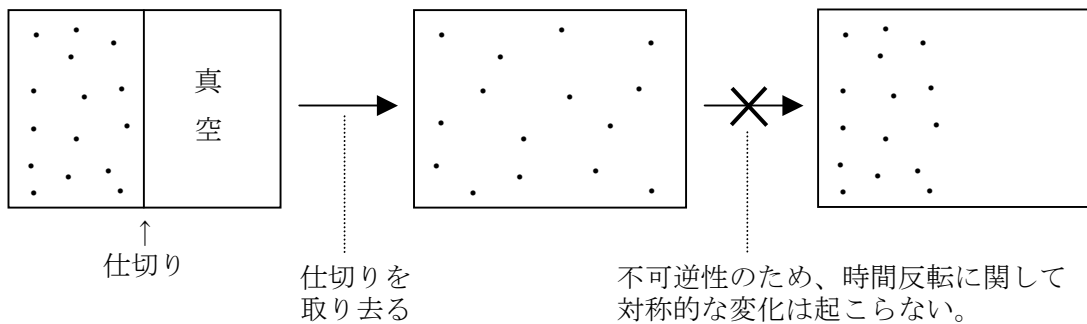
よって $N \gg 1$ のとき

$$\ln N! \cong N \ln N - N$$

となる。 ◆

熱力学第 2 法則で表現される不可逆性の原因は、多自由度系のもつ統計性として解釈できる。以下に例をあげて説明する。

(例) N 個の相互作用のない気体分子が入った容器を考える。



また、以下の確率論的解釈を導入する。

$$\left(\begin{array}{l} \text{各分子は独立に、確率} 1/2 \text{ で容器の左か右の} \\ \text{どちらかにいるものとする。} \end{array} \right)$$

このとき左に k 個、右に $N - k$ 個の分子を見出す確率 $P(k)$ は、次式で表される。

$$P(k) = {}_N C_k \left(\frac{1}{2}\right)^k \left(\frac{1}{2}\right)^{N-k} = {}_N C_k \left(\frac{1}{2}\right)^N$$

全分子が左側にある確率 $P(N)$ は

$$P(N) = {}_N C_N \left(\frac{1}{2}\right)^N = \left(\frac{1}{2}\right)^N ,$$

分子が左右に半々ずつ存在する確率 $P(N/2)$ は

$$\begin{aligned} P(N/2) &= {}_N C_{N/2} \left(\frac{1}{2}\right)^N \\ &= \frac{N!}{(N/2)!(N/2)!} \left(\frac{1}{2}\right)^N \quad \leftarrow N \gg 1 \text{ として Stirling の公式を適用} \\ &\cong \frac{N^N e^{-N}}{[(N/2)^{N/2} e^{-N/2}]^2} \left(\frac{1}{2}\right)^N = 1 , \end{aligned}$$

よって $N \gg 1$ でほぼ確実に、左右同数の分子が見出される。 ◆

H が t に陽に依存しない場合、位相軌道は等エネルギー面上に存在する。この等エネルギー面と熱平衡状態との関連について、次の原理を要請する。

[等重率の原理]

熱平衡状態では、等エネルギー面上のすべての微視的状态が等確率で実現する。

なお等重率の原理が成立するような系は、エルゴード的であると言う。エルゴード的な系の平衡状態を記述するには、次に示すいずれかの立場をとることが考えられる。

- 1つの位相軌道に沿って時間平均をとる。
- 等エネルギー面上に一様分布する代表点の集団（代表点の集合からなる微小体積要素）についての集団平均をとる。

理論体系を構築しやすいのは後者の方である。それゆえ以降の節でも後者の立場をとって議論を展開する。