ポイント (11/11 分)

- 内容：教科書 P80~P112。

内容は、(i) 平衡状態の説明、(ii) ミクロカノニカルアンサンブルと (ii) カノニカルアンサンブル。

(i) 平衡状態

マクロ系は経験的に平衡状態へ緩和する。$\Rightarrow$ 平衡状態の普遍性。

	ミクロ	マクロ
1. 状態の数 (U:fix)	多数	唯一
2. 時間の向き	無	有

表 1: ミクロとマクロの性質。

1. 仮定：マクロに見た平衡状態の性質は、「マクロに見てエネルギーが U であるミクロな状態」のうちほとんど全てが共通にもっている性質である。
2. 性質：平衡状態への緩和とは、「マクロに見てエネルギーが U であるミクロな状態」の中で、非典型的な状態から出発したものが、典型的な状態に移り変わってゆくことの現れである。典型的な状態から非典型的な状態に移ることはない。

参考文献：arXiv:1003.5425(http://xxx.yukawa.kyoto-u.ac.jp/abs/1003.5424)

(ii) ミクロカノニカルアンサンブル

平衡状態 $\Leftarrow$ マクロな性質だけを記述するために、確率を用いてモデル化。

- 等重率の原理：「マクロに見てエネルギーが U である状態」の全てが等しい確率で出現するとしてみる方針

ミクロカノニカル分布：与えられたマクロ変数 U に対して、ミクロ状態 $|i\rangle$ の出現確率は、

$$p_i^{\mathrm{MC}}(U) = \begin{cases} \frac{1}{W(U,\delta)}, & (U - V\delta < E_i \leq U) \\ 0, & (\text{それ以外}) \end{cases}$$

で与えられる。$\mathcal{H}(U,\delta) = \{|j\rangle; U - V\delta < E_i \leq U\}$ の状態は、ミクロには異なるがマクロには区別がつかない（そのように δ をとっている)。
[**注**] ミクロカノニカルでは、$p_i^{\mathrm{MC}}(U, V, N)$ の変数は全て示量的である。V, N はミクロなハミルトニアンのもつ系の固有のサイズであるが、U は等重率の原理を用いることによって現れるマクロなエネルギーである。

(iii) カノニカルアンサンブル

「(全系)=(注目する系)+(熱浴)」という状況を考える。ハミルトニアンは、$\hat{H}_{\rm tot} = \hat{H}_{\rm sys} + \hat{H}_{\rm R} + \hat{H}_{\rm mix} \simeq \hat{H}_{\rm sys} + \hat{H}_{\rm R}$ のように混成 $\hat{H}_{\rm mix}$ が小さいとする。

$$
\begin{aligned}
\hat{H}_{\rm tot}|i,k\rangle &= E^{\rm tot}_{i,k}|i,k\rangle, \\
|i,k\rangle &= |i\rangle_{\rm sys}|k\rangle_{\rm R}, \\
E^{\rm tot}_{i,k} &= E_i + B_k.
\end{aligned}
$$

- 注目する系 (sys)：$\{E_i\}_{i=1}^n, N_{\rm sys}$。
- 熱浴 (R)：$\{B_k\}_k, N_{\rm R}$。また、$\beta(u,\rho) = (\partial/\partial u)\sigma(u,\rho)$ は熱浴を注目する系より十分大きくとれば、熱浴の自由度 $u_{\rm R} = U_{\rm R}/V_{\rm R}, \rho_{\rm R} = N_{\rm R}/V_{\rm R}$ だけでかけるようになる。

カノニカル分布：与えられた $\beta = 1/kT$ に対して、注目する系がミクロな状態 $|i\rangle$ をとる確率は、

$$
\begin{aligned}
p_i^{\rm can}(\beta) &= \frac{e^{-\beta E_i}}{Z(\beta)}, \\
Z(\beta) &= \sum_i e^{-\beta E_i}
\end{aligned}
$$

で与えられる。
[**注**] カノニカル分布では、$p_i^{\rm can}(\beta; V, N)$ の変数に関して、$\beta = 1/kT$ は示強的、V, N は示量的である。V, N はミクロなハミルトニアンのもつ系の固有のサイズであるが、β は熱浴によって決定され、注目する系にとっては given な量である。
[**注**] 熱浴は $p_i^{\rm can}$ の導出に有用な概念であるが、カノニカル分布を適用する際に、実際に系が熱浴に浸っている必要はない。必要なことは、その系が定まった「温度」という示強変数をもっていることである。