

©2022 YHAL, YITP, Kyoto University
京都大学基礎物理学研究所 湯川記念館史料室

YHAL N44

講義 1-1

統計力学

1935

湯川 (1)

TRADE **HANABISHI** MARK
(REGISTERED)

HANABISHI BRAND
FILE

No. 77

c032-050

Reference No. Name Subject Date when Commenced Date when Finished Ref. No. of Previous File Ref. No. of Succeeding File

湯川記念館

No.	Page
	第一、古典統計力学。
	一、リウヴィーユの定理
	二、エルゴード仮説
	三、マックスウェルの分布法則。
	四、均等分配定理
	五、分子衝突の一般法則
	六、H定理
	七、エントロピーの統計的意味。
	八、変動現象
	第二、量子統計力学。
	一、密度マトリックス
	二、量子統計力学の可逆性。
	三、カノニカル系
	四、同値な体系の集團。
	(i) 一般系。
	(ii) 量子系。
	(iii) 固体系。
	五、同様な粒子の運動曲線の可逆性、 水素分子、 流。
	六、ボースの統計、 輻射平衡。
	七、フェルミの統計、 原子ガス。
	八、分子衝突と統計的平衡。
	九、第一、二、フーリエの方法。

mechanical systems consistent with the laws
of.

これら二つの dynamical system の間に成り立つ
dynamical systems 中の 1 つの system に対し 1 つの 力学系
の law の theory として Liouville's theorem を用いて
述べ、これら二つの statistical hypothesis
の間の関係の 1 つの aspect を述べる。

Vorlesungen über

Boltzmann, Gastheorie, I, II,

Gibbs, Elementary Principles in Statistical
Mechanics.

Jeans, Dynamical Theory of Gases

Rowler, Statistical Mechanics

Solman,

Schaefer, Einführung in die theoretische
Physik II,

P. u. T. Ehrenfest, Begriffliche Grundlagen der statistischen
Auffassung in der Mechanik. Enzykl. math. Wiss.

Jordan, Statistische Mechanik auf
Quantentheoretischer Grundlage.

Brillouin, Les Statistiques Quantiques
I, II,

(Q.S. 第 2 巻)

Handbuch der Physik, IV, Fünfte,

Müller-Pouillet, Lehrbuch der Physik

3-安

DEPARTMENT OF PHYSICS
 OSAKA IMPERIAL UNIVERSITY.

DATE

No. /

Liouville's Theorem

$$\rho(p_1, p_2, \dots, q_N, t) dv$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{\partial}{\partial p_i} (\rho \dot{p}_i) + \frac{\partial}{\partial q_i} (\rho \dot{q}_i) \right\} = 0$$

Hamiltonian eq の

$$\frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} + \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} = - \frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_i} + \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} = 0$$

従って

$$\frac{D\rho}{Dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^N (\dot{p}_i \frac{\partial \rho}{\partial p_i} + \dot{q}_i \frac{\partial \rho}{\partial q_i}) = 0 \quad \text{Liouville's Theorem}$$

故 = rep. point, 密度, 運動の作る先々の "容" = 一定である。

これは次のように書き表すことができる。

多数, representative points, ensemble が作成する一つの region
 の体積は, どのように移動しても変化しない。

或は隣接する representative point, distribution が uniform ならば, ρ が
 常に, 隣接する点の密度は 1-同じ ρ が uniform である。

◎ ρ が uniform distribution, stationary である。

ρ が任意, trajectory = 沿って ρ constant となることを示す。

ρ が energy H の函数ならば, energy は constant of motion, 函数である。

Chapter 2. General Principles. Classical Statistical Mechanics

2

§1. Liouville's Theorem

任意の conservative system の Hamilton の canonical form の equation of motion は

$$\dot{p}_i = - \frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad \dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad (I, 1)$$

$i = 1, 2, \dots, N$

この系は

1. N : degree of freedom

q_i : generalised coord.

p_i : gen. momenta.

システム エネルギー

H は Hamilton であり system の energy

と p, q の関数として表される。

この系の初期条件 initial condition.

($t=0$ の p_i, q_i の値) によって p_i, q_i の time の関数として決まる。

すなわち $(p_1, p_2, \dots, p_N, q_1, q_2, \dots, q_N)$ の $2N$ dimensional space

の一点を P とし、

この space を phase space (相空間) P

(Phasenraum) とし、この P の点を

system の representative point

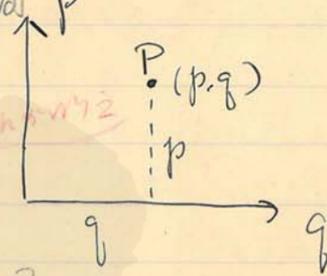
(Phasenpunkt) とし、

この system の representative

point の time の関数として phase phase?

と t の関数として P の system の motion

は phase space の trajectory として表される。



の軌道。

所
 $\dot{H} = 0$

所
 $H = E : \text{const}$

の故、 $\langle \dot{q} \rangle$ の trajectory は $H = E$ の surface
 上の軌道。は $H = E$ の軌道。

最も簡単な例として Harmonic Oscillator を考える。
 中心からの変位 q の displacement である。

$-kq$ $k > 0$

の force を示す。

$m\ddot{q} = -kq$

Lagrangian $L = \frac{m}{2} \dot{q}^2 - \frac{k}{2} q^2$

ここで $p = m\dot{q}$

Hamiltonian $H = \frac{p^2}{2m} + \frac{k}{2} q^2$

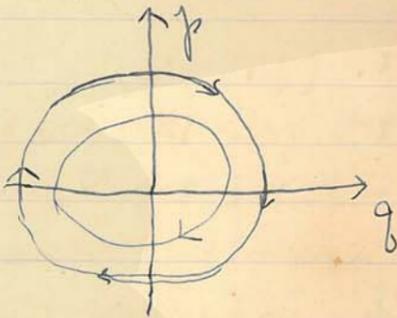
$\dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q} = -kq$

$\dot{q} = \frac{p}{m}$

$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{k}{2} q^2 = \text{const.}$

この場合 (p, q) の phase space \rightarrow plane

$p > 0$ の $q > 0$ の領域 upper
 half plane での rep. point は
 上の半平面 $p > 0$ の領域。
 lower half
 plane $p < 0$ の領域。
 $p = 0$ の q -axis である。



この場合の traj. は $H = \text{const}$ の ellipse である。

($H = \text{const}$ の surface は (p, q) の traj. の ellipse
 の p, q である)

面. $p_i = p_i$ surface element $dS_i = dp_1 \dots dp_n$
 area
 $\in \Omega \rightarrow \tau$, dt 時間 n

大流入 \hookrightarrow , $(\rho \dot{p}_i)_{p_i=p_1} dt \cdot dp_1 \dots dp_n$
 $p_i = p_i + dp_i$ surface element dS_i , $\in \Omega \rightarrow \tau$
 $(\rho \dot{p}_i)_{p_i=p_i+dp_i} dt dp_1 \dots dp_n$

大流出 \leftarrow 面, $2 \rightarrow \rightarrow 2$ 面 $\{1, 2\}$.

$$\frac{\partial}{\partial p_i} (\rho \dot{p}_i) dp_1 dp_2 \dots dp_n dt$$

$$= \frac{\partial}{\partial p_i} (\rho \dot{p}_i) dv dt$$

大流出 \leftarrow 面 $2 \rightarrow 2$ 面.

時間 dt , $\rho \dot{p}_1 \dots \dot{p}_n$ 面 dS_i 面 Ω , $\rightarrow \tau$ 面 Ω

$$\int_{\Omega} \sum_{i=1}^N \frac{\partial}{\partial p_i} (\rho \dot{p}_i) dv dt$$

$$+ \int_{\Omega} \sum_{i=1}^N \frac{\partial}{\partial q_i} (\rho \dot{q}_i) dv dt$$

大流入 \leftarrow 面 $2 \rightarrow 2$ 面, $\rightarrow \tau$

$$\leftarrow - \frac{\partial \rho}{\partial t} dv dt \leftarrow$$

面 Ω 面.

$$\therefore \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial}{\partial p_i} (\rho \dot{p}_i) + \frac{\partial}{\partial q_i} (\rho \dot{q}_i) \right) = 0.$$

$\Omega = + \rightarrow \tau$

$$\leftarrow \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^N (\dot{p}_i \frac{\partial \rho}{\partial p_i} + \dot{q}_i \frac{\partial \rho}{\partial q_i}) + \rho \sum_i \left(\frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} + \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} \right) = 0.$$

この phase space 中の density n の conservation.

この

p_i repr. point の 運動の Hamilton eq. (I, 1) の
 結果から、この系全体の phase space の change.

$$\frac{\partial p_i}{\partial p_i} + \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} = -\frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_i} + \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} = 0.$$

この conservation. 従って.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^N (p_i \frac{\partial \rho}{\partial p_i} + \dot{q}_i \frac{\partial \rho}{\partial q_i}) = 0. \quad (I, 2)$$

この

p_i が phase space の volume 要素の change の rate
 の time rate $\frac{\partial \rho}{\partial t}$ を 導き出す。 repr. point の
 運動の結果、この volume の change の time rate は

$$\frac{D\rho}{Dt}$$

と表す。この

$$= \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^N (p_i \frac{\partial \rho}{\partial p_i} + \dot{q}_i \frac{\partial \rho}{\partial q_i})$$

を (I, 2) と比較すると、上記の式より、

$$\frac{D\rho}{Dt} = 0 \quad (I, 2')$$

この

から、repr. point の change は 運動の結果、この volume
 要素 - として表す。この結果、これは Liouville's
Theorem である。

この + 7.0

この volume の change t の volume 要素 ensemble

? 各々の representative points の集合が形成する region
 の volume は、これらの volume 要素の change である。

time t and $t + dt$

Region of boundary surfaces S at $t + dt$ is, volume is

$$\int_S \sum_i (\lambda_i p_i + \lambda_i q_i) ds dt$$



at $t + dt$ is, λ_i is ds surface element & outward normal & direction cosine. Gauss's theorem,

$$dt \cdot \int_V \sum_i \left(\frac{\partial p_i}{\partial p_i} + \frac{\partial q_i}{\partial q_i} \right) dv = 0,$$

Liouville's theorem, representative point of distribution

is uniform in Ω , representative point of distribution of uniform in Ω , ρ is,

time t , ρ is indep of p, q
 $\frac{\partial \rho}{\partial p_i} = \frac{\partial \rho}{\partial q_i} = 0$ for time t

$$\therefore \frac{D\rho}{Dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0,$$

then the density is ρ in Ω , uniform in Ω .

uniform distribution is stationary
 w.l., stationary distribution is uniform in Ω .

$$\frac{dp}{dH} \quad \frac{\partial H}{\partial H}$$

5

stationary in time, $\dot{H} = 0$

$$\sum_i (p_i \frac{\partial p}{\partial p_i} + q_i \frac{\partial p}{\partial q_i}) = 0 \quad (\text{or } \sum_i (\frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial p}{\partial p_i} + \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial p}{\partial q_i}) = 0)$$

As $\dot{H} = 0$, the energy of trajectory is constant
 the constant is H . The constant is H , the
 energy H of the system is constant. energy is constant.
 constants of motion of the system are H, \dots

(i) Gibbs is

$$\rho = N e^{-\frac{H-E}{kT}}$$

§2. Ergodic Hypothesis

no density is distributed in the ensemble & introduce
 (ii) in the canonical ensemble \dots

(iii) in the Boltzmann, Gibbs, Gauss system \dots

$$\rho = \text{const.} \quad \text{for energy } (E, E+dE)$$

$$\rho = 0 \quad \text{otherwise}$$

no ensemble. microcanonical ensemble
 ergodic hypothesis.

(iii) & Ehrenfest us to introduce the surface
 ensemble in the phase space of energy with a surface
 Σ .

$$\sigma = \frac{\text{const}}{|\text{grad } E|}$$

the surface density is distributed in the Σ & is,

$$\rho_{\Sigma} = \frac{1}{|\text{grad } E|} = \frac{1}{\sqrt{(\frac{\partial E}{\partial p_1})^2 + \dots + (\frac{\partial E}{\partial q_n})^2}}$$

volume $\int dV = \int \frac{dS}{|\text{grad } E|} = \int \rho_{\Sigma} dS$
 volume $\int dV = \int \rho_{\Sigma} dS$
 $\rho_{\Sigma} = \frac{dS}{dE} = \frac{1}{|\text{grad } E|}$
 $\rho_{\Sigma} = \frac{dS}{dE} = \frac{1}{|\text{grad } E|}$
 in limit case.

trajectory ~ 1922 density unit.

stationary distribution である。

§2. Ergodic Hypothesis (Ergodenhypothese)

統計力学 (statistical mechanics) である dynamical

system に対しては、その平均値、それは時間

平均値 (time mean) と ensemble 平均値 (ensemble mean) が一致する。

例として、一つの dynamical system ^{gas 等} に対して initial

condition の下で trajectory を描いてみる。これは

不規則な、経路を描く。その time mean

と ensemble mean と一致する。

これは、一つの dynamical system の virtual

ensemble を示す。そして、その phase space の

distribution は stationary である。これは

system の ensemble の平均値、ensemble mean

である。この ensemble mean は ensemble

平均値 (Scharmittel) は ensemble

ensemble mean の平均値の time mean である

(Zeitmittel des Scharmittels)。

平均値は ensemble mean と一致する。これは、その

time mean system 平均 trajectory 平均 (time)

mean と ensemble mean と一致する。これは

(Scharmittel des Zeitmittels)

である。Zeit (時間) の平均 time mean は

その trajectory 平均 \bar{x} である。Scharmittel

des Zeitmittels は Zeitmittel の平均である。

これは、一つの dynamical system ^{物理的} に対して

を考察する。その条件は ensemble stationary

distribution である。ensemble mean 平均値

である。

15' \rightarrow 22' 頃,

既述の...の条件を満足する ensemble を見つければよい、それは
非常に難しい問題である。

(しかし 特定の) ^{エネルギー} 場合として、ある E から出発した trajectory
は phase space の E の ~~ある~~ ^{ある} energy surface 上の
他の E の場合の trajectory と重なる。(- E と
同じ E への trajectory がある) したがって motion の
相違は phase の差 (ある E を 2 点間の高さ) だけ
である。従って time average は E の trajectory
によるものである。

~~ある~~ time average を求めるための energy surface
上の stationary distribution ρ は
他の E への ensemble における平均値と一致
する。 ~~ある~~ ^{ある} energy surface 上に uniform に
distributed した ensemble における平均値と一致する。
PPS 上での microcanonical canonical
ensemble における平均値と一致する。
(or surface ensemble)

このため system の ~~ある~~ trajectory of energy
surface をおぼわす $\langle \dots \rangle$ がある system を ergodic
system といい、(Ergodisches System)

Boltzmann は 統計力学として 2 次元 system は
ほとんど ergodic system であるといふ。
hypothesis を ~~おぼわす~~ ^{おぼわす} ため、従って、~~ある~~ ^{ある} energy surface の
time mean の microcanonical ensemble における
平均値 $\bar{\dots}$ は $\langle \dots \rangle$ と一致する。

これは Ergodic Hypothesis である。

ergodic hypothesis
 ©2022 YHAL, YITP, Kyoto University
 京都大学基礎物理学研究所 湯川記念館史料室
 energy surface
 system

ἔργον

ὁδός

Maxwell's $\epsilon\epsilon$ Continuity of Path \rightarrow theorem
 in system.

ἔργον : energy ὁδός : path

27*
 この hypothesis は 1870 年 2 月 12 日 以後 である。
 Rosenthal, Planckel 等 の Mengenlehre を 續けて
 ergodic system といふものの 理論 1870 年 2 月 12 日 以後 である。

periodic である。 - 1 本の trajectory の
 220 Ehrenfest の energy surface 上の 1 点 からの
 運動 により 2 点 へ 到達 する こと である。

ergod quasi-ergodic hypothesis (Quasi-ergoden hypothesis)
 と する こと である。

erg. - 1 本の trajectory には ∞ 個 $2N-2$ 個 の 点 があり
 任意 の 点 からの trajectory が 2 点 へ 到達 する (ergodic hypothesis)
 energy surface 上 任意 点 へ 到達 する こと である。
 dense である こと である。 (ergodic hypothesis)
 (erg. bahen である) - 1 本の trajectory が 2 点 へ 到達 する こと である。

erg. の 2 点 へ 到達 する こと である。 hypothesis を 主 として 本 文 へ 示し
 1870 年 12 月 12 日 以後 である。 又 1870 年 2 月 12 日 以後 である。 ergodic hypothesis を 示す
 こと である。 deduce 1870 年 2 月 12 日 以後 である。 Neumann,
 Birkhoff 等 による こと である。 1870 年 2 月 12 日 以後 である。
 1870 年 2 月 12 日 以後 である。 ergodic hypothesis により 2 点 へ 到達 する こと である。

erg. の 2 点 へ 到達 する こと である。 1870 年 2 月 12 日 以後 である。

ergodic hypothesis の 1870 年 2 月 12 日 以後 である。

~~density~~ density
 2) uniform density ρ の系. ρ の系 ρ の系 ρ の系
 ensemble ρ の系 ρ の系 ρ の系.

(この系 ρ の系 ρ の系 ρ の系 quantum statistics ρ の系 ρ の系. (後述))

この系 ρ の系 ρ の系 ρ の系 ρ の系 microcanonical ensemble ρ の系 ρ の系.

この Maxwell-Boltzmann ρ の系 ρ の系 ρ の系 refine ρ の系 ρ の系.

Gibbs ρ の系 ρ の系 ρ の系, average ρ の系 canonical ensemble ρ の系 ρ の系 ρ の系.

statistical mech. ρ の系 ρ の系 ρ の系 develop ρ の系 ρ の系.

この系 ρ の系 ensemble ρ の系 ρ の系 ρ の系 ρ の系 ρ の系.

この系 ρ の系 system (degree of freedom ρ の系 ρ の系) ρ の系 ρ の系.

canonical ensemble ρ の系 ρ の系 microcanonical ensemble ρ の系 ρ の系 ρ の系.

この canonical variables ρ の系 ρ の系 phase space ρ の系 ρ の系 density ρ の系 uniform ρ の系 ρ の系.

density ρ の系 uniform ρ の系 ρ の系, ρ の系 ρ の系 ρ の系 ρ の系 ρ の系.

(i) infinitesimal canonical transformation ρ の系 ρ の系 ρ の系 ρ の系.

$$Q_i = q_i + \frac{\delta K}{\delta p_i} d\lambda \quad P_i = p_i - \frac{\delta K}{\delta q_i} d\lambda$$

この系 ρ の系 ρ の系 ρ の系 ρ の系 ρ の系 ρ の系 ρ の系.

q, p independent ρ の系 infinitesimal quantity ρ の系 ρ の系.

K ρ の系 Hamiltonian ρ の系 system ρ の系 ρ の系 ρ の系 ρ の系 ρ の系.

ρ の系 ρ の系.

$$dp_1 \dots dq_n = dP_1 \dots dQ_n \quad \text{is inv.}$$

V limited
 9

又 ϵ_{max} energy is its const. value ϵ_{max} 故, 各 μ の energy は limited value となる. $\epsilon \rightarrow \epsilon_{max}$ (各 μ の energy は ϵ_{max} 以下) momentum の comp $p_x^{(i)} - p_y^{(i)}$ は limited value (各 μ の momentum は ϵ_{max} 以下). μ -space 中の γ -space 中の finite volume の region での問題となる.

この μ -space を M 個の equal volume ω の region μ_1, μ_2, \dots に分割する. γ -space 中の ω^M の equal volume の small region (cell) を考える.

この μ -space の cell μ_1, μ_2, \dots には m_1, m_2, \dots 個の粒子が分布している. γ -space 中の ω^M の volume V 中の cell μ_1, μ_2, \dots の分布は m_1, m_2, \dots である. $m_1 + m_2 + \dots = M$ である. γ -space 中の ω^M の volume V 中の cell μ_1, μ_2, \dots の分布は m_1, m_2, \dots である. $M!$ 個の分布がある.

$$\frac{M!}{m_1! m_2! \dots}$$

この場合 ω^M の distribution となる. μ -space 中の ω^M の distribution となる γ -space 中の ω^M の distribution となる.

この region 中の ω^M の distribution となる. μ -space 中の ω^M の distribution となる. γ -space 中の ω^M の distribution となる. μ -space 中の ω^M の distribution となる. γ -space 中の ω^M の distribution となる.

MM. = の値は negligible である。故に

$$0 = \delta E = \frac{\partial E}{\partial m_1} \delta m_1 + \frac{\partial E}{\partial m_2} \delta m_2 + \dots$$

この条件が満足されるべきである。

また各分子の間の相互作用が ϵ negligibly small である場合、 μ_1, μ_2, \dots は cell の 平均エネルギー $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots$ と等しい。

$$E = m_1 \epsilon_1 + m_2 \epsilon_2 + \dots$$

したがって、従って、

$$0 = \delta m_1 \epsilon_1 + \delta m_2 \epsilon_2 + \dots \quad (I, 5)$$

が満足されるべきである。

エネルギーの variation

(I, 2), (I, 4), (I, 5) の同時満足を得るためには distribution の条件として (I, 5) の variation を取る

$$\sum_i \delta m_i \{ \log m_i + \lambda + \mu \epsilon_i \} = 0$$

or. $\log m_i = -\lambda - \mu \epsilon_i \quad (i=1, 2, \dots)$

これは λ, μ の indeterminate constant,
 or $m_i = e^{-\lambda - \mu \epsilon_i}$ indeterminate (I, 6)

indeterminate constant λ, μ は E, M の値から定まる。VPS.

$$\sum_i m_i = e^{-\lambda} \cdot \sum_i e^{-\mu \epsilon_i} = M.$$

$$\sum_i m_i \epsilon_i = e^{-\lambda} \cdot \sum_i \epsilon_i e^{-\mu \epsilon_i} = E \quad \therefore \mu > 0.$$

したがって λ, μ の値は定まる。

したがって M は cell の数 N と等しい。故に $-\lambda > 0$.

また $\mu > 0$ である。energy が正である cell 分子の総数 N は N である。or N は total

$\mu < 0$ の場合、energy が負である cell 分子の総数は N である。total energy E は cell 分子の総数 N と等しい。

位置 \$x, y, z\$ の範囲 \$(x, x+dx), \dots, (v_x, v_x+dv_x)\$ の間
 の粒子の数は

$$a e^{-\mu \frac{v^2}{2}} dx dy dz dv_x dv_y dv_z$$

これは Maxwell 分布.

これは ideal gas への Maxwell 分布

の理論的基礎として elementary kinetic theory による $\mu = \frac{1}{kT} m$

と. k : Boltzmann's const = $\frac{R}{N_A} = \frac{0.8313 \times 10^8}{6.06 \cdot 10^{23}} = 1.372 \times 10^{-16}$ erg. grad $^{-1}$

この分布は most probable distribution である.

most probable distribution である.

これは most prob.

m_1, m_2, \dots の distribution m_i, m_i', \dots
 の distribution の 確率 W, W' とする.

$$\log(W'/W) = \log W' - \log W = -\sum_i (\log m_i'! - \log m_i!)$$

もし $\frac{m_i' - m_i}{m_i} \ll 1$ とすると $\Delta m_i = m_i' - m_i$ とする

すると $\log m_i'! - \log m_i! = \log m_i' + \log(m_i' - 1) + \dots + \log(m_i + 1)$ for $m_i' > m_i$

? $\log m_i'! - \log m_i! = \log m_i + \log(m_i - 1) + \dots + \log(m_i' + 1)$ for $m_i' < m_i$

よって $\log m_i'! - \log m_i! = \log m_i + \Delta m_i$

$$\Delta m_i \log m_i + \log(1 + \frac{\Delta m_i}{m_i}) + \log(1 + \frac{\Delta m_i - 1}{m_i}) + \dots + \log(1 + \frac{1}{m_i})$$

$\frac{\Delta m_i}{m_i} \ll 1$ とすると $= \Delta m_i \log m_i + \frac{1}{m_i} \frac{(\Delta m_i)^2}{2}$

よって $\log(W'/W) = -\sum \Delta m_i \log m_i - \sum \frac{m_i}{2} \left(\frac{\Delta m_i}{m_i}\right)^2$

これは most probable distribution である.

~~第一項は0~~ 第一項は (I, 6) であり

$$+ \lambda \sum_i \Delta m_i + \mu \sum_i \epsilon_i \Delta m_i$$

ゆえに、この m_i, m_i, \dots は条件を満足する分布
 の確率 W の \log である。

$$\therefore \log \frac{W'}{W} = -\frac{1}{2} \sum_i m_i \left(\frac{\Delta m_i}{m_i} \right)^2$$

$$\text{or } W' = W e^{-\frac{1}{2} \sum_i m_i \left(\frac{\Delta m_i}{m_i} \right)^2}$$

$\frac{\Delta m_i}{m_i}$ 相対誤差
 相対誤差の二乗の和

このとき molecules の数の相対誤差に $\frac{1}{\sqrt{N}}$ 程度になる。
 したがって

1 c.c. の gas には 2×10^{19} 個入るので、
 各 cell 中の分子の数は 0.1% まで deviate した分布

では $\frac{\Delta m_i}{m_i} = 0.001$ での distrib の \pm 10 prob. 1/2

$$W' = W e^{-\frac{1}{2} \times (0.001)^2 \times 10^{19} \times 2} = W e^{-10^{13}}$$

than Maxwell の distribution より deviate した
 distribution の 20 prob. 1/2 程度である。

(

§4. Distribution Function for General Assembly

- 一般の系は \$M\$ 個の molecule particles の assembly であり、最も probable distribution を求める。

第一系は \$M\$ 個の molecule の assembly である。

第一系の \$i\$ 個の space を \$m_i\$-space, 第二系の \$j\$ 個の space を \$m'_j\$-space とする。これらは equal volumes \$\omega_i, \omega'_j\$ の cell である。

第一系は \$m_1, m_2, \dots; m'_1, m'_2, \dots\$ とする。第二系は \$m_1, m_2, \dots; m'_1, m'_2, \dots\$ とする。

この系は distribution of \$M\$ 個の \$\delta\$-space である。

$$W = \frac{M!}{m_1! m_2! \dots} \omega^M \cdot \frac{M'!}{m'_1! m'_2! \dots} \omega'^{M'}$$

この volume の region 内の \$W\$ は最も probable. \$W\$ を最大にする。

\$\delta W = 0\$ である。

$$\delta(\log W) = 0$$

$$\begin{aligned} \log W &= \log M! - \sum_i \log m_i! + M \log \omega \\ &\quad + \log M'! - \sum_j \log m'_j! + M' \log \omega' \\ \therefore - \sum_i \delta m_i \log m_i - \sum_j \delta m'_j \log m'_j &= 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{条件: } \delta m_i, \delta m'_j &\text{ は 実数} \\ \sum_i m_i &= M = \text{const} \\ \sum_j m'_j &= M' = \text{const} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{条件を満足させるには} \\ \sum_i \delta m_i &= 0 \\ \sum_j \delta m'_j &= 0 \end{aligned}$$

この assembly の total energy は \$- \sum_i \epsilon_i m_i - \sum_j \epsilon'_j m'_j\$ である。

Two systems are in contact.

Each system is in contact with a reservoir at constant μ . Each molecule in the system is in contact with the reservoir.

Each system's molecules are in contact with the reservoir. The most probable distribution is

$$\left. \begin{aligned} m_i &= e^{-\lambda_1 - \mu \epsilon_i} \\ m_j &= e^{-\lambda_2 - \mu \epsilon_j} \end{aligned} \right\} \quad (I, 9)$$

Each system is in contact with a reservoir at constant μ . Each molecule in the system is in contact with the reservoir. The most probable distribution is

The total energy $E_1 + E_2 = E$ is constant. The total number of molecules $M_1 + M_2 = M$ is constant. The most probable distribution is given by (I, 9) for each system.

The system's most probable distribution is given by (I, 9) for each system.

$$\left(\begin{aligned} e^{-\lambda_1} \sum_i e^{-\mu \epsilon_i} &= M_1 & e^{-\lambda_2} \sum_j e^{-\mu \epsilon_j} &= M_2 \end{aligned} \right.$$

$$\left(\begin{aligned} e^{-\lambda_1} \sum_i \epsilon_i e^{-\mu \epsilon_i} &= E_1 & e^{-\lambda_2} \sum_j \epsilon_j e^{-\mu \epsilon_j} &= E_2 \end{aligned} \right.$$

$$\left(\begin{aligned} \frac{\sum_i \epsilon_i e^{-\mu \epsilon_i}}{\sum_i e^{-\mu \epsilon_i}} &= \frac{E_1}{M_1} & \frac{\sum_j \epsilon_j e^{-\mu \epsilon_j}}{\sum_j e^{-\mu \epsilon_j}} &= \frac{E_2}{M_2} \end{aligned} \right.$$

The total energy $E_1 + E_2 = E$ is constant. The total number of molecules $M_1 + M_2 = M$ is constant. The most probable distribution is given by (I, 8) for each system.

$$\frac{\sum_i \epsilon_i e^{-\mu \epsilon_i}}{\sum_i e^{-\mu \epsilon_i}} = \frac{E_1'}{M_1}$$

$$E_1' + E_2' = E_1 + E_2$$

の分布である。従い、 N 個の molecule の平均的エネルギーは

この分布は most probable distribution を指し示す。従い、
 この分布は最可几分布である。従い、
 この distribution は most probable distribution である。

* 従い、 N 個の distribution の most probable distribution の平均的エネルギーは
 大抵の場合 phase fraction (partition function) が同じである。
 従い、

この isolated system の equilibrium state における
 (I, 10) の most probable distribution である。従い、
 この distribution は equilibrium state における function である。
 従い、

従い、 $f(p_1, p_2, \dots, q_1, q_2, \dots)$ の平均的エネルギーは

$$\bar{E} = \frac{\int \dots \int f e^{-\frac{E}{kT}} dv}{\int \dots \int e^{-\frac{E}{kT}} dv} \quad (I, 12)$$

従い、

$$\int \dots \int a e^{-\frac{E}{kT}} dv = M$$

$$\bar{E} = \frac{\int \dots \int f a e^{-\frac{E}{kT}} dv}{M}$$

従い、 \bar{E} は \log の関数である (practically with energy である)。

従い、energy の平均的エネルギーは

$$\bar{E} = \frac{\int \dots \int f e^{-\frac{E}{kT}} dv}{\int \dots \int e^{-\frac{E}{kT}} dv} = kT^2 \frac{d}{dT} \log \left(\int \dots \int e^{-\frac{E}{kT}} dv \right)$$

Zustandsumme: $\sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}} a_i f_i e^{-\frac{E_i}{kT}} dv \quad (I, 13)$

22 ~ 30, *

2/11 + 11.

↑ 最確な n の W . ある n の可成り distribution を n とし、 n の
各 n の rel. prob. 225 weight ϵ の weighted mean
ある n の distribution n である

を n の n の n . most probable distribution n である n の
 n の n である。

i) Darwin-Fowler は n の n の mean value n の n の
 n の n の n . (Fowler の n の n)

(n の n の Quantum statistics の n の n の n) n の n の n
 n の approximate n の n の n の n の n .

§5: Equipartition Theorem

1 molecule の energy ϵ は canonical variables $q_1, q_2, \dots, q_n, p_1, p_2, \dots, p_n$ の 2 重積分 $\int \int \dots \int e^{-\frac{\epsilon}{kT}} dq_1 \dots dq_n dp_1 \dots dp_n$ の $\frac{\partial \epsilon}{\partial q_i}$ による。

$$p_i \frac{\partial \epsilon}{\partial p_i} = \frac{\int \dots \int p_i \frac{\partial \epsilon}{\partial p_i} e^{-\frac{\epsilon}{kT}} dq_1 \dots dq_n dp_1 \dots dp_n}{\int \dots \int e^{-\frac{\epsilon}{kT}} dq_1 \dots dq_n dp_1 \dots dp_n}$$

よって $\frac{\partial \epsilon}{\partial p_i} e^{-\frac{\epsilon}{kT}} = -kT \frac{\partial}{\partial p_i} (e^{-\frac{\epsilon}{kT}})$ (partial integration による)

よって、

$$-kT \int \dots \int p_i e^{-\frac{\epsilon}{kT}} dp_1 \dots dp_n = kT \int \dots \int e^{-\frac{\epsilon}{kT}} dp_1 \dots dp_n$$

ここで、 p_i の範囲は $(-\infty, \infty)$ である。また、 $\epsilon \rightarrow \infty$ のとき、 $e^{-\frac{\epsilon}{kT}} \rightarrow 0$ である。よって、 $\int \dots \int p_i e^{-\frac{\epsilon}{kT}} dp_1 \dots dp_n = 0$ である。

よって、 $p_i \frac{\partial \epsilon}{\partial p_i} = kT$

同様にして、 p_2, \dots, p_n についても同様である。

$$p_i \frac{\partial \epsilon}{\partial p_i} = p_2 \frac{\partial \epsilon}{\partial p_2} = \dots = kT$$

よって、

Equipartition theorem 2.1.1.

or p_i is quadratic in v_i , v_i is

$$\epsilon = \frac{p_i^2}{2m} + \dots \Rightarrow \epsilon_i = \dots$$

$$p_i \frac{\partial \epsilon}{\partial p_i} = \frac{p_i^2}{m} = 2\epsilon_i$$

or

$$\bar{\epsilon}_i = \frac{1}{2} kT$$

For p_i , the energy of the i th degree of freedom is $\frac{1}{2} kT$.

For v_i , the energy of the i th degree of freedom is $\frac{1}{2} kT$.

For v_i , the energy of the i th degree of freedom is $\frac{1}{2} kT$.

For v_i , the energy of the i th degree of freedom is $\frac{1}{2} kT$.

Therefore, the specific heat of the system is $\frac{3}{2} R$.

(1) Monoatomic gas with energy $\epsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$

$$\bar{\epsilon} = \frac{3}{2} kT, \quad E = \frac{3}{2} N kT = \frac{3}{2} R T$$

$$\therefore C_v = \frac{3}{2} R \approx 3 \text{ cal/grad degree}$$

specific heat per mol vs per mol in terms of total energy

$$E = N \cdot \bar{\epsilon}$$

$L = N_A$: Loschmidt's number, Avogadro's Number
 $\approx 6.03 \times 10^{23}$

temperature coef.

$$C_v = \frac{dE}{dT} = N \frac{d\bar{\epsilon}}{dT}$$

or

1 自由度 ~~rigid~~ rigid body の 3 自由度
 degree of freedom $3 + 3$ in rigid body molecule の 3 自由度
 axis の 2 自由度 rotation は (回転) 自由度 2 (回転)

©2022 YHAL, YITP, Kyoto University
 京都大学基礎物理学研究所 湯川記念館史料室

(ii) diatomic molecule gas.

translation 3 → degree of freedom 3 rotation 2
 自由度 3 → degree of freedom 3
 & 2. $\frac{1}{2} kT$ energy angular momentum
 quadratic function $\frac{1}{2} I \omega^2$



$$\bar{\epsilon} = \frac{5}{2} kT,$$

$$C_v = \frac{5}{2} R \approx 5 \text{ cal/degree}$$

4 cal.

(iii) polyatomic gas

rigid body 3 自由度 rotation 3 自由度 translation 3 自由度

$$C_v = \frac{6}{2} R \approx 6 \text{ cal/degree}$$

2 自由度 C_v

1 mol polyatomic molecule の degree of freedom 6
 monoatomic gas の 3 自由度 diatomic, polyatomic の 6 自由度 specific heat at Temp
 quantum stat. mech. の 影響 (diatomic gas $\frac{1}{2} R$ の 影響)

(iv) solid の specific heat $C_v \approx 3R$. 1 mol の solid
 3N 自由度 N (atom) の 3 自由度 degree of freedom
 3N 自由度. solid の atom は equilibrium position
 での small oscillation による total energy は normal coordinate
 3N 自由度 position coord. $3N$ 自由度
 momentum coord. $3N$ 自由度 quadratic form $\frac{1}{2} kx^2$

$$E = \frac{6}{2} NkT = 3kT,$$

$$C_v = 3R \cong 6 \text{ cal/graddegree}$$

これは、2nd Dulong-Petit の法則である。
10°C. 以上では C_v は $3R$ の specific heat である。
これは C_p である。 C_p は C_v より R だけ大きい。

Change of Distribution by

(consideration on

§6. General Theorems of Molecular Collision

以上の二つの系を一つの系として system として.

Maxwell's distribution (most probable distribution) への distribution of most probable への distribution の 2 種類は probab. は違ふが 1.5-2.2 程度である.

この二つの系を system of equilibrium state である場合 (P.S. total energy 一定の場合) への distribution は Maxwell's distribution へ近づいていく。Maxwell's distribution へ近づいていく。

この二つの系を system として energy の 一定の場合 (P.S. total energy 一定の場合) への distribution は Maxwell's distribution へ近づいていく。Maxwell's distribution へ近づいていく。Maxwell's distribution へ近づいていく。

Maxwell's distribution へ近づいていく。Maxwell's distribution へ近づいていく。

Maxwell's distribution へ近づいていく。Maxwell's distribution へ近づいていく。Maxwell's distribution へ近づいていく。

今この二つの分子は r_{12} の距離を進行して来たところから、
 短い時間 Δt の間に Δr_{12} の変化が生じ、運動エネルギー、内部運動の
 変化が起る。この Δr_{12} の relative distance が r_{12}
 の距離に比べて小さい場合には、この二つの分子の相互作用は $\propto 1/r_{12}^6$ の
 ような形式で表わすことができる。

$$\Delta \tau^{(3)} = \Delta p_1^{(3)} \dots$$

$$\Delta \tau^{(4)} = \Delta p_1^{(4)} \dots$$

この volume 中の一点に近づくほど相互作用の強さが増える
 ほど Δr_{12} が小さくなる。

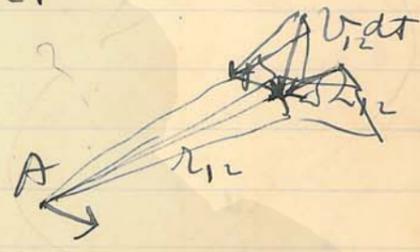
従って、相互作用の強さ ΔV_m 中の Δr_{12} の

$$\Delta q_1^{(3)} \Delta q_2^{(3)} \Delta q_3^{(3)} = \Delta V_m$$

$$\Delta q_1^{(4)} \Delta q_2^{(4)} \Delta q_3^{(4)} = \Delta V_m$$

この Δr_{12} の変化は、二つの分子の相対速度 v_{rel} に
 比例する。従って、 $\Delta r_{12} = v_{rel} \Delta t$ と表わすことができる。

この Δr_{12} の変化は、二つの分子の相対速度 v_{rel} に
 比例する。従って、 $\Delta r_{12} = v_{rel} \Delta t$ と表わすことができる。



この volume 中の一点に近づくほど相互作用の強さが増える
 ほど Δr_{12} が小さくなる。従って、 $\Delta r_{12} = v_{rel} \Delta t$ と表わす
 ことができる。この Δr_{12} の変化は、二つの分子の相対速度 v_{rel} に
 比例する。従って、 $\Delta r_{12} = v_{rel} \Delta t$ と表わすことができる。

$$N_2 \cdot \Delta \tau^{(3)} \frac{r_{12}^2 \Delta r_{12} v_{rel} dt}{\Delta V_m}$$

さて、衝突過程の A5 の方向の衝突を $\begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 4 \end{pmatrix}$ と
 考え、dt 時間内に $\Delta \tau$ の衝突の回数を

$$N_3 N_2 C_{34}^{12} dt$$

と書くこともできる。
 但し、 $C_{34}^{12} = \dots$

次の衝突過程の A5 の方向の衝突を $\begin{pmatrix} 4 & 3 \\ 6 & 5 \end{pmatrix}$ と考え、この衝突を (4) の衝突
 と考え、(4) と同じように考える。この衝突は A5 の方向の衝突である。
 この衝突は、衝突の結果 $\begin{pmatrix} 4 & 3 \\ 6 & 5 \end{pmatrix}$ の衝突である。
 この衝突は、dt 時間内に $\Delta \tau$ の衝突の回数を

$$N_3 N_4 \Delta \tau^{(3)} \Delta \tau^{(4)} \frac{N_{34}^2 \Delta \Omega_{34} V_{34}}{\Delta V_n} dt$$

である。

衝突の回数は、衝突の方向 A or B の衝突の方向は
 $\Delta \Omega_{34}$ の solid angle であり、relative vel. V_{34}
 V_{34} の衝突の方向である。

これは
$$N_3 N_4 C_{65}^{43} dt$$

と書くこともできる。Lionville の定理より

$$C_{34}^{12} = C_{65}^{43}$$

である。

また (56) の衝突の結果 (58) の衝突 collision
 の衝突の結果 $C_{34}^{12} = C_{65}^{43} = C_{58}^{56}$ である。

$$dH = \sum_{i,A} N_i^{(A)} \frac{dN_i^{(A)}}{N_i^{(A)}} \Delta \tau_i^{(A)} + \sum_{i,A} dN_i^{(A)} \log N_i^{(A)} \Delta \tau_i^{(A)}$$

©2022 YHAL, YITP, Kyoto University
 京都大学基礎物理学研究所 湯川記念館史料室

$\Delta \tau_i^{(A)}$ は $\tau_i^{(A)}$ の変化量。
 $\Delta \tau_i^{(A)} = \tau_i^{(A)} - \tau_i^{(A)'}$

$$\Delta \tau_i^{(A)} \frac{dN_i^{(A)}}{dt} = - \sum_{j,B} C_{kl}^{ij} N_i^{(A)} N_j^{(B)}$$

$$+ \sum_{j,B} C_{ji}^{kl} N_k^{(A)} N_l^{(B)} + \dots$$

$$H = \sum_{i,A} N_i^{(A)} \log N_i^{(A)} \Delta \tau_i^{(A)}$$

cell system
 dependent for cell
 or just like
 limit in the
 the system.

相互作用を考慮して、

$$\frac{dH}{dt} = \sum_{i,A} \Delta \tau_i^{(A)} \frac{dN_i^{(A)}}{dt} \log N_i^{(A)} + \sum_{i,A} \frac{dN_i^{(A)}}{dt} \Delta \tau_i^{(A)}$$

1. $\sum_{i,A} N_i^{(A)} = \text{const}$ etc

2. $\Delta \tau_i^{(A)}$ は $\tau_i^{(A)}$ の変化量。

3. $\Delta \tau_i^{(A)}$ は $\tau_i^{(A)}$ の変化量。

$$\frac{dH}{dt} = - \sum_{i,A} \sum_{j,B} C_{kl}^{ij} N_i^{(A)} N_j^{(B)} \log N_i^{(A)}$$

$$+ \sum_{i,A} \sum_{j,B} C_{ji}^{kl} N_k^{(A)} N_l^{(B)} \log N_i^{(A)} + \dots$$

4. summation over i, A and j, B . \rightarrow C_{kl}^{ij} is
 independent of i, A and j, B .
 $\frac{dN_i^{(A)}}{dt} = - \sum_{j,B} C_{kl}^{ij} N_i^{(A)} N_j^{(B)}$
 $\frac{dN_k^{(A)}}{dt} = \sum_{j,B} C_{ji}^{kl} N_k^{(A)} N_l^{(B)}$
 $\frac{dN_l^{(B)}}{dt} = \sum_{j,A} C_{kl}^{ij} N_i^{(A)} N_j^{(B)}$

$$= \sum_{\text{group}} C_{kl}^{ij} \log(\alpha^{\alpha-\mu} \beta^{\beta-\alpha} \gamma^{\gamma-\beta} \delta^{\delta-\gamma} \dots \mu^{\mu-\lambda})$$

$\alpha, \beta, \dots, \mu > 0$ の値の分布に一致するもの
 を $\mu \sim \mu' / \gamma$ とする。

$$= \sum_{\text{group}} C_{kl}^{ij} \log(\alpha^{\alpha-\mu} \beta^{\beta-\alpha} \delta^{\delta-\beta} \dots \mu^{\mu-\lambda}) \left(\frac{\gamma}{\delta}\right)^{\mu\beta}$$

よかきかゝる。故に \log の値は ≥ 1 となる。
 $\left(\frac{\gamma}{\delta}\right)^{\mu\beta} \geq 1$

1. 等しいもの $\gamma = \delta$ の $\delta = \beta$ の場合、

2. 異なるもの $\gamma > \delta$ の場合 \log の値は ≥ 1 となる。

3. $\gamma < \delta$ の場合 factor の値は ≥ 1 となる。
又異なる

故に \log の値は ≥ 1 となる。

1. 等しいもの、

$$\alpha = \beta = \dots = \mu$$

2. 異なるもの、

$$\therefore \log(\dots) \geq 0.$$

故に \log の値は ≥ 1 となる group us. ...

$$\frac{dM}{dt} \leq 0, + \dots$$

とす。

PPS collision us. ... molecules の
 distribution の変化は、Here 図は

②022 YHAL, YITP, Kyoto University
 京都大学基礎物理学研究所 湯川記念館史料室
 ②3
 ②4
 ②5
 ②6
 ②7
 ②8
 ②9
 ③0
 ③1
 ③2
 ③3
 ③4
 ③5
 ③6
 ③7
 ③8
 ③9
 ④0

1. ①のエネルギーが等しいエネルギーの軌道は path-wise である
 $\epsilon_i^{(A)} + \epsilon_j^{(B)} = \epsilon_k^{(A)} + \epsilon_l^{(B)} = \dots$ density const. assume

② Maxwell's distribution である
 $\frac{dH}{dt} = 0$
 density const. assume
 $T+V = \text{const.}$
 $T+V$ である

③ Maxwell's distribution である
 equilibrium distribution である
 H-function の minimum value である

$\frac{dH}{dt} = 0$ である
 $N_i^{(A)} N_j^{(B)} = N_k^{(A)} N_l^{(B)} = \dots$
 $N_i^{(A)}, N_j^{(B)}, \dots, N_k^{(A)}, N_l^{(B)}, \dots$

inner motion である canonical variables
 $N_i^{(A)}, N_j^{(B)}, \dots$

$(\because \text{inv. } -C_{jk}^{(i)} N_i^{(A)} N_j^{(B)} \text{ の } C_{ji}^{(k)} N_k^{(A)} N_l^{(B)}$
 cancel である

$\frac{dH}{dt} = 0$ である
 stationary or equilibrium distribution である
 Maxwell's distribution である

distribution である。

この分布は、 $t \rightarrow \infty$ のとき、 H が定数になるような系の一般の性質を表現している。

(i) 第一に equation of motion は time & velocity (or momentum) の方向を逆にして H を考える。

PPS.

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i}$$

ただし、 $t = -t'$, $q_i = +q'_i$, $p_i = -p'_i$

この $t \rightarrow \infty$ の solution である。

$$\frac{dq'_i}{dt'} = \frac{\partial H}{\partial p'_i} \quad \frac{dp'_i}{dt'} = -\frac{\partial H}{\partial q'_i}$$

この Hamiltonian は p 's が quadratic である。従って、 $H(p_i, q_i) = H(p'_i, q'_i)$ となる。

(磁場の ϕ の存在が無く、自由場である p は linear である。この場合、磁場の方向を逆にして H を考える。)

このため、 $t \rightarrow \infty$ の system の最終状態 initial condition の下で運動を (逆方向に) 進めると、 $t \rightarrow -\infty$ の velocity の方向を逆にして initial condition の下で他の運動の path をその方向へ戻すことができる。

(Unkehursatz, Reversibility Theorem)
 (磁場の存在が無く、磁場の方向を逆にして運動を戻すことができる)

このように運動を逆にして、 H -function が time と共に減少することは、 H -function が time と共に増加することを意味する。従って H -function が減少する場合同様に増加する場合同様に減少する。

§ 8. Statistical Definition of Entropy

上記の statistical mechanics の場合より、系全体の
状態の变化が H -function の値の増大(減少)
に伴って進むことを示す。

この Thermodynamics における Entropy 増大の法則
と統計力学の法則とが一致することを示す。即ち、Thermo-
dynamics の第一法則の基礎を成すことを示す。

Thermodynamics の第一法則は energy の conservation
の法則である。Statistical mechanics から導き出される
∴ 系は m 個の conservative system から成り立つ。各
microscopic な粒子の process において、各 energy
の conservation の法則は成り立つ。即ち、
外部からのエネルギーは constant である。

第一法則の statistical な意味を導き出す。entropy の
statistical な意味を導き出す。

(系全体の energy, work, heat quantity, absolute temperature
等の statistical な意味は上記の法則から導き出す。)

系全体の translational kinetic energy の法則は heat quantity である。
kinetic energy の法則は energy である。

work 及び potential energy 等の法則は
系の volume を変化させる場合の work である。

即ち、外部から系に与えられるエネルギーは
結局系全体の kinetic energy 及び内部運動の energy
の増大と等しい。

外部からのエネルギーは heat quantity である。

*Volume change
 体積変化*

$$\begin{aligned}
 -pdV &= dU + dQ \\
 \cancel{dE} &= dA + dQ \\
 &= -pdV + dQ.
 \end{aligned}$$

この system の macroscopic 状態を Γ -space の Ω として、microscopic 状態を Γ -space の ω として、microscopic 状態 ω の Γ -space での volume $v(\omega)$ を用いて、この macroscopic 状態 Ω の relative probability は、 Ω 中の volume $v(\Omega)$ である。この macroscopic 状態 Ω の weight W は、 Ω 中の volume $v(\Omega)$ である。この macroscopic 状態 Ω の weight W は、 Ω 中の volume $v(\Omega)$ である。この macroscopic 状態 Ω の weight W は、 Ω 中の volume $v(\Omega)$ である。

この macroscopic 状態 Ω の weight W は、 Ω 中の volume $v(\Omega)$ である。この macroscopic 状態 Ω の weight W は、 Ω 中の volume $v(\Omega)$ である。この macroscopic 状態 Ω の weight W は、 Ω 中の volume $v(\Omega)$ である。

$$S = f(W)$$

理想気体の混合

理想気体の混合の entropy は、各成分の gas の entropy S_1, S_2 の sum である。

この gas の mixture の macroscopic 状態の weight W は、各成分の gas の weight W_1, W_2 の積である。

$$\begin{aligned}
 S_1 + S_2 &= f(W_1, W_2) \\
 \text{or } f(W_1) + f(W_2) &= f(W_1, W_2)
 \end{aligned}$$

ここで W_1, W_2 を W' とおくと、

$$\frac{\partial f(W_1)}{\partial W_1} = W_2 \frac{\partial f(W_1, W_2)}{\partial W'}$$

universal constant. 2ϵ Boltzmann's constant
 $\approx 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$. 定数 k - 定数.

A constant of classical theory of k_B is
 $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$

2月21日

例として, Entropy of macroscopic state of probability weight
 W is $S = k_B \log W$.

例として

$$W = \frac{M!}{m_1! m_2! \dots} w^{m_1} \cdot \frac{M!}{m_1! m_2! \dots} w_2^{m_2} \dots$$

$$\frac{d(\log W)}{dM} = \log M! - \sum_i \log m_i! + M \log w + \dots$$

Stirling's formula, use $M \gg 1$ is $\log M!$

$$M! = \left(\frac{M}{e}\right)^M \sqrt{2\pi M} \quad \log M! = M \log M - M + \log \sqrt{2\pi M} + \frac{1}{2} \log 2\pi + \frac{1}{2} \log M$$

$$\therefore \log W = - \sum_{i, A} m_i \log m_i + \text{const.}$$

$$= -H + \text{const.}$$

$$\therefore S = -k_B H + \text{const}$$

例として, H-Theorem,

$$\frac{dH}{dt} \leq 0$$

例として,

$$\frac{dS}{dt} \geq 0$$

or follow is.

equilibrium state is $\frac{dS}{dt} = 0$ is true.

thermodynamics における 平衡状態 (equilibrium state) とは何か。
 1. 1. 平衡状態。

$$S = k \log W + a$$

この式は、平衡状態 (equilibrium state) における 2. 1. 平衡状態
 である。

平衡状態 (equilibrium state) における 1. 1. 平衡状態
 である。 entropy の概念は、平衡状態 (equilibrium state) における 2. 1. 平衡状態
 である。

平衡状態 (equilibrium state) における 1. 1. 平衡状態
 である。 system の 平衡状態 (equilibrium state) における 2. 1. 平衡状態
 である。 Maxwell の distribution

$$m_i = e^{-\lambda \frac{\epsilon_i}{kT}}$$

$$= e^{\frac{\psi - \epsilon_i}{kT}} \quad \psi = -\lambda kT$$

平衡状態 (equilibrium state) における 1. 1. 平衡状態
 である。

$$\therefore S = -k \sum_i e^{\frac{\psi - \epsilon_i}{kT}} \left(\frac{\psi - \epsilon_i}{kT} \right)$$

$$= \frac{1}{T} \sum_i e^{\frac{\psi - \epsilon_i}{kT}} (\epsilon_i - \psi)$$

$$= \frac{1}{T} \int \int e^{\frac{\psi - \epsilon}{kT}} (\epsilon - \psi) d\omega$$

μ-space

平衡状態 (equilibrium state) における 1. 1. 平衡状態
 である。 $E = \int \int e^{\frac{\psi - \epsilon}{kT}} \epsilon d\omega$: system の energy

平衡状態 (equilibrium state) における 1. 1. 平衡状態
 である。 $M = \int \int e^{\frac{\psi - \epsilon}{kT}} d\omega$: system の 1. 1. 平衡状態
 である。

$$\therefore S = \frac{E - M\psi}{T}$$

$$\xi \quad \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V, M} = \frac{1}{T} \quad \xi \text{ is m.f.s.}$$

$$\begin{aligned} \therefore \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{E - MY}{T} \right)_{V, M} &= \frac{\partial}{\partial E} \int e^{\frac{\Psi - \xi}{kT} \left(\frac{E - Y}{T} \right)} dV \\ &= \int \frac{\partial}{\partial E} \left(e^{\frac{\Psi - \xi}{kT}} \right) \frac{E - Y}{T} dV + \int e^{\frac{\Psi - \xi}{kT}} \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{E - Y}{T} \right) dV \\ &= \frac{1}{T} \int \frac{\partial}{\partial E} \left(e^{\frac{\Psi - \xi}{kT}} \right) \xi dV - \frac{Y}{T} \int \frac{\partial}{\partial E} \left(e^{\frac{\Psi - \xi}{kT}} \right) dV \\ &\quad + \int e^{\frac{\Psi - \xi}{kT}} \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{E - Y}{T} \right) dV \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{const.} \quad \left(\frac{\partial M}{\partial E}\right)_{V, M} &= \int \frac{\partial}{\partial E} \left(e^{\frac{\Psi - \xi}{kT}} \right) dV \\ &= \int e^{\frac{\Psi - \xi}{kT}} \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{\Psi - \xi}{kT} \right) dV \\ &= 0. \end{aligned}$$

$$\therefore \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V, M} = \frac{1}{T} \int \frac{\partial}{\partial E} \left(e^{\frac{\Psi - \xi}{kT}} \right) \xi dV$$

$$\begin{aligned} \text{const.} \quad \left(\frac{\partial E}{\partial E}\right) &= \int \frac{\partial}{\partial E} \left(e^{\frac{\Psi - \xi}{kT}} \right) \xi dV \\ &= 1. \quad \text{Q.E.D.} \end{aligned}$$

$$\text{const.} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E, M} = \frac{P}{T}$$

ξ is m.f.s.

$$\log W = \frac{E - MY}{kT} + \text{const.}$$

irreversible is $\delta S > 0$

$\delta S = 0$ or

©2022 YHAL, YITP, Kyoto University
京都大学基礎物理学研究所 湯川記念館史料室

equilibrium state has $\delta S = 0$ (all possible changes) 29

3. Meant ϵ, E, V & n, m, τ ,

$$\delta \log W = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \left(\frac{E - M\mu}{kT} \right)_{V, M} \right) \delta E + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \left(\frac{E - M\mu}{kT} \right)_{E, M} \right) \delta V = 0$$

For Energy Principle use ϵ, E, M
 $\delta E = -P \delta V + \delta Q$

2. P: pressure (normal to the wall)
heat quantity of τ is \dots volume change
& quasi-stationary with respect to system is
maximum probability

For $\delta E = -P \delta V$ reversible possible to change
views.

$$\therefore - \left(\frac{\partial S}{\partial E} \left(\frac{E - M\mu}{kT} \right)_{V, M} \right) P \delta V + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \left(\frac{E - M\mu}{kT} \right)_{E, M} \right) \delta V = 0$$

$$\therefore \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E, M} = \frac{P}{T}$$

$$P = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{M, S}$$

$$= \frac{\partial \left(\frac{E - M\mu}{kT} \right)}{\partial V} \Big|_{M, S}$$

$$= \frac{\partial \left(\frac{E - M\mu}{kT} \right)}{\partial V} \Big|_{M, S} + S \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{M, S}$$

2. equilibrium state is a derivation with τ ,

$$dS = \frac{dE + PdV}{T}$$

adding μ

$$dE = TdS - PdV$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)_{P, T} = \frac{S}{M} \quad \text{the same as ism (??)}$$

fluctuation error 変動の誤差... 平均値の deviation 偏差...
©2022 YHAL, YITP, Kyoto University
京都大学基礎物理学研究所 湯川記念館史料室

熱力学の第二法則は entropy の additive const. a
に因る。これより quantum theory の
の導。

§9. Fluctuation 揺動

以上の様な系の状態は thermodynamical
の equilibrium state ならば Maxwell の distribution
の最も probable かつこの状態が 一考に成り得る
ゆえに deviate した状態の distribution を考
子の発生が あり得るわけである。

通常系は系の相空間の大部分を占めておる。
その中である系の assembly の Maxwell の distrib.
から 1% のずれを認める 確率は negligible
である。系を volume を小さくして P.S. assembly
の中の粒子の数を 1000 以下にすると most probable
distribution から deviation が 1% 程度に及ぶ

可能性がある。P.S. equilibrium distribution
を P_{eq} とし、これより 1% 程度のずれがある
状態を P_{fluc} とする。

これを fluctuation (Schwankung) と呼ぶ。
fluctuation error の概念は 2 種の現象に
よく見られる。最も著しいものは Brownian Motion
である。これは小さな fluctuation が 1 つ 1 つ
1000 以上の相変遷を及ぼすに過ぎない。

Brownian Motion の理論を 粒の運動の
系は、又は液体中の粒子の 微粒子である。
これらの 2 種の現象は 1 つ 1 つ 行なわれる。



Brownian motion

今 \$x\$ の位置の velocity を \$v\$ とおくと、この方向からいかに衝突を受けるかが、その位置と速度に依存する。その resultant の平均をとると、この方向の平均速度は 0 である。

衝突の回数は \$x\$ に依存しない。衝突による impulse の change は \$x\$ に比例する。

$$m \ddot{x} = -f \dot{x} + X$$

この平均をとると、

ここで \$X\$ は ^{at random} 無規則な力として平均して 0 である。
 (平均が 0 である。 \$x\$ の上下の方向は

\$-g\$ の重力を考慮する) 運動の \$x\$ を平均すると、

$$\frac{m}{2} \frac{d}{dt} \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 = -\frac{f}{2} \frac{d}{dt} (x^2) + Xx$$

$$\text{or } \frac{m}{2} \frac{d}{dt} \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 - \mu \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 = -\frac{f}{2} \frac{d}{dt} (x^2) + Xx$$

これを平均すると、

$$\frac{m}{2} \frac{d}{dt} \left(\frac{d\overline{x^2}}{dt} \right) - \mu \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 = -\frac{f}{2} \frac{d}{dt} (\overline{x^2}) + \overline{Xx}$$

ここで、\$X\$ が ^{at random} 無規則な力であるから \$\overline{Xx} = 0\$、
 又 equipartition theorem より、

$$\mu \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 = kT$$

$$\therefore \frac{m}{2} \frac{d\zeta}{dt} + \frac{1}{2} f \zeta = kT$$

$$\text{where } \zeta = \frac{d\overline{x^2}}{dt}$$

\$\Rightarrow\$ general integral is

$$\zeta = kT \frac{2}{f} + C e^{-\frac{ft}{m}}$$

粒子の運動は Brownian motion. f/μ は $m \dot{x}$ と見做す。
 故に、 τ は $2RT/f$ の time scale τ は negligible である。

$$\therefore \frac{d\overline{x^2}}{dt} = kT \frac{2}{f}$$

$$\text{or } \overline{x_t^2} - \overline{x_0^2} = kT \frac{2}{f} \tau$$

$$t=0, \text{ or } x=0. \quad t=\tau \quad x=\Delta x$$

$$(\Delta x)^2 = \frac{2RT\tau}{L f}$$

粒子の半径 a と L の関係。 Stokes の式から
 $f = 6\pi\eta a$

η : coef. of viscosity

$$(\Delta x)^2 = \frac{RT}{L} \cdot \frac{\tau}{3\pi\eta a}$$

$(\Delta x)^2, \tau, a, \eta$ 等を測れば Loschmidt
 の number L が求まる。 $a < 1 \mu$ のため 6.5×10^{23}
 (Perrin) は 10 万回も求めたことがよく知られている。

Opal solution

一相の fluctuation が大きいを定めておいては 各点 x
 の平均値 \bar{x} の deviation の二次の平均値
 $\overline{(x - \bar{x})^2}$ を求めたい。

$$\overline{(x - \bar{x})^2} = \overline{x^2} - \bar{x}^2$$

(phase space 中の equal volume の region
 の weight W_i である)

x_i の percentage fluctuation ϵ である

$$\overline{\epsilon^2} = \frac{\overline{x^2} - \bar{x}^2}{\bar{x}^2} = \frac{\overline{x^2}}{\bar{x}^2} - 1$$

$$W(n) = \binom{N}{n} p^n (1-p)^{N-n}$$

従って、平均値

$$\bar{n} = \sum_{n=0}^N n W(n)$$

$$= \sum_{n=1}^N \frac{N!}{(N-n)! (n-1)!} p^n (1-p)^{N-n}$$

$$= Np \sum_{n=1}^N \frac{(N-1)!}{(n-1)! (N-n)!} p^{n-1} (1-p)^{N-n}$$

$$= Np \cdot \{p + (1-p)\}^{N-1}$$

$$= Np$$

$$\overline{n^2} = \frac{n(n-1) + n}{N}$$

$$= \sum_{n=2}^N \frac{N!}{(n-2)! (N-n)!} p^2 (1-p)^{N-n} + Np$$

p: small

$$= N(N-1)p^2 \{p + (1-p)\}^{N-2} + Np$$

$$= \bar{n} \{ \bar{n} - p + 1 \}$$

$$\delta_n^2 = \frac{1}{N} \{ \bar{n} \{ \bar{n} + 1 \} - (\bar{n})^2 \} = \frac{1}{N} \frac{1}{N}$$

$$\delta_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \quad \text{or} \quad \delta_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \propto \left(\frac{v}{V}\right)^{-\frac{1}{2}}$$

これは V の region ϕ の N 個の粒子の fluctuation
 δn の order $\propto V^{-\frac{1}{2}}$ である。

この fluctuation δn は、粒子の fluctuation δn の
 fluctuation δn である。 2.8×10^{23} の gas

$$\delta n \approx 2 \cdot 10^{-10} \quad \text{粒子の fluctuation}$$

$$\therefore \bar{n} = 2.8 \cdot 10^{23}$$

五月一日

32

to fluctuation in the ...
energy of fluctuation, entropy of fluctuation
~~of a system~~ ... 熱の増減 ...
... の ...

... thermodynamics
I) - ... macroscopic system is thermodynamical
equilibrium state ... fluctuation ...
... の ...

... Zweite Hauptsatz ...
... Perpetuum mobile II. Art ...
... 第一種の永久運動 ...
... 第二種の永久運動 ...
... (海とか、地球とか) ...

... gas ... density, pressure ... fluctuate ...
... piston ...

... molecule ...
... fluctuation ...
... compensate ... macroscopic ...

... macroscopic ...
... molecule ... fluctuation ...

2/12/17.

III 所与 system の total energy $U = \int dx$.

$$\bar{x} = \frac{\int \int x \beta \cdot e^{-\frac{F}{kT}} dx}{\int \int \beta \cdot e^{-\frac{F}{kT}} dx}$$

この system の Free Energy が cell 内と外にわたって
 一定である。自由エネルギーの平均値がわかると、
 free energy の最小値 state 確率分布 prob. である。
 最小 free energy F_0 である。

$$F = F_0 + \frac{b}{2} (x - x_0)^2$$

total energy const. の場合である。 x の平均値 \bar{x} の
 確率分布 prob. である。

$$dW = C(x) e^{-\frac{F(x)}{kT}} dx$$

この system は、 x の平均値 \bar{x} が free energy F
 の minimum である。

x の most probable value x_0 である。 $C(x)$ は x
 $e^{-\frac{F(x)}{kT}}$ の factor である。 $C(x)$ は x の平均値
 $x = x_0$ である。 F の minimum F_0 である。 x_0 は
 most probable value である。

また、 x の x_0 からの small fluctuation である。
 $F = F_0 + \frac{b}{2} (x - x_0)^2 + \dots$

$$C = C_0 + C_1 (x - x_0)$$

この system, $dW = B e^{-\frac{b}{2} \frac{(x-x_0)^2}{kT}} dx$ is approx. const.

この system, \bar{x} is mean fluctuation

$$\overline{F - F_0} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \frac{h}{2} (x - x_0)^2 \right\} e^{-\frac{h}{2} \frac{(x-x_0)^2}{kT}} dx}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{h}{2} \frac{(x-x_0)^2}{kT}} dx}$$

$$= \frac{kT}{2}$$

or say,

Let $F - F_0$ be system's most probable state (F_0)
 at F_0 state x to x_0 is external work w of x ,
 where m is mass of particle or mg is force w of x
 where T is temp and kT is energy of x
 prob \propto

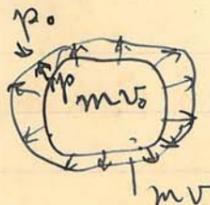
$$\propto e^{-\frac{mgh}{kT}}$$

we say, $h = kT$ is \pm of mean deviation \propto
 $h = \frac{kT}{2mg}$

or say, $h = kT$

Let v be the specific volume of fluid v is mean
 v_0 is the mass of sp. volume v
 v is work w

$$F - F_0 = -m \int_{v_0}^v (p - p_0) dv$$



$$p = p_0 + \frac{\partial p}{\partial v} (v - v_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right) (v - v_0)^2 + \dots$$

$$\therefore F - F_0 = -m \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right) \frac{(v - v_0)^2}{2} + \dots$$

percentage

mean fluctuation of specific volume v

$$\frac{\delta v}{v_0} = \left(\frac{v - v_0}{v_0} \right)^2 = - \frac{kT}{m \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right) v_0^2}$$

ideal gas

$$pV_0 = \frac{RT}{M}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{V=V_0} = -\frac{RT}{M} \cdot \frac{1}{V_0^2}$$

$$\therefore \overline{\delta^2} = \frac{RT}{m} \cdot \frac{M}{RT} = \frac{(M/L)}{m} = \frac{1}{\Delta n}$$

∴ N の系は \sqrt{N} の order の fluctuation である。 (分子の数の揺らぎ)

$$\sqrt{\overline{\delta^2}} = \frac{1}{\sqrt{\Delta n}}$$

mean percentage fluctuation は $\frac{1}{\sqrt{N}}$ である。 (small)

∴ critical point での

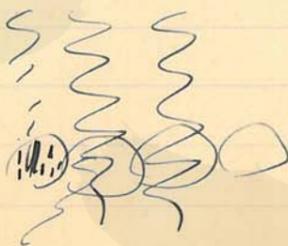
$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_k = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_k = 0$$

$$p - p_0 = \frac{1}{6} \left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_k (V - V_0)^3 + \dots$$

従って

$$T - T_0 = -m \left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_k \frac{(V - V_0)^4}{2 \cdot 3 \cdot 4}$$

∴ 臨界点での density の fluctuation は非常に大きくなる。
 従って fluid は 透明ではなくなり、その refractive index の
 fluctuation が非常に大きくなる。 光の wave length
 の order の volume の density fluctuation があるから、
 従って scattering が非常に大きくなる。
 これは Critical Opalescence である。
 (kritische Opaleszenz) と呼ばれる。
 density の揺らぎは molecule の



光の electric vector の方向に振動する scattering 光の強度
は density の fluctuation に比例する inhomogeneous medium
(2nd crystal lattice & X-ray の場合) の diffraction
現象 ^{crystal}
(定常状態での diffraction (2nd crystal)) **

波
 子

maximum number

波と粒子の dynamical 状態の数は有限である。この極限は、
 粒子のエネルギーが有限である（波長有限）であること、
 粒子の位置が有限である、system of τ である。state 数は
 (Quantum mechanical state = microscopic state) 有限である。thermodynamical
 (macroscopic) state 数は無限である。
 Quantum Statistical Mechanics において
 system of τ である state 数は有限である。この prob. of
 state 数は有限である。

Quantum Mechanics において、state 数は
 有限である。wavefunction は orthogonal, normalized
 function of complete set (vollständig) に
 expand される。time t_1 での wavefunction $\psi(t_1)$
 time t_2 での wavefunction $\psi(t_2)$

$$\psi = \sum_m C_m \psi_m$$

orthogonal function は discrete に
 characterize される (finite n の数)
 finite n である。state 数は有限である。

$$\bar{x} = \int \tilde{\psi} x \psi d\tau$$

$$= \sum_{m,n} \tilde{C}_m \lambda_{mn} C_n$$

これは有限である。
 したがって

$$\lambda_{mn} = \int \tilde{\psi}_m x \psi_n d\tau$$

Each system or i is a state which is known from the observation.
 \rightarrow The system is a state which is known from the observation. Let it be $1, 2, \dots, N$
 and let it be i .

$$\Psi^{(i)} = \sum_m C_m^{(i)} \Psi_m$$

Each state i is a state. i is the state of the system.

$$\bar{x}^{(i)} = \sum_{mn} \tilde{C}_{mn}^{(i)} x_{mn} C_n^{(i)}$$

i . The system is a state which is known from the observation.

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \bar{x}^{(i)} = \sum_{mn} \left(x_{mn} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \tilde{C}_{mn}^{(i)} C_n^{(i)} \right)$$

and

\tilde{C}_{mn}

$$f_{mn} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \tilde{C}_{mn}^{(i)} C_n^{(i)} \quad (\text{II, 1})$$

Each element f_{mn} is a matrix f and f is a matrix.

$$\tilde{f}_{mn} = f_{mn}$$

Each f is a Hermitian matrix and a matrix f is a matrix.

and x_{mn} is a matrix x and a matrix x is a matrix.

$$\bar{x} = \sum_{mn} x_{mn} f_{mn}$$

$$= \sum_m (x f)_{mm}$$

$$= D(x f) \quad : \text{diagonal sum of } x f.$$

$$= \text{spur}(x f) \quad (\text{II, 2})$$

and

ある系を system の ensemble として
 状態の平均値は ρ matrix
 を対角化して diagonal matrix
 sum をとる ρ_{ii} である。

この ρ は density matrix と呼ぶ。
 2nd classical theory として density ρ < ρ は
 1st classical theory として system の repres. point
 of phase space として ρ は density ρ distribute
 してある。 ensemble として ρ の ensemble として
 呼ぶ。

$$\bar{x} = \int x \rho dv$$

これは、

1st の場合、sum の代わりに ρ の対角化 diagonal
 を用いて平均値をとる。

3rd. \tilde{c}_n, c_n は time を含む。これは ρ の
 matrix の element の time を含む。

Wave equation system の Hamiltonian H とする。

wave eq. $i\hbar \frac{\partial \psi^{(i)}}{\partial t} = H \psi^{(i)}$ $\hbar = \frac{h}{2\pi}$

$$\text{or } i\hbar \sum_m \dot{c}_m^{(i)} \psi_m = \sum_m c_m^{(i)} H \psi_m$$

これは ψ_m を対角化して orthogonality
 (normalization) をする。

$$i\hbar \dot{c}_n^{(i)} = \sum_m c_m^{(i)} H_{nm}$$

また $-i\hbar \dot{c}_m^{(i)} = \sum_n c_n^{(i)} H_{nm}$

classical

$$\begin{aligned}
 i\hbar \dot{p}_{nm} &= \frac{1}{N} \sum_i \{ i\hbar \dot{c}_m^{(i)} c_n^{(i)} + i\hbar \tilde{c}_m^{(i)} \dot{c}_n^{(i)} \} \\
 &= \frac{1}{N} \sum_i \sum_k \{ -\tilde{c}_k^{(i)} H_{km} c_n^{(i)} + \tilde{c}_m^{(i)} H_{nk} c_k^{(i)} \} \\
 &= \sum_k (-p_{nk} H_{km} + H_{nk} p_{km}) \\
 &= -(PH - HP)_{nm}
 \end{aligned}$$

classical matrix $\rightarrow H \hat{q}$

$$i\hbar \frac{\partial P}{\partial t} = i\hbar (\dot{p}_{nm}) = -(PH - HP) \quad (\text{II}, 2)$$

classical

classical theory $\rightarrow H \hat{q}$ (I, 2) $\rightarrow H \hat{q}$ $\rightarrow H \hat{q}$

(I, 2) $\rightarrow H \hat{q}$

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \sum_{i=1}^n (p_i \frac{\partial P}{\partial p_i} + q_i \frac{\partial P}{\partial q_i})$$

$$= - \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial P}{\partial p_i} - \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial P}{\partial q_i} \right)$$

classical Poisson bracket $\{P, H\}$

$$= - [P, H]$$

classical Quantum Mechanics $\rightarrow H \hat{q}$

$$(i\hbar)^{-1} (PH - HP)$$

classical Poisson bracket $[P, H]$ $\rightarrow H \hat{q}$

classical (II, 3)

$$i\hbar \frac{\partial P}{\partial t} = - [P, H] \quad (\text{II}, 3)$$

classical

2.2.3.

$$\int \tilde{\psi} \psi d\mathbf{z} = \int \tilde{C}_{\mathbf{z}'} C_{\mathbf{z}''} \delta(\mathbf{z}' - \mathbf{z}'') d\mathbf{z}' d\mathbf{z}''$$

$$= \int (\tilde{C}_{\mathbf{z}'} C_{\mathbf{z}'}) d\mathbf{z}'$$

##

~~2.2.3.1. 2.2.3.2.~~

$$\frac{1}{N} \sum_c \int \psi^{(c)} \psi^{(c)} d\mathbf{z} = \frac{1}{N} \sum_c \int \tilde{C}_{\mathbf{z}'}^{(c)} C_{\mathbf{z}'}^{(c)} d\mathbf{z}'$$

$$= \int P_{\mathbf{z}'\mathbf{z}'} d\mathbf{z}'$$

$$= 1$$

2.2.3.1. 2.2.3.2. 2.2.3.3.

is a Liouville's theorem of \mathbf{z} and \mathbf{z}' coordinates
~~is~~ P is unit matrix \times constant factor ϵ or η
 in \mathbf{z} and \mathbf{z}' .

$$PH - HP = 0$$

works.

$$\frac{\partial P}{\partial t} = 0.$$

is \mathbf{z} and \mathbf{z}' unit matrix \tilde{C} and C are
 the density matrix or constant number \tilde{C}
 of \mathbf{z} and \mathbf{z}' ensemble in stationary
 distribution ϵ or η . ~~is~~
 the system of \mathbf{z} and \mathbf{z}' is $\mathbf{z} < \mathbf{z}'$
 with P is $p_1, p_2, \dots, p_n, q_1, \dots, q_n$ are
 independent \mathbf{z} and \mathbf{z}' , \tilde{C} is constant matrix \tilde{C}
 is not natural \tilde{C} . $\mathbf{z} < \mathbf{z}'$ is \mathbf{z} and \mathbf{z}'

この分布は stationary である。

この system のある状態 ψ に対する ρ の stationary 分布は、 ρ が unit matrix である。

$$\psi = \sum_m C_m \psi_m$$

である。

$$\rho_{mn} = C_n C_m^*$$

である。 $\psi = \psi_m$ である。

$$\rho_{mn} = \delta_{nm} \quad \text{if } \rho \text{ is stationary.}$$

$$\rho = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & 1 \end{pmatrix}$$

if $\rho = \text{const. matrix}$ is stationary H is Hermitian

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$$

is stationary distribution also.

low energy perturbation method. H' is additive term of Hamiltonian.

$$\rho H' - H' \rho = 0$$

if ρ is time independent, H' is perturbation. H' is additive term extra term to H .

$$\rho = \text{const. unit matrix}$$

if ρ is stationary distribution is stationary also.

1- invariant ubs.

As ^{4x4} diagonal sum of representation is independent
 in the case of irreducible representations.

pps $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_l$ is orthogonal function
 it expands into the coef. of ψ is p. matrix c

$$p_{\mu\nu} = \sum_i c_{\mu i} c_{\nu i}$$

ubs

$\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_e$ expands into the matrix

$$p'_{\mu\nu} = \sum_i c'_{\mu i} c'_{\nu i}$$

ubs

$$\psi = \sum_n c_n \psi_n = \sum_n c'_n \varphi_n$$

ubs $\psi_n = \sum_\nu a_{n\nu} \varphi_\nu$ *

ubs $\tilde{\varphi}_\mu = \sum_n \tilde{a}_{\mu n} \psi_n$

ubs $\int \tilde{\varphi}_\mu \psi_n d\omega = \delta_{\mu n}, \int \tilde{\varphi}_\mu \varphi_\nu d\omega = \delta_{\mu\nu}$

$$\sum_n \tilde{a}_{\mu n} a_{n\nu} = \delta_{\mu\nu}$$

~~ubs~~ $a_{m\mu}$ is the $\delta_{m\mu}$.

$$\sum_n (\sum_m \tilde{a}_{m n} a_{n\mu}) a_{n\nu} = a_{\mu\nu}$$

ubs $\tilde{a}_{\mu n}$ is the $\delta_{\mu n}$.

$$1 / (\sum_m \tilde{a}_{m n} a_{n\mu}) = 1.$$

* of the other side $a_{n\mu}$ is the $\delta_{n\mu}$.

$$\sum_n \tilde{a}_{n\mu} \psi_n = \varphi_\mu.$$

$$\therefore \sum_n a_{n\mu} \tilde{a}_{n\mu} = \delta_{\mu\mu}.$$

$$c'_\mu = \sum_n c_n a_{n\mu} \quad \tilde{c}'_\mu = \sum_n \tilde{c}_n \tilde{a}_{n\mu}$$

$$\tilde{c}'_\mu c'_\nu = \sum_{m,n} \tilde{a}_{m\mu} a_{n\nu} \tilde{c}_m c_n$$

$$p'_{\mu\nu} = \sum_{m,n} \tilde{a}_{m\mu} a_{n\nu} p_{mn}$$

$$\begin{aligned} &= \cancel{A S P S^{-1}} \\ &= \sum_{nm} A_{\nu n} p_{nm} A^{-1}_{\mu n} \end{aligned}$$

using eq. 52 L.

$$A_{\nu n} = a_{n\nu}, \quad A^{-1}_{\mu n} = \tilde{a}_{n\mu}$$

$$(AA^{-1})_{\nu\mu} = \sum_n A_{\nu n} A^{-1}_{\mu n} = \sum_n a_{n\nu} \tilde{a}_{n\mu} = \delta_{\nu\mu}$$

$$AA^{-1} = I, \quad A^{-1} = A^{-1}$$

$$\sum_\mu p'_{\mu\nu} = \sum_{mn} (A^{-1}A)_{m\nu} p_{mn} = \sum_m p_{mn}$$

$$(p')_{\nu\mu} = p' = A p A^{-1}$$

$$(p')^p = A p^p A^{-1}$$

$$\sum_\mu (p')^p_{\mu\nu} = \sum_{mn} (A^{-1}A)_{m\nu} (p^p)_{mn} = \sum_m (p^p)_{mn}$$

using U to diagonalize, as repres. with

$$p = \begin{pmatrix} 0 & & & \\ & 0 & & \\ & & 1 & \\ & & & 0 & \dots \end{pmatrix}$$

with 0 or 1, but not with negative id's.

$$p^p = D(x p) \text{ for } x = 0, 1, 2, \dots$$

$$x = 1 \quad x \quad x \quad x$$

$$D(\rho) = \sum_{i=1}^l p_{ii} = 1$$

$$\therefore \rho = \begin{pmatrix} \frac{1}{l} & & & \\ & \frac{1}{l} & & \\ & & \ddots & \\ & & & \frac{1}{l} \end{pmatrix}$$

eps. の state への probab. は equal かつ

$$U = l \left(\frac{1}{l} \log \frac{1}{l} \right) = -\log l$$

U の minimum value である。

eps system の state の probab. は equal かつ U : max. 値からなる U : min. 値である。

この中間の場合、基底 ψ_1, ψ_2, \dots による ρ は diagonal である。

$$\rho = \begin{pmatrix} w_1 & & & \\ & w_2 & & \\ & & \ddots & \\ & & & w_l \end{pmatrix}$$

$$\forall i, \sum_{i=1}^l w_i = 1 \quad \therefore 0 \leq w_i \leq 1$$

この場合、

$$U = \sum_i w_i \log w_i$$

$$\left(\text{min } U \quad \delta U = \sum_i \delta w_i (\log w_i + 1) = 0 \right.$$

$$\delta 1 = \sum_i \delta w_i = 0$$

より、

$$\log w_i = \lambda - 1, \quad w_i = e^{\lambda - 1}$$

$$\sum_i w_i = l e^{\lambda - 1} = 1, \quad \log(\lambda - 1) = \log \frac{1}{l}, \quad w_i = \frac{1}{l} \quad \left. \right)$$

この場合 time と共に representation の仕方を変えていく
 とする。この変換は $0 \leq t \leq t_1$ の ψ_1, ψ_2, \dots から

$\tilde{\psi}_1 = S\psi_1, \tilde{\psi}_2 = S\psi_2, \dots$ への変換を施す。
 この operator S は matrix である。

$$\int \tilde{\psi}_\mu \psi_\nu dv = \int \left(e^{-\frac{iH}{\hbar} t} \tilde{\psi}_\mu \right) \left(e^{\frac{iH}{\hbar} t} \psi_\nu \right) dv$$

$$= \int \tilde{\psi}_\mu \psi_\nu dv = \delta_{\mu\nu}$$

$$\therefore \frac{\partial}{\partial t} \left\{ \int \tilde{\psi}_\mu \psi_\nu dv \right\} = \int \left\{ \frac{\partial \tilde{\psi}_\mu}{\partial t} \psi_\nu + \tilde{\psi}_\mu \frac{\partial \psi_\nu}{\partial t} \right\} dv$$

$$= \int \left\{ \left(-\frac{i}{\hbar} \tilde{H} \tilde{\psi}_\mu \right) \psi_\nu + \tilde{\psi}_\mu \left(\frac{i}{\hbar} H \psi_\nu \right) \right\} dv = 0$$

この場合、 ρ or $\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ の形に ρ を
 表現すると ρ は $\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ の形に
 $\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ の形に ρ を表現する。この system の statistical
 irreversibility は $\lambda > 0$ である。

time axis 上の ρ は $\rho = -i \lim_{t \rightarrow \infty} \rho(t)$ である。
 この ρ は $\rho = -i \lim_{t \rightarrow \infty} \rho(t)$ である。

この Hamiltonian は ρ の perturbation term
 である。この ρ は ρ の perturbation term である。
 この ρ は ρ の perturbation term である。この ρ は ρ の
 reaction term である。この ρ は ρ の reaction term である。

この場合、nucleus の field は electron の field
 である。nucleus の field は ρ の central field である。
 この potential は electron の Hamiltonian である。

系に於て ... とし、

の基底を

∴ I 空間に ϕ_1, ϕ_2, \dots の基底を
 取ると、 I の任意の variable z に対して ϕ_1, ϕ_2, \dots の基底
 を用いて I 空間に Ψ を展開する。 Ψ の基底を ϕ_n
 とし、 $f(z)$ の基底を χ_n とし、 $f(z)$ の基底を χ_n

$$\int \tilde{\Psi} f(z) \Psi dQ dq = f(z_1)$$

$$\text{即ち } \int \tilde{\Psi} \Psi dQ dq = 1$$

$$\text{今 } \Psi = \sum_n \chi_n(q) \phi_n(Q) \text{ とおくと}$$

$$\sum_n \int \tilde{\Psi}(q) \chi_n(q) f(z) \phi_n(Q) dQ dq = f(z_1)$$

f は基底を χ_n とし、 $f(z_1) = 1$ 、 $f(z_\mu) = 0$ for $\mu = 2, \dots$

$$\therefore \int \tilde{\Psi}(q) \chi_1(q) \phi_1(Q) dQ dq = 1$$

$$\therefore \int (\tilde{\Psi} - \tilde{\chi}_1(q) \phi_1(Q)) (\Psi - \chi_1(q) \phi_1(Q)) dQ dq = 0$$

$$\therefore \tilde{\Psi} = \tilde{\chi}_1(q) \phi_1(Q)$$

$$\int \tilde{\chi}_1(q) \phi_1(Q) \chi_1(q) \phi_1(Q) dQ dq = 1$$

wave equation

$$i\hbar \frac{\partial \chi_1}{\partial t} = H \chi_1 \text{ 而して } I \text{ 空間に } \phi_1 \text{ の基底を}$$

$$i\hbar \frac{\partial \chi_1}{\partial t} \phi_1 = H \chi_1 \phi_1$$

基底を ϕ_1 とし、 ϕ_1 を基底 Q として展開する

$$i\hbar \frac{\partial \chi_1}{\partial t} = H_{eff} \chi_1 \text{ 也。 (} H_{eff} = \int \tilde{\phi}_1 H \phi_1 dQ \text{)}$$

波関数 χ_i の平均

Observables \bar{x} の平均

H_0 is Hamiltonian of unperturbed system ($H_0 = T + V$)
 \therefore I is perturbing system of state ψ of H_0 by
 perturbation Hamiltonian H_1 .

ψ is a state of H_0 with energy E_0 . I is a state of H_1 with energy E_1 .
 wave eq. of solution $\chi_i(q)$ of H_0 is $H_0 \chi_i = E_i \chi_i$.
 I is a state of H_1 with energy E_1 .
 χ_1, χ_2, \dots are states of H_1 .

Observables \bar{x} の平均

$$\bar{x} = \frac{1}{\mu} \int \tilde{\chi}_i^* x \chi_i dq \leftarrow \bar{x} = \sum_{\mu, \nu} (\tilde{\chi}_\mu^* x \chi_\nu) d q_\mu d q_\nu$$

Observables \bar{x} の平均

I system of ψ is $\psi = \sum \tilde{\chi}_i(q) \psi_i(q)$.
 $\psi_i(q) = \sum \chi_j(q) \psi_{ij}(q)$.

\therefore ~~Observables \bar{x} の平均~~ $\bar{x} = \int \sum \tilde{\chi}_i^* x \chi_i dq$.

$$\int \sum \tilde{\chi}_i^* x \chi_i dq$$

$$= \sum_i \tilde{\chi}_i^* x \chi_i$$

$$\int \sum \tilde{\chi}_i^* x \chi_i dq = 1.$$

density matrix ρ の平均 \bar{x} の平均
 ρ is matrix of ψ .

$$\bar{x} = \int \tilde{\chi}_i(q) x(q, q') \chi_i(q') dq dq'$$

$\chi_{\mu} = \sum_m C_m^{(\mu)} \psi_m$ basis expansion of χ_{μ}
 $\chi_{\mu}(q) \chi_{\nu}(q) = \sum_m \sum_n C_m^{(\mu)} C_n^{(\nu)} \psi_m(q) \psi_n(q)$

$\bar{\chi} = \sum_{m,n} C_m^{(\mu)} C_n^{(\nu)} \cdot \chi_{nm}$
 20.4.2. 921.
 $\chi_{nm} = \int \tilde{\psi}_n(q) \chi \psi_m(q) dq$

22.2. density matrix element ρ_{mn}

$\rho_{mn} = \sum_{\mu} C_m^{(\mu)} C_n^{(\mu)}$

22.4.1. 924

$\bar{\chi} = D(\rho \chi)$

24.2.

24.2.1. 925. Hamiltonian density matrix or Schrödinger wave eq.

$i\hbar \frac{\partial \chi_{\mu}}{\partial t} = H_{\mu\nu} \chi_{\nu}$

24.2.2. 926

$\sum_m i\hbar \dot{C}_m^{(\mu)} \psi_m = H_{\mu\nu} \sum_m C_m^{(\nu)} \psi_m$

24.2.3. 927. $\dot{C}_m^{(\mu)}$ equation of motion

$i\hbar \dot{C}_m^{(\mu)} = \sum_{\nu} H_{\mu\nu} C_{\nu}^{(\mu)}$

24.2.4. 928

$-i\hbar \dot{C}_m^{(\mu)} = \sum_{\nu} C_{\nu}^{(\mu)} H_{\mu\nu}$

$i\hbar \dot{\rho}_{mn} = \sum_{\nu} (i\hbar \dot{C}_n^{(\nu)} C_m^{(\nu)} + i\hbar C_n^{(\nu)} \dot{C}_m^{(\nu)})$

11 X

$$\begin{aligned}
 i\hbar \dot{p}_{mn} &= \sum_{\nu} \left(- \sum_{\lambda l} \hat{c}_l^{\lambda\nu} H_{ln} c_m^{\nu} + \sum_{\lambda l} \hat{c}_n^{\nu\lambda} H_{ml} c_l^{\lambda} \right) \\
 &= \sum_{\nu l} \left(p_{ml}^{\nu\nu} H_{ln}^{\nu\nu} + H_{ml}^{\nu\nu} p_{ln}^{\nu\nu} \right) \\
 &\neq \sum_l \sum_{\nu\lambda} \left(p_{ml}^{\nu\lambda} H_{ln}^{\lambda\nu} + H_{ml}^{\nu\lambda} p_{ln}^{\lambda\nu} \right)
 \end{aligned}$$

$$\therefore i\hbar \dot{p} = \sum_{\nu} (p^{\nu\lambda} H^{\lambda\nu} - H^{\lambda\nu} p^{\nu\lambda})$$

$$\begin{aligned}
 \text{then } i\hbar \sum_m \dot{p}_{mm} &= - \sum_{m l} \sum_{\nu\lambda} \left(p_{ml}^{\nu\lambda} H_{ln}^{\lambda\nu} - H_{ml}^{\nu\lambda} p_{ln}^{\lambda\nu} \right) \\
 &= 0. \quad \therefore D(p) = \text{const.} = 1
 \end{aligned}$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_m (p^2)_{mm} = i\hbar \sum_{mn} (\dot{p}_{mn} p_{nm} + p_{mn} \dot{p}_{nm})$$

$$= \sum_{m l n} \left(p_{ml}^{\nu\lambda} H_{ln}^{\lambda\nu} p_{nm} - p_{nl}^{\nu\lambda} H_{ml}^{\lambda\nu} p_{nm} \right)$$

$$- \sum_{\nu\lambda} \left(p_{ml}^{\nu\lambda} H_{ln}^{\lambda\nu} p_{nm} - H_{ml}^{\nu\lambda} p_{ln}^{\lambda\nu} p_{nm} \right)$$

$$- \sum \left(p_{nm} p_{nl}^{\nu\lambda} H_{ml}^{\lambda\nu} - p_{nl}^{\nu\lambda} p_{nm} H_{ml}^{\lambda\nu} \right)$$

$$- \sum_{\nu\lambda} \left(p_{nm} p_{nl}^{\nu\lambda} H_{ml}^{\lambda\nu} - H_{ml}^{\nu\lambda} p_{nl}^{\lambda\nu} p_{nm} \right)$$

$$= - 2 \sum_{\nu\lambda} \sum \left(p_{ml}^{\nu\lambda} H_{ln}^{\lambda\nu} - H_{ml}^{\nu\lambda} p_{ln}^{\lambda\nu} \right) p_{nm}$$

$$\begin{aligned}
 i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_m (p^2)_{mm} &= i\hbar \sum_{m, k, l} (p_{mk} p_{kl} p_{lm} + p_{mk} \dot{p}_{kl} p_{lm} + p_{mk} p_{kl} \dot{p}_{lm}) \\
 &= 3i\hbar \sum_{m, k} \dot{p}_{mk} (p^2)_{km}
 \end{aligned}$$

n
 n

$$D(p \log p) = (p-1) \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n - p \sum_{n=1}^{\infty} (1-p)^n / p$$

in $\mathbb{R} \sim \mathbb{Z}$ is analytically

$$\begin{aligned} (1+x) \log(1+x) \Big|_{x=0} &= 0 \\ \frac{d}{dx} (x \log(1+x)) &= 1 + \log(1+x) = 1 \\ \frac{d}{dx} (x \log x) &= 1 + \frac{1}{x} = 1 \\ \frac{d}{dp} (p \log p) &= 1 + \frac{1}{p} = 1 \\ \frac{d}{dp} (p \log p) &= 1 + \frac{1}{p} = 1 \\ \frac{d}{dp} (p \log p) &= 1 + \frac{1}{p} = 1 \end{aligned}$$

with 2 it.

$$-(1-p) + \sum_{p=2}^{\infty} \frac{(1-p)^p}{(p-1)p}$$

with 1 .

$$\frac{d}{dt} (1-p)^p = \sum_k \dot{p}_{mk} (1-p)^{p-1}$$

~~$$\frac{d}{dt} (1-p)^p = -p \sum_k$$~~

$$\frac{d}{dt} (p \log p)_{mn} = \sum_k \dot{p}_{mk} (\log p + 1)_{kn}$$

$$\frac{d}{dt} \sum_m (p \log p)_{mm} = \sum_{mk} \dot{p}_{mk} (\log p)_{km}$$

$$\text{it } \frac{d}{dt} \sum_m (p \log p)_{mm} = - \sum_{l, m, n} \dot{p}_{ml} (p_{nl} H_{ln}^{\lambda\nu} - H_{ml}^{\lambda\nu} p_{ln}) \log p_{mn}$$

~~$$= - \sum_{l, m, n} (\tilde{H}_{nl}^{\lambda\nu} p_{ml} p_{ln} - H_{ml}^{\lambda\nu} p_{ln})$$~~

if p is diagonal then $\dot{p}_{ml} = 0$.

$$= - \sum_{l, m, n} (p_{ml}^{\lambda\nu} H_{ln}^{\lambda\nu} - H_{ml}^{\lambda\nu} p_{ln}^{\lambda\nu}) \log p_{mn}$$

$$= - \sum_{l, m, n} (p_{lm}^{\lambda\nu} H_{nl}^{\lambda\nu} - H_{lm}^{\lambda\nu} p_{nl}^{\lambda\nu}) \log p_{ll}$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{l, m, n} (p_{lm}^{\lambda\nu} H_{nl}^{\lambda\nu} - H_{lm}^{\lambda\nu} p_{nl}^{\lambda\nu}) (\log p_{ll} - \log p_{mn})$$

$$= \sum_{l, m, n} (p_{lm}^{\lambda\nu} H_{nl}^{\lambda\nu} - H_{lm}^{\lambda\nu} p_{nl}^{\lambda\nu}) (\log p_{ll} - \log p_{mn})$$

1つ目

$$\begin{aligned}
 P_{lm} H_{ml}^{vA} &= \sum_{\nu \neq \lambda} \tilde{C}_m^\nu C_l^\lambda \int \tilde{\Psi}_m^\nu \tilde{U}_\nu H \Psi_l^\lambda U_\lambda \, dq dQ \\
 &= \int \tilde{\Psi}_m^\nu \tilde{U}_\nu H \Psi_l^\lambda U_\lambda \, dq dQ \\
 \Psi &= \sum_{m, \mu} C_m^\mu \Psi_m U_\mu = \sum_m \tilde{\Psi}_m^\mu U_\mu \Psi_m
 \end{aligned}$$

2つ目

12.1 - 2つ目の系 \tilde{U}_ν は、自由系 $0+1$ system の状態

を $\Psi(q, Q)$ とする。2つ

$$\Psi(q, Q) = \sum \chi_\mu(q) U_\mu(Q)$$

この expression を U_μ に χ_μ に対して δ 系 orthogonal である

$$\chi_\mu(q) = \int \tilde{U}_\mu(Q) \Psi(q, Q) \, dQ$$

これは

$$\int \chi_\nu(q) \chi_\mu(q) \, dq = \delta_{\mu\nu} = \lambda_\mu \delta_{\mu\nu}$$

また

$$\int dq \int dQ \tilde{U}_\nu(Q) \Psi(q, Q) \int dQ' \tilde{U}_\mu(Q') \Psi(q, Q') = \lambda_\mu \delta_{\mu\nu}$$

これは

$$\int \tilde{\Psi}(q, Q) \Psi(q, Q') \, dq = K(Q', Q)$$

これは

$$\iint \tilde{U}_\mu(Q) K(Q', Q') U_\nu(Q') \, dQ \, dQ' = \lambda_\mu \delta_{\mu\nu}$$

$\sum_\mu U_\mu(Q)$

$$\int K(Q, Q') U_\nu(Q') \, dQ' = \lambda_\mu U_\nu(Q)$$

$\therefore U_\mu, U_\nu, \dots$ などは、この integral equation の eigen functions である。これは

$\frac{\chi_1}{\sqrt{\chi_1}}, \frac{\chi_2}{\sqrt{\chi_2}}, \dots$ or orthogonal normalized

functions. i.e. ψ_1, ψ_2, \dots or ϕ_1, ϕ_2, \dots
 $\sqrt{\chi_1} = c_1, \sqrt{\chi_2} = c_2, \dots$ or c_1, c_2, \dots

$$\Psi = \sum_{\mu} c_{\mu} \psi_{\mu}(q) \psi_{\mu}(R)$$

we say

density matrix ρ is $\rho = \frac{1}{Z} \sum_{\mu} c_{\mu} c_{\mu}^{\dagger} \psi_{\mu}(q) \psi_{\mu}(R)$

$$\rho = \sum_{\mu} c_{\mu} c_{\mu}^{\dagger} \psi_{\mu}(q) \psi_{\mu}(R) = \sum_{\mu} W_{\mu} \chi_{\mu}$$

$$\rho_{mn} = \sum_{\mu} c_{\mu} c_{\mu}^{\dagger} \psi_{\mu}(q) \psi_{\mu}(R)$$

can be 0 if system is

$$\sum_{\mu} c_{\mu} \psi_{\mu}$$

is state with z or ψ_{μ} is ψ_{μ}

is density matrix $\rho = \begin{pmatrix} w_1 & & \\ & w_2 & \\ & & \dots \end{pmatrix}$ is ρ is

is $\rho_{mn} = \sum_{\mu} c_{\mu} c_{\mu}^{\dagger} \psi_{\mu}(q) \psi_{\mu}(R)$

$$\rho_{mn} = \sum_{\mu} c_{\mu} c_{\mu}^{\dagger} \psi_{\mu}(q) \psi_{\mu}(R) = \rho_{mn} \delta_{\mu\nu} \delta_{\mu\rho}$$

$$i\hbar \dot{\rho}_{mn} = -\sum_{\mu} (p_{\mu l} H_{\mu n} - H_{\mu l} p_{\mu n})$$

$$= -\sum_{\mu} (p_{\mu l} H_{\mu n} - H_{\mu l} p_{\mu n})$$

$$= -2 \sum_{\mu} (W_{\mu} H_{\mu n} - H_{\mu n} W_{\mu})$$

$$i\hbar \sum_{\mu} \dot{\rho}_{mn} = -2 \sum_{\mu} (p_{\mu l} H_{\mu n} - H_{\mu l} p_{\mu n}) \rho_{\mu n}$$

$$= -2 \sum_{\mu} (H_{\mu n} - H_{\mu l}) \rho_{\mu n} = 0$$

$$i\hbar \sum_{\mu} \dot{\rho}_{mn} = -3 \sum_{\mu} (p_{\mu l} H_{\mu n} - H_{\mu l} p_{\mu n}) \rho_{\mu n} \rho_{\mu n} = 0$$

$$= -3 \sum_{\mu} (H_{\mu n} - H_{\mu l}) \rho_{\mu n} \rho_{\mu n}$$

$$= \sum_{kn} p_{nk} \tilde{a}_{nk} a_{kn}$$

$$\text{or } W'_m = \sum_n W_n |a_{mn}|^2$$

これは 2 系入る 2 系出る system $O+I$ 系 system の state Ψ の n 系 O 系 O -system の density matrix の Ψ -representation の diagonal trace

$$\begin{pmatrix} W_1 & & \\ & W_2 & \\ & & \ddots \end{pmatrix}$$

この trace, 逆変換方法 O -system ϕ_1, ϕ_2, \dots の I -system ψ_1, ψ_2, \dots の O -system の density matrix (trace) の O -system の density matrix (trace) (trace) (trace)

$$\begin{pmatrix} \sum_n W_n |a_{n1}|^2 & & \\ & \sum_n W_n |a_{n2}|^2 & \\ & & \ddots \end{pmatrix}$$

この形は、

この system の perturbation の out 系 ψ .

$$U = D(p \log p)$$

この system の ψ (trace) (trace) (trace).

この

$$\sum_m W_m \log W_m \geq \sum_m W'_m \log W'_m \text{ である.}$$

For a fixed value of W_n is $|a_{mn}|^2$ a fixed value or δ_{mn} or ϵ_{mn} .

$d_{mn} = |a_{mn}|^2$ is a fixed value or δ_{mn} or ϵ_{mn} .

$d_{mn} = \delta_{mn} + \epsilon_{mn}$ $d_{mn} = d_{nm}$
 $\epsilon_{mn} = \epsilon_{nm}$

Therefore $\sum_m d_{mn} = 1$ or $\sum_n d_{mn} = 1$

$\therefore \epsilon_{mn} = -(\epsilon_{mi} + \epsilon_{mj} + \dots + \epsilon_{ni} + \epsilon_{nj} + \dots + \epsilon_{nm})$

$\therefore d = \begin{pmatrix} 1 - \epsilon_{12} - \epsilon_{13} - \dots & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} & \dots \\ \epsilon_{21} & 1 - \epsilon_{21} - \epsilon_{23} - \dots & \epsilon_{23} & \dots \\ \epsilon_{31} & \epsilon_{32} & \dots & \dots \end{pmatrix}$

ϵ_{ij} is small neglect it

$\approx \begin{pmatrix} 1 - \epsilon_{12} & \epsilon_{12} & 0 & \dots \\ \epsilon_{21} & 1 - \epsilon_{21} & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 1 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}$

$\times \begin{pmatrix} 1 - \epsilon_{13} & \epsilon_{13} & 0 & \dots \\ \epsilon_{31} & 1 - \epsilon_{31} & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 1 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \times \dots \times \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 1 - \epsilon_{23} & \epsilon_{23} & 0 \\ 0 & \epsilon_{32} & 1 - \epsilon_{32} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$

$\therefore = \begin{pmatrix} 1 - \epsilon_{12} - \epsilon_{13} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} & \dots \\ \epsilon_{12} & 1 - \epsilon_{12} & 0 & \dots \\ \epsilon_{13} & 0 & 1 - \epsilon_{13} & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots \end{pmatrix} \times \dots \times \begin{pmatrix} \dots \\ \dots \\ \dots \\ \dots \end{pmatrix}$

↑ 1 個の自由度

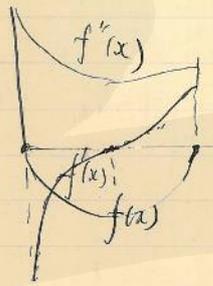
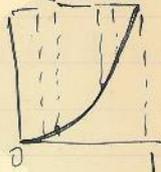
即ち w_1, w_2, \dots かつ w'_1, w'_2, \dots ~~を~~ $(\Delta x) < \Delta x$
 上の Δx の infinitesimal transf. を繰り返せば、
 又 w'_1, w'_2, \dots $(\Delta x) < \Delta x$ の infinitesimal
 transf. を n 回繰り返せば、 $n \Delta x$ の step での
 U' は U より大きくなる。従って、 U' は U
 より大きくなる。

∴ $d=1$ の initial U の U は maximum である。

2 次元の場合 U の 状態 $U = D\{f(x)\}$
 $f(x)$ は $(0, 1)$ の区間で $f''(x) < 0$ convex down-
 ward である。即ち $f''(x) < 0$ である。

∴ $U = D\{f(x)\}$

その意味の付く



この場合 $f(x)$ は $(0, 1)$ の区間で
 $f''(x) < 0$ である。これは classical の H-function
 と $d=1$ の case である。これは quantum
 statistical mechanics である

$S = -k \ln U$

この system の entropy は $S = -k \ln U$ である。これは
 system の $d=1$ の statistical operator ρ (or density matrix)
 である。これは unique である。これは $d=1$ の case である。

S は $d=1$ の case である。max. である。

$S = -k \ln U = -k \ln \int e^{-\beta H} \Omega$

これは $d=1$ の case である。これは stationary である。これは
 state density matrix ρ である。これは $d=1$ の case である。これは
 prob. P_i である。これは $d=1$ の case である。

©2022 YHAL, YITP, Kyoto University
京都大学基礎物理学研究所 湯川記念館史料室

16-4-12



1) 平均値の計算

2) 1 system of ψ is $\psi = \sum c_m \phi_m$ and $\langle \psi | \psi \rangle = 1$ is the condition.

$$\psi = \sum_m c_m \phi_m$$

$$m \begin{pmatrix} 0 & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & \dots & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

3) $\langle \psi | \psi \rangle = 1$

$$P_{mm} = \sum c_m^2$$

4) $\langle \psi | \psi \rangle = 1$ is the condition. $P_{mm} = 1$ is the condition.

5) $P = \text{const matrix}$ is $\langle \psi | \psi \rangle = 1$ is the condition. H is $\langle \psi | \psi \rangle = 1$ is the condition.

$$\frac{\partial P}{\partial t} = 0$$

6) stationary distribution is $\langle \psi | \psi \rangle = 1$ is the condition.

7) $\langle \psi | \psi \rangle = 1$ is the condition. H is $\langle \psi | \psi \rangle = 1$ is the condition.

$$P H - H P = 0$$

8) P is time $\langle \psi | \psi \rangle = 1$ is the condition. H is $\langle \psi | \psi \rangle = 1$ is the condition.

9) $\langle \psi | \psi \rangle = 1$ is the condition. H is $\langle \psi | \psi \rangle = 1$ is the condition. $P = \text{const} \times$ unit matrix is the condition.

129

perturbation を on - 2 t \cup n 変化する, 状態 ψ の state
 である。

しかし ψ , ψ (ii) の 状態の perturbation を on - 2 t s
 とする。

六月八日

ψ の Messungsprozess を 行う 系 - 2 t である。

測定系 ψ の system の Zustand を ψ_0 とする, ψ と
 interact する測定系 ψ の Zustand を ϕ_0 とし, ϕ_0 は
 わかっている。 ~~状態~~ 状態。 全結合 ψ の wave
 function.

$$\psi_0 \phi_0$$

この系 ψ の。

測定系 ψ と interact する。 ^{測定系 ψ の} wave function ψ の
 係数 c_n とし, ϕ_n は 測定系 ψ の eigenstate ϕ_1, ϕ_2, \dots
 を expansion する。

$$\sum_{n=1}^{\infty} c_n \phi_n$$

~~測定系 ψ の~~ 測定系 ψ の Zustand を ψ の interaction. ψ の expansion する
 ϕ_0 の場合 測定系 ψ の Zustand を ϕ_0 とする。 測定系 ψ の Zustand
 を ϕ_1, ϕ_2, \dots を expansion する。 ψ の Zustand を ψ の
 expansion する。 ψ の Zustand を ψ の expansion する。
 System の Zustand を ψ の expansion する。
 ψ_1, ψ_2, \dots are constant
 factor である。 ψ independent である。
 である。*

測定系 ψ の final state である。 ψ の state wave function
 である。 final state の wave function

$$\psi_n \phi_n$$

ψ の Zustand である。

ψ_0 is a function of x ?

* P.S. $\psi_n = a_n u_n$ independent of ψ_0
 for ψ is a function of x . u_n : normalized fn.
 a_n : constant ψ_0 is dependent of x .
 P.S. wave equation is linear ψ is a function of x
 is linear and dependent of x . P.S. w_m : orth. norm.
 $\psi_0 = \sum C_m w_m$
 for expansion ψ is a function of x . and C_m is linear
 and dependent of x , P.S.

$$a_n = \sum_m \alpha_{nm} C_m$$

for ψ is a function of x . $\psi = v$.
 $v_n = \sum_m \alpha_{nm} w_m$
 for v is a function of x .
 $\tilde{v}_n = \sum_m \alpha_{nm} w_m$

$$\alpha_{nm} = \int \tilde{v}_n w_m dx$$

$$a_n = \int \tilde{v}_n \sum_m C_m w_m dx$$

$$a_n = \int \tilde{v}_n \psi_0 dx$$

for ψ is a function of x .

for ψ , is a function of ψ_0 or normalized ψ is a function of x . $|a_n|^2$ is
 system of ψ_n for state a for prob. P.S. for ψ is a function of x
 is a function of x or a_n for ψ is a function of x is a function of x .

$$\int \tilde{\psi}_0 \psi_0 dx = 1$$

for ψ is a function of x

$$\sum_n |a_n|^2 = 1$$

orthogonal set.

$$\therefore \sum_n \tilde{a}_n \int v_n \psi_0 dx = \sum_n \int v_n \tilde{\psi}_0 dx \quad \text{if } a_n = 1$$

for any ψ_0 or,

$$\int \tilde{\psi}_0 (\psi_0 - \sum_n a_n v_n) dx = 0$$

for any ψ_0 .

$$\therefore \psi_0 = \sum_n a_n v_n$$

if v_1, v_2, \dots is an orthogonal normalized
for a complete set in \mathcal{H} .

if a_n are chosen such that ψ_0 is in \mathcal{H} ,
then the expansion is unique.

~~for~~

$$\psi_m = \sum_n a_{mn} \phi_n$$

$$\psi_k = a_{kn} \phi_n$$

for ψ .

$$\psi = \sum_{m,n} c_m a_{mn} \phi_n$$

$$\tilde{\psi}_m = \tilde{a}_{ml} \phi_l$$

$$\delta_{mk} = a_{kn} \tilde{a}_{nl} \delta_{nl}$$

for ψ .

$$a_{kn} \tilde{a}_{nl} \psi_n = \phi_k$$

$$W'_n = \left(\sum_m |c_m a_{mn}|^2 \right) = \sum_{k,m} \tilde{c}_k \tilde{a}_{kn} \cdot c_m a_{mn}$$

is \sim is ψ .

for ψ ~~is~~ ψ_m, ϕ_n or orthogonal, normalized

is \sim is ψ

$$\sum_m \tilde{a}_{mn} a_{mk} = \delta_{nk}$$

$$\sum_n \tilde{a}_{mn} a_{kn} = \delta_{mk}$$

is \sim is ψ .

for

$$a = (a_{mn})$$

is matrix is unitary is.

$$S^\dagger S = 1$$

\dagger : Hermitesche Konjugierte

$$W'_n = \sum_{k,m} \tilde{c}_k c_m \tilde{a}_{kn} a_{mn}$$

is

is ensemble $A \rightarrow$ system n for sum up ψ

$$W'_n = \sum_{i,k} W_n^{(i)} = \sum_{i,k} \tilde{c}_k^{(i)} c_m^{(i)} \tilde{a}_{kn} a_{mn}$$

$$= \sum_{k,m} \rho_{mk} \tilde{a}_{kn} a_{mn}$$

ensemble の ρ -matrix の ρ -representation の diagonal element である。 non-diagonal element は

$$P_{in} = \sum_k P_{kn} a_{kn} a_{in}$$

is. measurement によって system の phase の 変化を 測定する。 measurement によって system の phase の 変化を 測定する。

system への ensemble への U と U' への

$$U' = D(\rho' \log \rho') \\ = \sum W'_n \log W'_n$$

is. である。

$$\rho = \begin{pmatrix} W_1 & 0 \\ 0 & W_2 & 0 \\ & & \ddots \end{pmatrix}$$

for U and U' への

$$W'_n = \sum_m W_m |a_{mn}|^2$$

is. である。

is. a unitary matrix である。

$$U' = \sum W'_n \log W'_n \leq U = \sum W_n \log W_n$$

is. である。

is. (ii) の擾乱の perturbation である。

U への U' への 減少する。

is. U への U' への classical theory である。

H-function である。

is. (ii) の擾乱の perturbation である measurement

によって system の state への 減少する。

U への U' への 減少する。

is. である。

system's entropy & classical theory & etc.

$$S = -k D(\rho \log \rho)$$

& it's definition is as follows.

It is a deduction with the following assumptions. (1) It is a classical system.

(2) It is a representation in Φ .

(3) It is diagonal in Φ -representation.

(4) It is diagonal in Ψ -representation.

It is an ensemble of Ψ states (Ψ_1, Ψ_2, \dots) .

It is a classical system Ψ . It is a phase space.

It is a phase space Ψ & equally probable.

It is a phase space Ψ & equally probable.

It is a phase space Ψ & equally probable.

It is a phase space Ψ & equally probable.

It is a phase space Ψ & equally probable.

It is a phase space Ψ & equally probable.

It is a phase space Ψ & equally probable.

It is a phase space Ψ & equally probable.

It is a phase space Ψ & equally probable.

It is a phase space Ψ & equally probable.

It is a phase space Ψ & equally probable.

It is a phase space Ψ & equally probable.

$$\frac{\partial \Psi_i(t)}{\partial t} = + \frac{H}{i\hbar} \Psi_i(t) = - \frac{2\pi i}{h} H \Psi_i(t)$$

$$\frac{\partial \Psi_i(t)}{\partial t} = \dots \text{ etc}$$

$$\therefore \int \tilde{\Psi}_i(t) \Psi_k(t) dt = \int \tilde{\Psi}_i^{(0)} \Psi_k^{(0)} dt = \delta_{ik}$$

$\psi \sim W e^{2\pi i \frac{h x + y z}{l}}$

の波動関数

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi = \hbar \cdot \frac{h}{l} \psi$$

etc

の波動関数は満たすので、 p_x, p_y, p_z の
 $\hbar \frac{h}{l}, \hbar \frac{m}{l}, \hbar \frac{n}{l}$

の eigenwert n に対する eigenfunction ψ . 従って
 energy

$$E = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$$

の

$$\frac{\hbar^2}{2ml^2} (k^2 + m^2 + n^2)$$

の eigenwert n に対する eigenfunction ψ の
 固有 energy value E_0 に対して $k^2 + m^2 + n^2$ の値
 は E_0 である。

$$E_0 > \frac{\hbar^2}{2ml^2} (k^2 + m^2 + n^2)$$

$$\text{or } k^2 + m^2 + n^2 < \frac{2mE_0 l^2}{\hbar^2}$$

これは k, m, n の

$$|k|, |m|, |n| < \frac{\sqrt{2mE_0}}{\hbar} \cdot l$$

の範囲にあり得る。従って

固有 energy の eigenwert E_0 の値は > 1 .

$$\frac{\hbar^2}{2ml^2}$$

また E_0 が 1 より小さいときは、 l が大きくなる。
 このとき $1 < E_0 < 1$ となる。

$$\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$$

$$\rho = \begin{pmatrix} w_1 & & 0 \\ & w_2 & \\ 0 & & \ddots \\ & & & w_n \end{pmatrix}$$

つまり、 $1 = \sum_n w_n$ (1)

$$E = \sum_n E_n w_n$$
 (2)

つまり、 $E_n = H \psi_n$ ψ_n は state の mean energy. (定常状態)

system の state は perturbation of negligible to system の state である stationary state である。つまり、

$\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ は stationary state である。つまり、 ρ は diagonal である。

つまり、 E_n は ψ_n の state energy である。

$$U = -k_B T \sum_n w_n \log w_n$$

つまり (2) の条件の下で U の minimum を求めよう。

$$\delta U + \lambda \delta E + \mu \delta 1 = 0$$

$$\text{or } (\log w_n + 1) \delta w_n + \lambda \frac{\delta E}{\delta w_n} + \mu \frac{\delta 1}{\delta w_n} = 0$$

$$\text{or } w_n = e^{-1 - \lambda - \mu E_n}$$

$$a = e^{-1 - \lambda}$$

$$w_n = a e^{-\mu E_n}$$

$$\sum w_n = 1 \quad (3)$$

$$a = \frac{1}{\sum_n e^{-\mu E_n}}$$

$$E = \sum_n E_n w_n \quad (4)$$

$$E = \frac{\sum_n E_n e^{-\mu E_n}}{\sum_n e^{-\mu E_n}} = \frac{d}{d\mu} \log Z(\mu)$$

つまり classical theory
 は canonical ensemble である。
 (つまり $\mu = 1/k_B T$)

$$\lim_{T \rightarrow 0} \log Z(\frac{1}{kT}) = \sum_n e^{-\mu \epsilon_n} / kT$$

15

例 1. $Z(\mu) = \sum_n e^{-\mu \epsilon_n} = D(e^{-\mu H})$

(∵ H diagonal matrix diagonal element
 or $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots$)

$$U = \sum_n a e^{-\mu \epsilon_n} \cdot (\log a \cdot \pm \mu \epsilon_n)$$

$$= \sum_n a e^{-\mu \epsilon_n} - \mu E$$

$$= \log a - \mu E$$

$$a = \frac{1}{Z(\mu)}$$

$$-U = \log Z(\mu) + \mu E$$

∵ $Z(\mu)$ μ is constant の物理的意義は、 μ を一定とする
 ⇒ system I, II から生じる 系 III の system. I+II である。

I の density matrix $\rho^{(I)}$
 II " " " $\rho^{(II)}$
 I+II " " " $\rho^{(I+II)}$

∴ $\rho^{(I+II)}$ system I の状態 ψ の 基底 ψ_i として I-system として

$$\rho^{(I+II)} = D(\rho^{(I)}) = \sum_{\alpha, \beta} \rho_{\alpha\beta} \rho_{\alpha\beta}^{(I)}$$

例. $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_l$ の eigenfunctions として representation

$$\lambda_{\alpha\beta} = \int \tilde{\psi}_\alpha \tilde{\psi}_\beta dV$$

(I+II)-system の基底 ψ_i として $\rho^{(I+II)}$ の基底 ψ_i

For $(I+II)$ -system \hat{H} is the sum of \hat{H}_I and \hat{H}_{II}
 and the wave function is Ψ .

$$\bar{y}^{(II)} = D(y \rho^{(II)}) \quad y_{\mu\nu} = \int \tilde{u}_\mu y_\nu dV_2$$

$$= \sum_{\mu, \nu} y_{\mu\nu} \rho_{\mu\nu}^{(II)}$$

Let \hat{H}_{II} eigenfunctions $u_1, u_2, \dots, u_\lambda$
 and their representation.

For $(I+II)$ -system \hat{H} is the sum of \hat{H}_I and \hat{H}_{II}

$$\Phi = \sum c_{mp} \psi_m u_p$$

Let ψ_m expand in \mathbb{R} . $\psi_m u_p$ are $l \times \lambda$ matrix
 functions with orthogonal normalized vectors. $\rho^{(I+II)}$ element
 $(I+II)$ -system $\rho^{(I+II)}$ element

Let

For $(I+II)$ -system \hat{H} is the sum of \hat{H}_I and \hat{H}_{II}

$$\bar{x}^{(I+II)} = D(x \rho^{(I+II)})$$

$$= \sum_{m, n} \sum_{p, q} x_{mp, nq} \rho_{mp, nq}^{(I+II)}$$

Let ψ_m
 Let

$$x_{mp, nq} = \int \int \tilde{\psi}_m \tilde{\psi}_n \psi_p \psi_q dV_1 dV_2$$

Let ψ_m expand in \mathbb{R} . ψ_m are $l \times l$ matrix

$$x_{mp, nq} = \int \int \tilde{\psi}_m \tilde{\psi}_n \psi_p \psi_q dV_1 \cdot \delta_{pq} = x_{mn} \delta_{pq}$$

$$\therefore \bar{x}^{(I+II)} = \sum_{m, n, p} x_{mn} \rho_{mp, mp}^{(I+II)}$$

しかし、IとIIの結合系全体の平均値は Iの system だけのも
 も、I+II の system を考えれば変りはない。

$$\overline{\chi}^{(I)} = \overline{\chi}^{(I+II)}$$

$$\text{or } \sum_{mn} \chi_{mn} p_{mn}^{(I)} = \sum_{mn} \chi_{mn} \sum_{\mu} p_{\mu n, m\mu}^{(I+II)}$$

この関係から χ に関する式を得る。

$$p_{mn}^{(I)} = \sum_{\mu} p_{\mu n, m\mu}^{(I+II)}$$

同様にして

$$\text{or } p_{\nu\mu}^{(II)} = \sum_{m} p_{m\nu, m\mu}^{(I+II)}$$

同様にして

さて system I, system II のそれぞれは canonical ensemble を作る。

$$\rho^{(I)} = \begin{pmatrix} w_1^{(I)} \\ w_2^{(I)} \\ \vdots \end{pmatrix}$$

$$w_n^{(I)} = a_n e^{-\beta \epsilon_n^{(I)}} \\ a_n = \frac{1}{\sum_n e^{-\beta \epsilon_n^{(I)}}}$$

$$\text{or } a_n = \frac{1}{Z_1(\mu)}$$

$$F^{(I)} = -\frac{d}{d\mu} \{ \log Z_1(\mu) \}$$

$$\rho^{(II)} = \begin{pmatrix} w_1^{(II)} & & & \\ & w_2^{(II)} & & \\ & & \ddots & \\ & & & 0 \end{pmatrix}$$

etc

For I+II total of ~~states~~ $\{ \text{states} \}$ \rightarrow system
 is in canonical ensemble $\{ \text{states} \}$

$$\sum_{\mu} P_{mp, mp}^{(I+II)} = P_{nn}^{(II)} = w_n^{(II)} \delta_{nn}$$

$$\sum_{\mu} P_{mp, mp}^{(I+II)} = P_{\mu\mu}^{(II)} = w_{\mu}^{(II)} \delta_{\mu\mu}$$

For (I+II) system of $E = E^{(I)} + E^{(II)}$ average
 energy \bar{E} equilibrium state \rightarrow density matrix
 is \rightarrow representation is

$$\rho^{(I+II)} = \begin{pmatrix} w_1^{(I+II)} & & & \\ & w_2^{(I+II)} & & \\ & & \ddots & \\ & & & w_L^{(I+II)} \end{pmatrix} \quad L = \ell\lambda$$

$$w_N^{(I+II)} = A a_N e^{-\mu_N E_N^{(I+II)}} \quad L = \ell\lambda$$

$$a_N = \frac{1}{\sum_N e^{-\mu_N E_N^{(I+II)}}} = \frac{1}{\log Z_S(\mu_S)}$$

$$\bar{E}^{(I+II)} = -\frac{d}{d\mu_S} \{ \log Z_S(\mu_S) \}$$

~~2.2.2~~ $Z_1(\mu) = D(e^{-\mu_1 H^{(I)}})$
 $Z_2(\mu_2) = D(e^{-\mu_2 H^{(II)}})$
 $Z_3(\mu_3) = D(e^{-\mu_3 H^{(I+II)}})$

is a form of $Z_2 Z_3(\mu_3)$ in $I+II$ representation
 $I+II$ matrix

is a form of Z_1 , Z_2 and Z_3 in I .

represent $Z_3(\mu_3)$ in I and II μ
 $Z_3(\mu_3) = \sum_{m, m'} e^{-\mu_3 (\epsilon_m^{(I)} + \epsilon_{m'}^{(II)})}$

$= \sum_m e^{-\mu_3 \epsilon_m^{(I)}} \cdot \sum_{m'} e^{-\mu_3 \epsilon_{m'}^{(II)}}$
 $= Z_1(\mu_3) Z_2(\mu_3)$

$E^{(I+II)} = E^{(I)} + E^{(II)}$

$\frac{d}{d\mu_3} \log Z_3(\mu_3) = \frac{d}{d\mu_1} \log Z_1(\mu_1) + \frac{d}{d\mu_2} \log Z_2(\mu_2)$

$\frac{d}{d\mu_3} \log Z_3(\mu_3) = \frac{d}{d\mu_1} \log Z_1(\mu_1) + \frac{d}{d\mu_2} \log Z_2(\mu_2)$

is a form of $Z_1(\mu)$ in I and $Z_2(\mu)$ in II

is a form of $Z_1(\mu)$ in I and $Z_2(\mu)$ in II
 μ_1 and μ_2 are I and II respectively. μ_3 is
 $I+II$ matrix

System I, II の energy は ϵ

$$- \frac{d}{d\mu_1} \log Z_1(\mu_1), - \frac{d}{d\mu_2} \log Z_2(\mu_2) \text{ である}$$

この2つの系を結合して I+II-system として μ_1, μ_2 の関数として energy の関数として ϵ を考える。

ここで μ_1, μ_2 を μ とし constant temperature として $\mu = \frac{1}{kT}$ と置く。

(この $\mu_1 = \mu_2 = \mu = \frac{1}{kT}$)

~~ideal gas~~ classical system として canonical ensemble を考える。

$$\mu = \frac{1}{kT}$$

この系 ϵ の理想気体の状態数 Ω

$$W_n = a e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}}$$

この系 ϵ の状態数 Ω

$$-U = \log Z \left(\frac{1}{kT} \right) + \frac{E}{kT}$$

これは classical theory として entropy S

$$S = -kU$$

を define すると

$$S = k \log Z \left(\frac{1}{kT} \right) + \frac{E}{T}$$

ここで

$T \rightarrow \infty$ の limit として $\epsilon_1 < \epsilon_2 < \dots$

$E \rightarrow \epsilon_1$ である。

$$a e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}} = a \text{ for } \epsilon_n = \epsilon_1, \\ = 0 \text{ for } \epsilon_n > \epsilon_1.$$

©2022 YHAL, YITP, Kyoto University
 京都大学基礎物理学研究所 湯川記念館資料室

$$\mu = \frac{1}{kT} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$$

$$T = \frac{1}{k\beta} \quad \frac{\partial}{\partial T} = -k\beta^2 \frac{\partial}{\partial \beta}$$

64

18

$$\lim_{T \rightarrow 0} k \log 2 \left(\frac{1}{kT} \right) = -\frac{\epsilon_1}{kT}$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T) = \lim_{T \rightarrow 0} k \log \sum_n e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}} + kT \frac{d}{dT} \log \sum_n e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}}$$

$$= \lim_{T \rightarrow 0} \left\{ k \frac{d}{dT} \left[T \cdot \log \sum_n e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}} \right] \right\}$$

$$= k \cdot \frac{d}{dT} \left\{ T \left(-\frac{\epsilon_1}{kT} \right) + T \log \left(1 + \sum_{n=2}^{\infty} e^{-\frac{\epsilon_n - \epsilon_1}{kT}} \right) \right\}$$

$$= k e^{-\frac{(\epsilon_2 - \epsilon_1)}{kT}} \cdot kT \cdot \frac{e^{-\frac{(\epsilon_2 - \epsilon_1)}{kT}}}{kT^2} = 0$$

Then ~~the~~ ^{the} minimum energy of Eigenwert. or eigenfunctions
 $S_{T=0} = 0$

$$\epsilon_1 = \epsilon_2 = \dots = \epsilon_f < \epsilon_{f+1} \dots$$

or w.

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T) = \lim_{T \rightarrow 0} \left\{ k \frac{d}{dT} \left[T \log e^{-\frac{\epsilon_1}{kT}} + T \log f \right] \right\}$$

$$= k \log f$$

or w.

$$(2A) \quad S = -k \sum_n w_n \log w_n$$

$$w_n = a e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}}$$

ϵ_0 : minimum energy

f : degree of degeneration

$$S = -k \sum_n \frac{1}{f} \log \frac{1}{f} \cdot f$$

$$= k \log f$$

§ 5. Assembly of Similar Systems

これは N - 個の dynamical system の statistical properties

を論ずる - 個々の system ではなく

個々の system ではなく system 全体の system (assembly) について論ずる。

system 1, 2, ... N の state ψ wave function $\Psi(q_1^{(1)}, q_2^{(1)}, \dots) = \Psi(q^{(1)})$, $\Psi(q_1^{(2)}, q_2^{(2)}, \dots) = \Psi(q^{(2)})$

etc. Ψ は orthogonal normalized function の set.

$$\begin{matrix} \Psi_1(q^{(1)}) & \Psi_2(q^{(1)}) & \dots & \Psi_L(q^{(1)}) \\ \Psi_1(q^{(2)}) & \Psi_2(q^{(2)}) & \dots & \Psi_L(q^{(2)}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1(q^{(N)}) & \Psi_2(q^{(N)}) & \dots & \Psi_L(q^{(N)}) \end{matrix}$$

Ψ expands $\Psi(q^{(1)}) = \sum_{n=1}^N C_n \Psi_n(q^{(1)})$

これは N - 個の system の wave function $\Phi(q^{(1)}, q^{(2)})$

は $\Phi(q^{(1)}, q^{(2)}) = \sum_{m_1, m_2, \dots, m_N} C_{m_1, m_2, \dots, m_N} \Psi_{m_1}(q^{(1)}) \Psi_{m_2}(q^{(2)}) \dots \Psi_{m_N}(q^{(N)})$

この expression を用いて N - 個の assembly の density matrix の element は

$$\rho_{m_1, m_2, \dots, m_N; n_1, n_2, \dots, n_N} = \frac{1}{N} \sum_{p=1}^N C_{n_1, \dots, n_N}^{(\Psi)} C_{m_1, \dots, m_N}^{(\Psi)}$$

は δ の形式。

$(\frac{\partial E}{\partial q} = \frac{\partial E}{\partial q})$
 $(\frac{\partial E}{\partial p} = \frac{\partial E}{\partial p})$

この system の energy は N - 個の assembly の energy は $E = E_1 + E_2 + \dots + E_N$ とし、total energy E の state は N 個の system 同様に probable である。この density matrix は diagonal to form

u to x. diagonal element of system of states energy
 is the u to x state u to x of v is the v to x of u
 is.

the system of 1, 2, ... l state is the system of
 stationary states $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_l$ u to x stationary
 states assembly of state ψ
 $\psi_{m_1}(q^1) \dots \psi_{m_l}(q^l)$

v depends on u to x of v.

for v to x of u

the $(E; E + \frac{\partial E}{\partial E})$ of the u to x of v. is the assembly
 of the state u to x density matrix

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial E}{\partial E} & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (E; E + \frac{\partial E}{\partial E})$$

for u. A to v is diagonal form u to v with
 matrix of constant multiple ψ to ψ . For ψ representation
 u to v u to v diagonal of ψ to ψ is, the
 representation ψ to ψ diagonal form u to v is,
 the A to v representation u to v u to v matrix
 of constant multiple u to v is, the 1, 2, ... of the
 system of m_1, m_2, \dots, m_l to stationary state
 u to v prob. $\psi \in \sum \psi_{m_i} \in E + \frac{\partial E}{\partial E}$ to ψ is constant value

1 mol.
Z=L

$$S = -k \left[\sum_i \frac{1}{Z} w_i^{(n)} \log \frac{1}{Z} w_i^{(n)} \right] = -R \sum w_i \log w_i$$

©2022 YHAG YITP, Kyoto University
京都大学基礎物理学研究所 湯川記念館史料室

5-1#30.

4
20

(i) Monoatomic Gas.

mass M m atom, assembly ϵ gas. 1 Hamiltonian. n atom u ... ϵ の運動エネルギー ϵ ...

$$H = \frac{1}{2M} p^2$$

mass m の原子 n のエネルギーレベルは $kT \sim 1.4 \cdot 10^{-16} \cdot 300 = 4 \cdot 10^{-14} \text{ erg} = \frac{4 \cdot 10^{-14}}{1.6 \cdot 10^{-19}} \text{ e.V.} = \frac{1}{40} \text{ e.V.} \approx 2.5 \cdot 10^{-2} \text{ e.V.}$

normal state ϵ gas. n atom u ... ϵ のエネルギー ϵ ... cube μ λ ... energy ϵ ...

$$\epsilon_{jmn} = \frac{h^2}{2Ml^2} (j^2 + m^2 + n^2)$$

$h = 6.65 \cdot 10^{-27}$, $M = 1.6 \cdot 10^{-24}$, $l = 10^{-7} \text{ cm}$.
 $\frac{h^2}{2Ml^2} = 1.4 \cdot 10^{-26} \frac{1}{l^2}$
 $\frac{h^2}{2Ml^2} \approx 1.4 \cdot 10^{-24} \text{ erg} \approx 10^{-12} \text{ e.V.}$
 kT is negligibly small.

1 mol of gas ϵ ... $Z = L$ (Loschmidt's number)

$$k_h = R \text{ (gas const.)}$$

$$\sum_{jmn} e^{-\frac{h^2}{2Ml^2} (j^2 + m^2 + n^2) / kT}$$

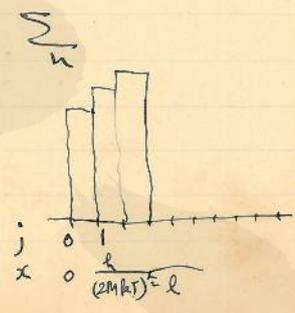
$$= \sum_{j=0}^{\infty} e^{-\frac{h^2}{2Ml^2} j^2 / kT} \cdot \sum_m \dots$$

$$\approx \left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx \right]^3$$

$$c = \frac{(2MkT)^{3/2} l^3}{h^3}$$

$$x = \frac{h}{(2MkT)^{1/2} l} j$$

$$dx = \frac{h}{(2MkT)^{1/2} l} dj$$



$$= \frac{(2MkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \cdot V \cdot \pi^{\frac{3}{2}} = \frac{(2\pi M kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} V.$$

$$E = \frac{L}{V \frac{(2\pi M kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3}} \quad \mu = \frac{1}{kT} \quad \frac{-1}{(kT)^2} \frac{\partial}{\partial \mu} = \frac{\partial}{\partial (kT)}$$

$$\begin{aligned} E &= L \left\{ -\frac{\partial}{\partial \mu} \log \sum_i \right\} \\ &= L \cdot (kT)^2 \frac{\partial}{\partial (kT)} \log \frac{(2\pi M kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} V \\ &= \frac{3}{2} L \cdot kT = \frac{3}{2} RT. \end{aligned}$$

in classical theory of gas $U = \frac{3}{2} nRT$, so $\frac{3}{2} RT$, specific heat
 $C_V = \frac{3}{2} R$ per 1 mol.

to find entropy S of gas.

$$\begin{aligned} S &= -kU = -kL \sum_i \frac{w_i}{N} \log \frac{w_i}{N} \\ &= -kL \sum_i \frac{e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}} \log \frac{e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}} \\ &= kL \log Z \left(\frac{1}{kT} \right) + \frac{E}{T} \\ &= R \frac{\partial}{\partial (kT)} \log \sum_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} \\ &\quad + R \log \sum_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} \\ &= \frac{3}{2} R + R \log \frac{(2\pi M kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} V \\ &= R \log \left\{ \frac{(2\pi M kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} V \right\} \end{aligned}$$

the entropy at $T \rightarrow 0$ is $\ln \Omega$ in logarithmic units

($T \rightarrow 0$ limit is the ground state energy)

(ii) Diatomic Gas

\Rightarrow atom's mass M_1, M_2 & molecule's motion & relative motion

$$H = \frac{p^2}{2M} + \frac{p'^2}{2\mu} + V(r)$$

r : relative distance.

$$M = M_1 + M_2$$

$$\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$$

system's energy value is $\epsilon = \epsilon_{trans} + \epsilon_{rel}$

$$\epsilon = \epsilon_{trans} + \epsilon_{rel}$$

partition function

$$\sum_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} = \sum e^{-\frac{\epsilon_{trans}}{kT}} \cdot \sum e^{-\frac{\epsilon_{rel}}{kT}}$$

$$\log \sum_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} = \log \sum_{trans} + \log \sum_{rel}$$

total energy, entropy
 trans uses $\frac{3}{2}R$ & rel. motion uses $\frac{5}{2}R$

specific heat at transl uses $\frac{3}{2}R$
 rel. motion uses $\frac{5}{2}R$
 relative motion is rotation & oscillation

考へると、回転振動のエネルギー準位の
 計算のため、 $E_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2A} l(l+1)$ を用いる。この式
 のうち、

A は回転慣性モーメントである。原子の相対
 距離 $r = a$ とすると、慣性モーメント $A = \mu a^2$ 。

energy level l

$$E_l^{(\text{rot})} = \frac{\hbar^2}{2\mu a^2} l(l+1) = \frac{\hbar^2}{2A} l(l+1)$$

これは level l に対する eigen function の $l = 0, 1, 2, \dots$
 $2l+1$ である。

したがって

$$\sum_{l=0}^{\infty} e^{-\frac{E_{\text{rot}}}{kT}} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2AkT}}$$

$l = j - \frac{1}{2}$

$$= \sum_{j=\frac{1}{2}}^{\infty} 2j e^{-\frac{\hbar^2 j^2}{2AkT}} \cdot e^{\frac{\hbar^2}{8AkT}}$$

$\mu \approx 10^{-24}$, $\hbar a \approx 10^{-8}$, $A = 10^{-40}$
 $\frac{\hbar^2}{2A} = \frac{10^{-54}}{2 \cdot 10^{-40}} \approx 10^{-14}$
 $kT = 1.372 \times 10^{-16} \cdot T$

したがって $kT = 10^{-16}$ のオーダーで j が大きいとき
 の場合、 $e^{-\frac{\hbar^2 j^2}{2AkT}}$ の項は、 $T \rightarrow \infty$ の極限で
 limit を与える。

$\frac{\hbar^2 j^2}{2AkT} = x$, $\frac{2\hbar^2}{AkT} dj^2 = dx$, $\frac{\hbar^2}{8AkT}$

$$e^{\frac{\hbar^2}{8AkT}} \sum_{j=\frac{1}{2}}^{\infty} 2j e^{-\frac{\hbar^2 j^2}{2AkT}} = \frac{AkT}{\hbar^2} \int_0^{\infty} e^{-x} dx \cdot e^{\frac{\hbar^2}{8AkT}}$$

$$= \frac{AkT}{\hbar^2}$$

$$E_{\text{rot}} = L \cdot (kT)^2 \frac{\partial}{\partial (kT)} \log\left(\frac{AkT}{\hbar^2}\right) = RT$$

$C_{\text{rot}} = R$ per mol

in the limit of rotation is specific heat $\approx R$ (classical).

diatomic gas, specific heat $\approx \frac{5}{2} R$

$C_v = \frac{5}{2} R$

in the

limit of $kT \ll \frac{h^2}{2I}$ of rotation is specific heat exponential ≈ 0 as $T \rightarrow 0$.

(iii) Solid State. (Debye's Theory)
 Solid is composed of atoms in equilibrium position of the small vibration of the atoms.

in the Hamiltonian is

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2M} + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots)$$

the vibration amplitude \vec{r}_i is small.

V is linear or quadratic in \vec{r}_i .
 In 3-D, we can transform to normal coordinates.

$$H = \text{zero energy} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} (p_i^2 + k_i q_i^2)$$

the normal vibration frequency is ω_i

$$\omega_i = \frac{k_i}{2\pi} \quad i=1, 2, \dots, 3N-6$$

the energy level is $\frac{1}{2} h \nu_i, \frac{3}{2} h \nu_i, \frac{5}{2} h \nu_i, \dots$

the energy level is $\frac{1}{2} h \nu_i$.

solid is the energy of the energy level.

~~is~~ (is negligible) $\frac{1}{2}$ normal vibration of energy of n atoms $\times 3$.

pts $\sum_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}$ is sum of $\sum_{\text{vib. motion}} e^{-\epsilon_i} \sum_{v_1} \sum_{v_2} \dots$

$\epsilon = \frac{1}{2} h\nu$, ν is frequency of oscillator $\epsilon \approx \frac{1}{2} h\nu$

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{(n+\frac{1}{2})h\nu}{kT}} = e^{-\frac{\frac{1}{2}h\nu}{kT}} \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}}$$

$$= e^{-\frac{\frac{1}{2}h\nu}{kT}} \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}}}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

is (2) energy of 1 mol atom.

$$E = \frac{1}{2} \cdot (kT)^2 \frac{\partial}{\partial (kT)} \log \left(\frac{e^{\frac{h\nu}{kT}}}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \right)$$

$$= -\frac{h\nu}{2} + \frac{h\nu \cdot e^{\frac{h\nu}{kT}}}{(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1)^2}$$

$$= -\frac{h\nu}{2} + h\nu + \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

$$\therefore E_{\text{vib.}} = \sum_{i=1}^{3N-6} \left\{ \frac{h\nu_i}{2} + \frac{h\nu_i}{e^{\frac{h\nu_i}{kT}} - 1} \right\}$$

- For n atoms solid body of vibration is transverse vibration & longitudinal vibration & ϵ . ϵ is velocity of propagation c_T, c_L & ϵ . ν is frequency. λ is $\lambda = \frac{c}{\nu}$, $\lambda = \frac{c_T}{\nu}$ or $\frac{c_L}{\nu}$.

solid or $\lambda = \nu$ is cube ϵ is λ^3 or λ^2 or λ .

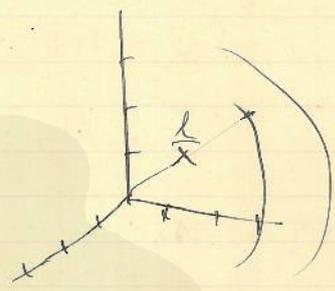
~~is~~ λ^3 or λ^2 or λ or λ^0 . λ is $d(\frac{1}{\lambda})$ or λ .

$$4\pi \left(\frac{l}{\lambda}\right)^2 d\left(\frac{l}{\lambda}\right)$$

又 $\lambda \propto \frac{1}{\nu}$

$$\sim 4\pi V \left(\frac{\nu}{c_L}\right)^2 d\left(\frac{\nu}{c_L}\right)$$

$$+ 8\pi V \left(\frac{\nu}{c_T}\right)^2 d\left(\frac{\nu}{c_T}\right)$$



\therefore vibrations ν are continuous ν_{max} continuous ν
 λ_{min} λ_{max} continuous λ

$$32-6 = \int_0^{\nu_{max}} 8\pi V \nu^2 \left(\frac{1}{2c_L^3} + \frac{1}{c_T^3}\right) d\nu$$

$$= \frac{8\pi V \nu_{max}^3}{3} \left(\frac{1}{2c_L^3} + \frac{1}{c_T^3}\right)$$

$$\therefore \nu_{max} = \sqrt[3]{\frac{3(32-6) \cdot 2c_L^3 c_T^3}{8\pi V (2c_L^3 + c_T^3)}}$$

ν_{max} λ_{min} atomic distance $\lambda_{min} \sim \lambda_{max}$ (atomic distance)

$$\therefore E_{vib} = \int_0^{\nu_{max}} \left\{ \frac{h\nu}{2} + \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \right\} 8\pi V \nu^2 \left(\frac{1}{2c_L^3} + \frac{1}{c_T^3}\right) d\nu$$

characteristic temperature

$$\frac{h\nu_{max}}{k} = \theta \quad \frac{h\nu}{kT} = x \quad x \ll 1$$

$$E_{vib} = \frac{h\nu}{2} (32-6) + \frac{9(32-2)kT}{\theta} \int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

272.

$$C_v = 9(\frac{2}{3})k \left\{ 4 \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \int_0^{\frac{\Theta}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx - \frac{\Theta}{T} \frac{1}{e^{\frac{\Theta}{T}} - 1} \right\} + 3kT$$

① $\ll T \ll \Theta$,

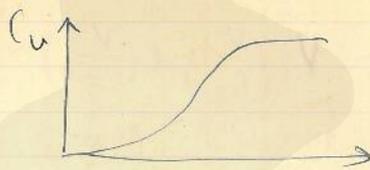
$$\left\{ 4 \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \int_0^{\frac{\Theta}{T}} x^3 dx \right.$$

$$\left. - \frac{\Theta}{T} \right\} = \frac{1}{3} \left(\frac{\Theta}{T}\right)^3$$

$$C_v = 3k$$

1 mol is $C_v = 3R$

class. theory is $\frac{1}{2}kT$ in classical theory & is
 Dulong-Petit theory or D'Esp.



Chapter III. Bose's and Fermi's Statistics

§ 6.1 Symmetry of the Eigenfunction with respect to similar particles.

Fermi's Statistics ; Bose's Statistics.

ここで我々の目的は、ある system 2 個の assembly を考える。この system 2 個の assembly の eigenfunction は、system 1 の eigenfunction の ψ と system 2 の eigenfunction の ϕ との直積である。この system 2 個の assembly の eigenfunction は、system 1 の eigenfunction の ψ と system 2 の eigenfunction の ϕ との直積である。この system 2 個の assembly の eigenfunction は、system 1 の eigenfunction の ψ と system 2 の eigenfunction の ϕ との直積である。

したがって、この system 2 個の assembly の eigenfunction は、system 1 の eigenfunction の ψ と system 2 の eigenfunction の ϕ との直積である。この system 2 個の assembly の eigenfunction は、system 1 の eigenfunction の ψ と system 2 の eigenfunction の ϕ との直積である。

したがって、この system 2 個の assembly の eigenfunction は、system 1 の eigenfunction の ψ と system 2 の eigenfunction の ϕ との直積である。この system 2 個の assembly の eigenfunction は、system 1 の eigenfunction の ψ と system 2 の eigenfunction の ϕ との直積である。

この system 2 個の assembly の eigenfunction は、system 1 の eigenfunction の ψ と system 2 の eigenfunction の ϕ との直積である。この system 2 個の assembly の eigenfunction は、system 1 の eigenfunction の ψ と system 2 の eigenfunction の ϕ との直積である。この system 2 個の assembly の eigenfunction は、system 1 の eigenfunction の ψ と system 2 の eigenfunction の ϕ との直積である。

したがって、この system 2 個の assembly の eigenfunction は、system 1 の eigenfunction の ψ と system 2 の eigenfunction の ϕ との直積である。この system 2 個の assembly の eigenfunction は、system 1 の eigenfunction の ψ と system 2 の eigenfunction の ϕ との直積である。この system 2 個の assembly の eigenfunction は、system 1 の eigenfunction の ψ と system 2 の eigenfunction の ϕ との直積である。

Hydrogen Molecules

$$r_1' = \frac{R_1 + R_2}{2} = -\left(\frac{R_1 - R_2}{2}\right)$$

$$r_1 = -r_1' + R_1 = R_1 + \left(\frac{R_1 - R_2}{2}\right)$$

$$r_2 = R_2 + \left(\frac{R_1 - R_2}{2}\right)$$

$$\Psi(r_1 - R_1) \varphi(r_2 - R_2)$$

$$\Psi\left(\frac{R_1 - R_2}{2}\right) \varphi\left(\frac{R_1 + R_2}{2}\right)$$

$$\pm \Psi(r_1 - R_2) \varphi(r_2 - R_1)$$

$$\pm \Psi(r_2 - R_2) \varphi(r_1 - R_1)$$

ε 等々.

H₂: 2個H electron ⇒ 2 proton ⇒ 2粒子系 system である. 2粒子系 (i) の translational motion

(ii) nucleus の rotation (iii) nucleus の vibration

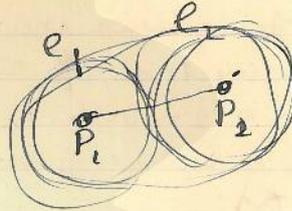
(iv) electron の motion.

u r n z 等々.

2個 electron の ground state である. 2個 electron の ground state である.

(normal state). electron state の excite する. 2個 electron の excite する. 2個 electron の excite する. 2個 electron の excite する.

translation & rotation & vibration である. 2個 electron の excite する.



$$\Psi_{trans}(R) \Psi_{rot}(R_1, R_2) \Psi_{vib}(R_1, R_2) \Psi_{elec}(R_1, R_2, \sigma_1, \sigma_2)$$

$$\Psi_{rot}(\theta, \phi) \cdot \Psi_{vib}(|R_1 - R_2|) \Psi_{spin}(\sigma_1, \sigma_2)$$

$$\Psi_{rot}(\theta, \phi) = Y_l^{(m)}(\theta, \phi) = (\sin \theta)^{|m|} P_l^{(|m|)}(\cos \theta) e^{im\phi}$$

$$\tan \theta = \frac{z_1 - z_2}{|R_1 - R_2|}, \quad \tan \phi = \frac{y_1 - y_2}{x_1 - x_2}$$

2個 proton と electron の wave function である. 2個 electron の wave function である. 2個 electron の wave function である. 2個 electron の wave function である.

$\alpha(1) \alpha(2) = \alpha(1) \alpha(2)$
 $\rho(1) \rho(2) = \rho(1) \rho(2)$
 $\alpha(1) \alpha(2) = \alpha(1) \alpha(2)$
 $\rho(1) \rho(2) = \rho(1) \rho(2)$
 $\alpha(1) \alpha(2) = \alpha(1) \alpha(2)$
 $\rho(1) \rho(2) = \rho(1) \rho(2)$

↑↑ spin ↑ ↑ → ortho
 ↑↓ spin ↓ ↓ → para
 ↑↑ の方が Ortho hydrogen
 ↑↓ Parahydrogen.

2つの spin の場合

$$\sum_{ortho} e^{-\frac{\epsilon_{rot}}{kT}} = 3 \sum_{l=1,3,\dots} (2l+1) e^{-\frac{\epsilon^2 l(l+1)}{2AkT}}$$

$$\sum_{para} e^{-\frac{\epsilon_{rot}}{kT}} = \sum_{l=0,2,\dots} (2l+1) e^{-\frac{\epsilon^2 l(l+1)}{2AkT}}$$

2つの spin の場合 thermal equilibrium である

$$\sum e^{-\frac{\epsilon_{rot}}{kT}} = \sum_{ortho} e^{-\dots} + \sum_{para} e^{-\dots}$$

2つの spin の場合 ortho & para 2つの spin の場合
 collision の場合 2つの spin の excitation の場合
 ortho or para である。 para or ortho である。

2つの spin の場合 para, ortho の transformation の
 場合。 thermal である。 thermal equilibrium
 である。

$$(2l+1) e^{-\frac{\epsilon^2 l(l+1)}{2AkT}} \times (2l+1)^l$$

九ノFト一ロ

rotational energy

is (1) specific heat etc. 1 mol us us 12

$$E_{rot}^{(ortho)} = -R \frac{d}{dT} \log \sum_{ortho}$$

$$E_{rot}^{(para)} = -R \frac{d}{dT} \log \sum_{para}$$

equilibrium

equilibrium mixture etc.

$$E_{rot}^{(equil)} = -R \frac{d}{dT} \left(\log \left(\sum_{ortho} + \sum_{para} \right) \right)$$

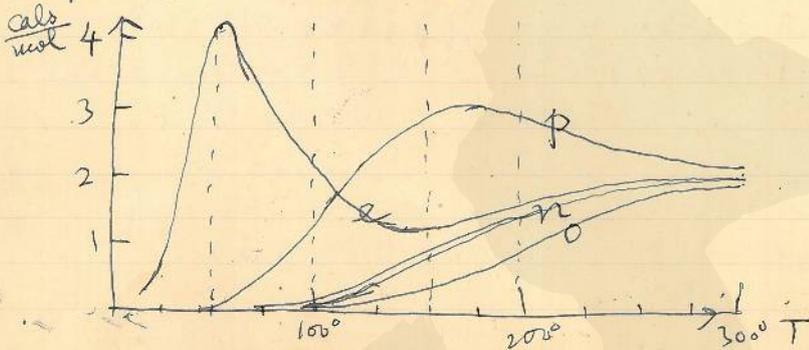
specific heat etc. etc. etc. etc. etc. etc.

$$C_{rot}^{(ortho)} = \frac{dE_{rot}^{(ortho)}}{dT} \quad \text{etc}$$

normal mixture etc.

$$E_{rot}^{(normal)} = \frac{3}{4} E_{rot}^{(ortho)} + \frac{1}{4} E_{rot}^{(para)}$$

etc etc etc etc etc.



heavy hydrogen ortho & para weight or 重水素の正・逆異性体の重量比. $\frac{1}{3}$ specific heat of normal mixture of 正・逆異性体の混合体の比熱. 43

この重水素気体の正・逆異性体の問題がある. Hydrogen molecule の核の spin の nucleus の spin atomic molecule の spin の spin. 正・逆異性体の問題. $\frac{1}{3}$ assembly of particles system of particles. Adalbert Farkas, Orthohydrogen, Parahydrogen and Heavy Hydrogen, (1935.)

§2. Bose's Statistics (2つの粒子の同種 particle の場合) 以上の assembly の system of similar particle の場合. 同種の粒子の assembly の wave function の symmetry property の問題.

この assembly の eigenfunction の. 同種の similar particles の case. 同種の particles の symmetric である. 同種の particles の eigenfunction の symmetric である. \therefore assembly の Hamiltonian は H である. 同種の particles の symmetric. 同種の dynamical variables Q である.

$$i\hbar \dot{Q} = HQ - QH$$

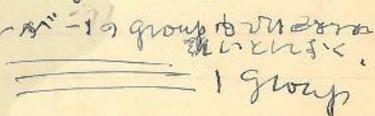
eigenfunction の operator は Q の linear operator の dynamical variable である. 同種の permutation の operator $P_{ij} \rightarrow$ dynamical variable Q である. $H P_{ij} - P_{ij} H = 0$. $\therefore P_{ij} = 0$. (Diac の書物参照)

大くじりておすた

particle or the groups of unique cells. assembly
 and its state is defined a priori probability is
 equal to 1.

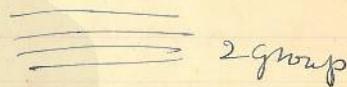
10.1.1.1. ω is the state of microscopic
 state ω . Macroscopic state Ω is the group of
 microscopic state of macroscopic Ω is the
 microscopic state of particles based
 macroscopic state Ω is the group of ω .

Macroscopic Ω is the group of
 group ω is the state of ω

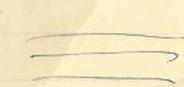


macroscopic Ω is the group of ω .

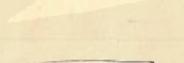
Macroscopic Ω is the group of ω .



Macroscopic Ω is the group of ω .



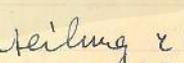
Macroscopic Ω is the group of ω .



Macroscopic Ω is the group of ω .



Macroscopic Ω is the group of ω .

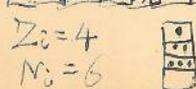


Große Verteilung is the sum of Feine Verteilung of cells
 is the sum of Grobe Verteilung of the cells statistical
 weight is 1.

Macroscopic Ω is the group of ω . state of ω is Z_i (1. Z_i is
 state of energy ϵ_i is $\epsilon_i = \epsilon_i^0 + \Delta \epsilon_i$ of ω is Z_i
 Z_i is the cell ω . Z_i is the particle ω is Z_i

cell ω is Z_i . Z_i is the particle ω is Z_i and Z_i
 of ω is N_i is the sum of Z_i is N_i is the sum of Z_i
 of ω is Z_i is the sum of Z_i is N_i is the sum of Z_i

$$\frac{Z_i!}{Z_i! Z_i! \dots Z_i!} = \frac{(N_i + Z_i - 1)!}{N_i! (Z_i - 1)!}$$



to n. 1, 2, ... to group u # k N_i, N_c δN of
 particle distribution $\{z_i\}$ is $\{z_i\}$ of statistical
 weight W

$$W = \prod_i \frac{(N_i + Z_i - 1)!}{N_i! (Z_i - 1)!}$$

$$\log W = \sum_i \{ \log(N_i + Z_i - 1) - \log N_i - \log(Z_i - 1) \}$$

$\delta N \sim \delta W$.

total particle number $N = \sum_i N_i$

$$N = \sum_i N_i$$

assembly's total energy E

$$E = \sum_i N_i \epsilon_i$$

most probable distribution N_i, N_c is $\frac{\delta E}{\delta N_i} = \frac{\delta \log W}{\delta N_i}$

$$\delta W = 0 \quad \text{or} \quad \delta \log W = 0$$

together with

$$\delta N = 0$$

$$\delta E = 0$$

to solve

$$\delta \log W = \sum_i \{ \log(N_i + Z_i) - \log N_i \} \delta N_i$$

$$\delta N = \sum_i \delta N_i$$

$$\delta E = \sum_i \epsilon_i \delta N_i$$

$$\delta \log W + \lambda \delta N + \mu \delta E = 0$$

$$\text{or} \quad \log\left(1 + \frac{Z_i}{N_i}\right) = \lambda + \mu \epsilon_i$$

$$P(\nu)d\nu = \frac{8\pi V \nu^3 d\nu}{c^3} \frac{1}{e^{\beta h\nu} - 1} \quad \text{††}$$

photogases or T is ordinary gas equilibrium
 with it.

also. μ is constant of the gas in $\nu \sim \nu_0$.

~~光気~~ $\lambda \sim \lambda_0$ is the wavelength of the assembly
 of light function with symmetry of the gas in ν
 is $\sim \nu_0$. molecule is $\sim \nu_0$. Bose's statistics
 is satisfied in the case. This is Fermi's statistics
 is satisfied in the case.

Bose's formula is kinetic energy of $E = \int E dN$
 of the molecule of the gas

$$N(E)dE = \frac{\Sigma(E)dE}{e^{\beta + \mu E} - 1}$$

gas molecules or V is volume of the particles
 with

$$\Sigma(E) = 4\pi \sqrt{2ME} \cdot M \cdot \frac{V}{h^3}$$

also -

$$\int_0^\infty N(E) dE = N$$

$$\int_0^\infty N(E) E dE = E$$

the condition of the gas. ☆

μ

~~the total energy of the system is~~

$$p(v) dv = \frac{8\pi V v^2}{h^3 c^3} dv$$

the total energy of the system is

$$p(v) dv = \frac{8\pi V v^2}{c^3} dv e^{-\mu h v}$$

$v \rightarrow \infty$ limit

classical theory of the system is - 2 for the unit.

$$\mu = \frac{1}{kT}$$

(2 photon gas is a classical dynamical system)

the total energy is

total energy E .

$$E = \int_0^\infty h\nu p(\nu) d\nu = \frac{8\pi V}{h^3 c^3} (kT)^4 \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

$$\int_0^\infty x^3 \sum_{n=1}^\infty e^{-nx} dx = \sum_{n=1}^\infty \left(\int_0^\infty x^3 e^{-nx} dx \right) = \sum_{n=1}^\infty \frac{6}{n^4} = \frac{\pi^4}{90} \cdot 6$$

$$\frac{E}{V} = \sigma T^4 \quad \sigma = \frac{8\pi^5 k^4}{15 h^3 c^3}$$

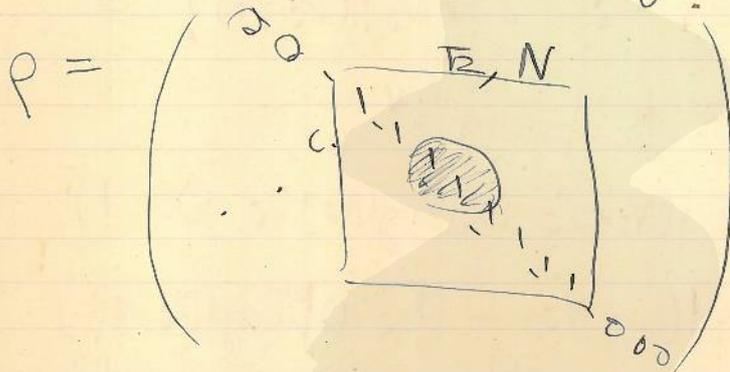
(Stefan-Boltzmann's law) * ↓

★
$$\frac{E}{N} = \frac{\int_0^\infty \epsilon \frac{Z(\epsilon) d\epsilon}{e^{\epsilon/\mu} - 1}}{\int_0^\infty \frac{Z(\epsilon) d\epsilon}{e^{\epsilon/\mu} - 1}} = - \frac{\partial}{\partial \mu} \frac{\int_0^\infty Z(\epsilon) \frac{d\epsilon}{1 - e^{-\epsilon/\mu}}}{\int_0^\infty \frac{Z(\epsilon) d\epsilon}{e^{\epsilon/\mu} - 1}}$$

$$= - \frac{\partial}{\partial \mu} \int_0^\infty Z(\epsilon) \sum_{n=0}^\infty e^{-\epsilon/\mu} \frac{1}{n+1} \cdot d\epsilon$$

熵の定義 $S = -k_B \sum p \log p$

define S as $S = -k_B \sum p \log p$. ρ is assembly of ensemble N is density matrix ρ is



この場合、molecule N 個、 N 個 total energy of N 個の molecule. N 個の microstate n 個 N 個 diagonal element n 個 N 個 constant multiple. N 個 multiple N 個 N 個 microstate の total number の N 個 N 個 assembly N 個 summation N 個 N 個 most probable distribution N 個 N 個 macrostate N 個 microstate N 個 N 個 neglect N 個 (is prob. equal)

$D(p \log p)$

is to $D(p \log p) = - \sum \frac{1}{N} \log \frac{1}{N}$

$S = k_B \log \frac{1}{N} = k_B \log N$

Stirling's formula
 $\log N! = N \log N - N.$

in Ω , the most probable distribution of the
 macrostate α is known (equally probable)
 assembly entropy $S = k_B \log \Omega$
 $S = k_B \sum_i \log \frac{(N_i + Z_i - 1)!}{N_i! (Z_i - 1)!}$

$$S = k \sum_i \log \frac{(N_i + Z_i - 1)!}{N_i! (Z_i - 1)!}$$

$$= k \int \log N$$

$$S = k \sum_i \{ (N_i + Z_i - 1) \log(N_i + Z_i - 1) - 1 \}$$

$$- N_i \log N_i - (Z_i - 1) \log(Z_i - 1)$$

$$= k \sum_i \left[Z_i \left(\frac{e^{\lambda \mu \epsilon_i}}{e^{\lambda \mu \epsilon_i} - 1} \left\{ \lambda \mu \epsilon_i - \log(e^{\lambda \mu \epsilon_i} - 1) \right\} + \log Z_i \right) \right]$$

$$+ Z_i \frac{1}{e^{\lambda \mu \epsilon_i} - 1} \left\{ \log(e^{\lambda \mu \epsilon_i} - 1) - Z_i \log Z_i \right\}$$

$$= k \sum_i Z_i \left[\frac{(1 + \mu \epsilon_i) e^{\lambda \mu \epsilon_i}}{e^{\lambda \mu \epsilon_i} - 1} - \log(e^{\lambda \mu \epsilon_i} - 1) \right]$$

$$= k \int Z(\epsilon) d\epsilon \left[\frac{(1 + \mu \epsilon) e^{\lambda \mu \epsilon}}{e^{\lambda \mu \epsilon} - 1} - \log(e^{\lambda \mu \epsilon} - 1) \right]$$

$$= k \left[\lambda N + \mu E - \sum_i Z_i \log(e^{\lambda \mu \epsilon_i} - 1) \right]$$

$$= k \sum_i Z_i \frac{e^{\lambda + \mu \epsilon_i}}{e^{\lambda + \mu \epsilon_i} - 1} \log \frac{e^{\lambda + \mu \epsilon_i}}{e^{\lambda + \mu \epsilon_i} - 1}$$

$$= k \sum_i Z_i w_i \log w_i$$

$$w_i = \frac{1}{\sum_{\omega} 1 - e^{-\lambda - \mu \epsilon_i}}$$

$$S = k \int_0^{\infty} Z(\epsilon) d\epsilon w(\epsilon) \log w(\epsilon)$$

$$E = \int_0^{\infty} Z(\epsilon) \epsilon d\epsilon w(\epsilon)$$

$$\frac{\partial S}{\partial E} = k \int_0^{\infty} Z(\epsilon) d\epsilon w(\epsilon)$$

$\sum_i \rightarrow \int$

λ, μ の 4 個の変数で equilibrium distrib. 2 個の V.R.

$$\delta \log W - \lambda \delta N - \mu \delta E = 0.$$

$$\text{or } k \delta S = \lambda \delta N + \mu \delta E$$

$$\text{or } \lambda = \frac{1}{k} \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{V, E} \quad \mu = \frac{1}{k} \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N}$$

or in 2 個の変数で.

$$\delta S = T \delta s = du + p \delta v$$

$$S = N s \quad E = N u \quad V = N v$$

$$N \delta s = \delta S - s \delta N \quad N \delta u = \delta E - u \delta N$$

$$N \delta v = \delta V - v \delta N$$

$$TdS = dE + pdV - (u - Ts + pv)dN$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{V,E} = - \frac{u - Ts + pv}{T} = - \frac{\zeta}{T}$$

ζ : thermodynamical potential of Gibbs for one molecule

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} = \frac{1}{T}$$

$$\lambda = - \frac{\zeta}{kT} = - \frac{\zeta}{RT} \quad \zeta: \text{ for 1 mol}$$

$$\mu = \frac{1}{kT}$$

$$\frac{ST + \zeta N - E}{kT} = \frac{pV}{kT} = \log W - \frac{N}{k} \lambda \mu E$$

~~$$= \sum_i Z_i w_i \log w_i - \sum_i Z_i \lambda \frac{e^{-\lambda \mu \epsilon_i} \log w_i}{1 - e^{-\lambda \mu \epsilon_i}}$$

$$= \sum_i Z_i \mu \frac{e^{-\lambda \mu \epsilon_i}}{1 - e^{-\lambda \mu \epsilon_i}} \log w_i$$~~

~~$$= \sum_i Z_i w_i e^{-\lambda \mu \epsilon_i} \log w_i$$~~

~~$$= \sum_i Z_i \left\{ (\lambda + \mu \epsilon_i) - \log(e^{\lambda \mu \epsilon_i} - 1) \right\}$$

$$= \sum_i Z_i \log w_i$$~~

~~$$\therefore w_i = \frac{1}{1 - e^{-\lambda \mu \epsilon_i}}$$~~

~~$$\frac{pV}{kT} = \frac{1}{L} \sum_i Z_i \log w_i$$~~

~~$$= -$$~~

$$\int_0^{\infty} x^k e^{-\mu x} dx = 2 \int_0^{\infty} x^k e^{-\mu x^2} dx$$

$$\int_0^{\infty} x^k e^{-\mu x} dx = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} u^k (kT)^{k/2} e^{-u} du$$

$$N = 2\pi V \frac{(2M)^{3/2}}{h^3} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon^k d\epsilon}{e^{\lambda + \mu \epsilon} - 1}$$

$$= 2\pi V \frac{(2MkT)^{3/2}}{h^3} \int_0^{\infty} \frac{u^k du}{e^{\lambda + u} - 1}$$

$$E = 2\pi V kT \frac{(2MkT)^{3/2}}{h^3} \int_0^{\infty} \frac{u^{3/2} du}{e^{\lambda + u} - 1}$$

$$\frac{pV}{kT} = -2\pi V \frac{(2MkT)^{3/2}}{h^3} \int_0^{\infty} \log(1 - e^{-\lambda - u}) u^{3/2} du$$

$$= \frac{2}{3} 2\pi V \frac{(2MkT)^{3/2}}{h^3} \int_0^{\infty} \frac{u^{3/2} du}{e^{\lambda + u} - 1}$$

$$\therefore pV = \frac{2}{3} E$$

λ ~~is positive~~ ^{negative} ~~or large~~ ^{is small} ~~or small~~ ^{is large}
 λ or positive λ is $<$, $e^{\lambda + u}$ is very large ≈ 1
 so neglect \pm for small distribution is

$$N(\epsilon) \approx 2(\epsilon) e^{-\lambda} e^{-\epsilon/kT}$$

Maxwell's distribution is
 $\lambda \gg 1$ ~~or~~ $e^{\lambda} \gg 1$ γ is \rightarrow
 $e^{\lambda} N = 2\pi V \frac{(2M\pi kT)^{3/2}}{N h^3} \gg 1 \rightarrow \frac{pV}{kT} \approx 2N$

\Rightarrow ~~gas is ideal gas is not~~ distribution is classical
 \Rightarrow gas is ideal gas is not, \Rightarrow gas is not gas is
 quantum gas is not.

量子の gas ではない \Rightarrow 量子の gas ではない。 \Rightarrow 量子の gas ではない
 T が非常に小さい (低温) である

gas entartung $\epsilon \ll \mu$. Mit dem Fermigas
 \rightarrow \rightarrow \rightarrow

+ it -10
 = gas (Nichtentartung) gas energy ϵ \rightarrow \rightarrow \rightarrow

$$E = \frac{2\pi V}{h^3} (2M)^{3/2} e^{-\lambda} \cdot \frac{3}{4} \sqrt{\pi} (kT)^{5/2}$$

$$= \frac{3}{2} NkT.$$

$$\therefore pV = NkT.$$

for 1 mol gas $Nk = R$

$$pV = RT$$

is ideal gas equation of state \rightarrow \rightarrow \rightarrow

then

~~$$S = k \int_0^{\infty} \frac{4\pi \sqrt{2M\epsilon} \cdot M \frac{V}{h^3}}{1 - e^{-\lambda - \mu\epsilon}} \log(1 - e^{-\lambda - \mu\epsilon})$$~~

~~$$e^{\lambda} \gg 1 \text{ etc. } \log(1 - e^{-\lambda - \mu\epsilon}) \approx -e^{-\lambda - \mu\epsilon}$$~~

~~$$= kV =$$~~

entropy \rightarrow \rightarrow \rightarrow

$$S = k \left[N + \mu E - \frac{2\pi V (2MkT)^{3/2}}{h^3} \int_0^{\infty} \frac{u^{3/2} du}{e^{\lambda + \mu u} - 1} \right]$$

$$e^{\lambda} \gg 1 \Rightarrow S = kN \lambda + \frac{E}{T} - kV \frac{(2\pi M kT)^{3/2}}{h^3} e^{-\lambda}$$

$$\int_0^{\infty} u^{3/2} e^{-\mu u} du = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

$$= Nk \cdot \log \left\{ \frac{V e^{\frac{5}{2}}}{N h^3} \cdot (2\pi M k T)^{\frac{3}{2}} \right\}$$

よって $pV = NkT$.

$$= Nk \log \left(\frac{V}{N} \right) + \frac{5}{2} Nk \log T - R \log p + R \log \left[\frac{(2\pi M)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \right]$$

1 mol のとき

$$= \frac{5}{2} R \log T - R \log p + R \log \left[\frac{(2\pi M)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \right]$$

理想気体の理想気体の $C_p = \frac{5}{2} R$.

$$S = C_p \log T - R \log p + R \log \left[\frac{(2\pi M)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \right] + S_0$$

この定数項 S_0 は Entropy Constant (化学定数) と呼ばれる。Bose gas の場合も同様である。

$$S_0 = R \log \left[\frac{(2\pi M)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \right]$$

よって

12. molecule の normal state への遷移。normal state への遷移は $k_B T$ のオーダーである。entangling の状態への遷移の割合は $\log p$ のオーダーである。molecule が excited state への遷移をする場合、rotational energy level への遷移は $k_B T$ のオーダーである。よって S_0 は定数。

(antisymmetric)

§3. Fermi's Statistics

Assembly of N particles of the same kind is an assembly of eigenfunctions of the system of N particles obeying Fermi's statistics.

This assembly of particles of the same kind is a permutation of the particles. If the permutation is even or odd, the eigenfunction is symmetric or antisymmetric. For Fermi statistics, the eigenfunction is antisymmetric. (i.e. $P_{ij} = -1$ if $i \neq j$, $P_{ij} = 1$ if $i = j$.)

The assembly of states of N particles with interaction $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_N$

$$\frac{1}{\sqrt{N!}} \left\{ \begin{aligned} &\psi_1(q_1) \psi_2(q_2) \psi_3(q_3) \dots \psi_N(q_N) \\ &- \psi_1(q_2) \psi_2(q_1) \psi_3(q_3) \dots \psi_N(q_N) \\ &+ \psi_1(q_2) \psi_2(q_3) \psi_3(q_1) \dots \psi_N(q_N) \\ &\dots \dots \dots \end{aligned} \right.$$

ψ_1, ψ_2, \dots
orthogonal
normalized

$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(q_1) & \psi_2(q_1) & \dots & \psi_N(q_1) \\ \psi_1(q_2) & \psi_2(q_2) & \dots & \psi_N(q_2) \\ \psi_1(q_3) & \psi_2(q_3) & \dots & \psi_N(q_3) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \end{vmatrix}$$

the assembly of states $1, 2, \dots$ is the state n

$$\therefore W = \prod_i \frac{Z_i!}{N_i!(2i - N_i)!}$$

most probable distribution

$$N = \sum_i N_i$$

total energy

$$E = \sum_i N_i \epsilon_i$$

most probable distribution

$$\delta \log W - \lambda \delta N - \mu \delta E = 0$$

variation

$$N_i = \frac{Z_i}{e^{\lambda + \mu \epsilon_i} + 1}$$

assembly's entropy is

$$S = k \log W$$

variation

$$\lambda = -\frac{1}{kT} \quad \mu = \frac{1}{kT}$$

Maxwell's

molecule of gas of volume V and volume u

$$N = 2\pi V \frac{(2MkT)^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty \frac{u^2 du}{e^{\lambda + \mu u} + 1}$$

$$E = 2\pi V kT \frac{(2MkT)^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty \frac{u^3 du}{e^{\lambda + \mu u} + 1}$$

$$S = k \left\{ N \lambda + \frac{E}{kT} + \frac{2\pi V (2M)^{3/2}}{h^3} \int_0^{\infty} u^{1/2} \log(h e^{-\lambda - u}) du \right\}$$

$$\frac{pV}{kT} = \frac{2}{3} \cdot 2\pi V \frac{(2MkT)^{3/2}}{h^3} \int_0^{\infty} \frac{u^{3/2} du}{e^{\lambda+u+1}}$$

$$pV = \frac{2}{3} E$$

$e^{\lambda} \gg 1$ treat as ideal gas \rightarrow Bose gas \rightarrow Bose gas
 \rightarrow treat as ideal gas \rightarrow Bose gas

$$e^{\lambda} \gg 1 \Rightarrow \frac{V (2MkT)^{3/2}}{N h^3} \gg 1$$

$$f(u) = \frac{1}{e^{\lambda+u+1}}$$

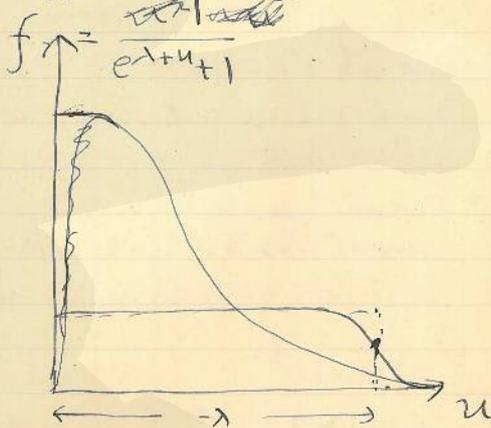
in limit $e^{\lambda} \ll 1$
 treat as ideal gas \rightarrow Bose gas
 $\frac{E}{kT} \ll \lambda$

in limit $\frac{1}{e^{\lambda+u+1}} \sim 1$

$\frac{E}{kT} > \lambda$ in limit $\frac{1}{e^{\lambda+u+1}} < 1$

$\Rightarrow \frac{E}{kT} = \lambda \quad \frac{1}{e^{\lambda+u+1}} = \frac{1}{2}$

$E = \lambda kT + kT$ in limit $\frac{1}{e^{\lambda+u+1}}$ in limit



了

$\lambda = \lambda' kT$ 以下 energy state は 殆んど 完全に
 2 重. $\lambda = \lambda' kT$ 以下 λ' の order の 範囲 まで あり得る.
 $\lambda = \lambda' kT$ 以上 λ' の order の 範囲 まで あり得る.
 ⇒ 殆んど gas は 完全に 自由粒子 (classical),
 ⇒ 殆んど

$$N \approx 2\pi V \frac{(2MkT)^{3/2}}{h^3} \int_0^{\lambda'} u^{1/2} du$$

$$= \frac{4\pi}{3} V \frac{(2MkT)^{3/2}}{h^3} \lambda'^{3/2}$$

$$\lambda' \approx \left(\frac{3N}{4\pi V} \right)^{2/3} \frac{h^3}{2MkT} \gg 1$$

$$\frac{V (2MkT)^{3/2}}{N h^3} \ll 1$$

2 重の gas なら T は 殆んど 0 の 近 大 域 まで あり得る.
 3 重以上 electron の 状態 殆んど あり得る.
 ⇒ metal の free electrons は 殆んど Fermi gas である.
 ⇒ metal 中の free electrons は 殆んど Fermi gas である.
 ⇒ metal 中の free electrons は 殆んど Fermi gas である.

$$\frac{N}{V} = \frac{L}{M} \cdot d = \frac{6.06 \cdot 10^{23}}{107.9} \cdot 10.5$$

$$= 5.9 \cdot 10^{22} \quad h = 6.55 \cdot 10^{-27}$$

$$k = 1.37 \cdot 10^{-16} \quad M = m = 9.02 \cdot 10^{-28}$$

$T = 300$
 $\frac{212}{166} \cdot 10^{-4} \ll 1$

$T = 10000$
 $2 \times \frac{212}{166} \cdot 10^{-4} < 1$

$\dots \approx 10^{-1} < 1$

Is an electron gas in a metal a Fermi gas? In an insulator (2D).
 In a metal, electron is spin 1/2 and has a velocity v .
 A state is a spin and a velocity v . A state is a spin.

In a metal $G=2$

$$Z(\epsilon) = \frac{4G}{2\pi} \sqrt{2m\epsilon} \cdot M \frac{V}{h^3}$$

v is a velocity $v = \frac{h}{m\lambda}$ or $\frac{h}{m} \frac{1}{\lambda}$

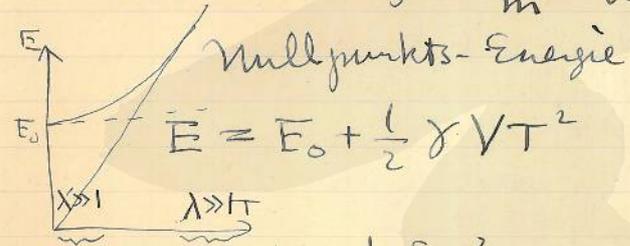
In an insulator (2D)

$$E = \frac{2\pi}{5} \frac{VG}{mh^3} (2mkT\lambda')^{5/2} \left(1 + \frac{5\pi^2}{8\lambda'^2}\right)$$

$$= \frac{2\pi}{5} \frac{VGh^2}{m} \left(\frac{3N}{4\pi GV}\right)^{5/3} \left(1 + \frac{5\pi^2 mkT}{126 h^4} \left(\frac{3N}{4\pi GV}\right)^{-4/3}\right)$$

$T=0$ in a metal

$$E = E_0 = \frac{2\pi}{5} \frac{VGh^2}{m} \left(\frac{3N}{4\pi GV}\right)^{5/3} = NkT \frac{3}{5} N$$



$$\bar{E} = E_0 + \frac{1}{2} \gamma VT^2$$

$$\gamma = \frac{\pi}{3} \frac{mG}{h^2} (2\pi k)^2 \left(\frac{3N}{4\pi GV}\right)^{4/3}$$

$$p_0 = \frac{4\pi}{15} \frac{Gh^3}{m} \left(\frac{3N}{4\pi GV}\right)^{5/3}$$

$$\delta = \frac{2\pi}{9} \frac{mG}{h^2} (2\pi k)^2 \left(\frac{3N}{4\pi GV}\right)^{4/3}$$

p_0 : Nullpunktsdruck

$$C_v = \frac{d}{dT} E = \gamma T \frac{M}{d} \text{ per mol}$$

また $T=0$ の electron gas の状態は 0. 温度の依存性
 非常な小さい。

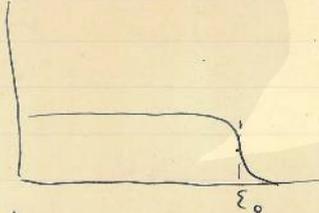
また $T=300$ K. $C_v = 2.4 \cdot 10^{-2} \cdot R$

$\lambda \quad \frac{S}{k} - \lambda N - \mu E = \frac{pV}{kT}, \quad pV = \frac{2}{3} E$

$S = kN \left(\frac{5}{2} \frac{E}{NkT} + \lambda \right)$

$T \rightarrow 0, \quad S \rightarrow 0, \quad (\text{Nernst-Planck's theorem})$

さて, entangle (284844)
 distribution $\frac{E_0}{kT} = \lambda'$ の
 点で急な変化. この点 E
 Fermi の Abfallstelle である.



$E_0 = \left(\frac{3N}{4\pi V G} \right)^{2/3} \frac{h^2}{2m} \gg kT$

この速度 v_0 の
 ことから $E_0 = \frac{1}{2} m v_0^2$ である velocity である.

$v_0 = \frac{h}{m} \left(\frac{3N}{4\pi V G} \right)^{1/3}$

この速度 de Broglie の wave length

$\lambda_0 = \frac{h}{m v_0} = \left(\frac{4\pi V G}{3N} \right)^{1/3}$

$\frac{N}{V} = \frac{1}{a^3} \quad a: \text{gitterconstant} - \text{atom} \rightarrow \text{electron}$
 $\lambda_0^3 = \frac{4\pi}{3} a^3 G$

この Abfallstelle の electron wave の wave length は λ_0 である
 a の order の order の G である. a は λ_0 の
 Angstrom の order の order である.

したがって $\frac{N}{V} = 5.9 \cdot 10^{23}, \quad \lambda_0 = 5.3 \text{ \AA}$

$$\frac{1}{1 - (z, \bar{z})} = \sum_{N=0}^{\infty} (z, \bar{z})^N$$

is assembly of particles of kind

$\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_l$

in state α , β, \dots are there. 各粒子の
 状態.

feine Verteilung

N_1, N_2, \dots, N_l

is there

of state of energy ϵ_k

$\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_l$

is

z, \bar{z}

$$F(x, y) = \sum_{N_1, N_2, \dots, N_l} W(N_1, N_2, \dots, N_l) z^{N_1 + N_2 + \dots + N_l} \bar{z}^{N_1 \epsilon_1 + N_2 \epsilon_2 + \dots + N_l \epsilon_l}$$

is there is $\sum N$ N 's ≥ 0 or positive
 integral value and sum up the z and \bar{z} .

$W(N_1, N_2, \dots, N_l)$ is N_1, N_2, \dots, N_l the fine
 distribution weight. (this fine distribution or
 weight is W of the distribution and weight of Assembly)

Microscopic state of W (the z and \bar{z} are
 particle system) Total number of $N = \sum N_i$, energy
 or E of macroscopic state of weight $W(N, E)$
 expansion of $W(N, E) = \sum_{N, E} W(N, E) z^N \bar{z}^E$ of the z and \bar{z} is done.
 \therefore the $W(N, E)$ is.

$$W(N, E) = \left(\frac{1}{2\pi i} \right)^2 \oint \oint dz d\bar{z} z^{-N-1} \bar{z}^{-E-1} F(z, \bar{z})$$

but, the z, \bar{z} are in complex plane and
 origin and anticlockwise and the curvilinear
 integral is done.

etc.

又 $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_n$ の場合

$$\frac{1}{\log \beta} \frac{\partial F}{\partial \epsilon_i} = \sum W(N_1, N_2, \dots, N_n) N_i x_i^{N_1 + N_2 + \dots + N_n} y_i^{N_2 + \dots + N_n}$$

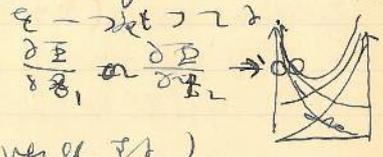
N, E は n 個の粒子の総数。 x, y は real positive values. $x=1$ or $y=1$ のとき $F(x, y)$ の series は diverge する。 $(\because W(N_1, N_2, \dots, N_n) \sim \sum N_i! \sim \dots)$

x, y は real positive value. x_0, y_0 は real number. α, β は real number. $x = x_0 e^{-\alpha}$ $y = y_0 e^{-\beta}$

$$F(x, y) = \sum W(N_1, \dots, N_n) x^{N_1 + N_2 + \dots + N_n} y^{N_2 + \dots + N_n} e^{-\alpha(N_1 + N_2 + \dots + N_n) - \beta(N_2 + \dots + N_n)}$$

$$F(0, 0, \dots) = 1$$

N, E は n 個の粒子の総数。 $F(x, y)$ は $x_1 = x_2 = 0$ のとき x, y は monotone 増加 ($x \rightarrow \infty$) する。 $x=1$ or $y=1$ のとき series は diverge する。 $(\because \text{total } N, E \text{ は有限})$
 $(x_1=0, x_2=1)$ のとき minimum 点 $\alpha = -2 \ln 2$
 $(\because x_1=0 \text{ or } (x_2=0, x_3=1))$ $\alpha = 0$



$(\frac{\partial F}{\partial x} = \frac{\partial F}{\partial y} = 0)$ のとき x_0 or y_0 は convergent する。
 1st minimum 点の sharp である。 x_0, y_0 は x, y の path 上の circle である。 real axis 上の minimum point である。 α, β_0 は x, y の関数。

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{F(x, y)}{x^{N+1} y^{E+1}} \right) \Big|_{x=x_0, y=y_0} = 0$$

既して Φ は analytic function 故

故 Φ は z の analytic function 故 $\Phi = R(\Phi) + iG(\Phi)$

$z_1 = x_1 + iy_1, z_2 = x_2 + iy_2$

$\frac{\partial R(\Phi)}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 R(\Phi)}{\partial y_1^2} = 0$

$\frac{\partial^2 G(\Phi)}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 G(\Phi)}{\partial y_1^2} = 0$

故 $\frac{\partial R(\Phi)}{\partial x_1^2} \Big|_{z_1=\alpha} \gg 0$ 故 $\frac{\partial R(\Phi)}{\partial y_1^2} \Big|_{z_1=\alpha} \ll 0$

$\frac{\partial G(\Phi)}{\partial x_1} = 0, \frac{\partial G(\Phi)}{\partial y_1} = 0$

$\therefore z_1 = \alpha$ は minimum



以上より $z_1 = \alpha$ は local minimum であり $z_2 = \beta$ は local maximum である。

故に circle $|z| = r$ 上の $z_1 = \alpha$ の点の値 F は $z_2 = \beta$ の点の値 F より大きい。 (Saddle point である)

$\therefore E, N$ の limit として

$W(E, N) \cong \text{const.} \cdot \alpha^{-N} \beta^{-E} F(\alpha, \beta)$

以上より F は constant である。 F は α, β の function である。

$\left(\frac{\partial F}{\partial \alpha} \right)_{\alpha=\beta} = N, \left(\frac{\partial F}{\partial \beta} \right)_{\alpha=\beta} = E$

以上より F は α, β の function である。

N_i, E の平均値は \dots particles

particle $\frac{1}{\log z_i} \frac{\partial F}{\partial z_i} z_i^{-N-1} z_i^{-E-1}$

$\log z_i$ $\frac{\partial F}{\partial z_i}$ $z_i^{-N-1} z_i^{-E-1}$

は z_i, z_i の \dots \dots

$$\overline{N_i} \cdot W(N, E) = \frac{1}{\log z_i} \frac{\partial F}{\partial z_i} z_i^{-N-1} z_i^{-E-1}$$

$(\frac{1}{z_i})^{N+1}$ $d z_i$

$$= \frac{1}{(\log z_i)^2} \frac{\partial F}{\partial z_i} = \text{const} \cdot \frac{1}{\log \rho} \frac{\partial F(\alpha, \rho)}{\partial z_i} \alpha^{-N-1} \rho^{-E-1}$$

$$\overline{N_i} = \text{const} \cdot \frac{1}{\log \rho} \frac{\partial}{\partial z_i} \log F(\alpha, \rho)$$

$$W(N_1, N_2, \dots, N_l) = \prod_{i=1}^l W_i(N_i)$$

transformation

$$F(z_1, z_2, \dots) = \prod_i f_i(z_i)$$

例 1. $f_i(z_i) = \sum_{n=0}^{\infty} W_i(n) z_i^n$

$z_i = z_i = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z_i^n}{\log z_i} = \frac{1}{z_i} \frac{\partial}{\partial z_i}$

例 2. $\overline{N_i} = \frac{1}{\log \rho} \frac{\partial}{\partial z_i} f_i \log f_i(\alpha, \rho)$

$$= \frac{1}{\log \rho} \cdot \alpha \log \left(\frac{\partial}{\partial z_i} \log f_i(z_i, \rho) \right)$$

$z_i = \alpha$ $\rho = \rho$

例 2. $\frac{\alpha}{F} \frac{\partial F}{\partial \alpha} = N$ $\frac{\rho}{F} \frac{\partial F}{\partial \rho} = E$

$-\log \alpha = \lambda$ $-\log \rho = \mu$

$\frac{\partial}{\partial \lambda} (\log F) = -N$ $\frac{\partial}{\partial \mu} (\log F) = -E$

$$T \log p = -\frac{1}{kT}$$

$\alpha = e^{-\lambda}$ $\lambda = \frac{1}{kT}$ $\alpha = e^{-\lambda}$ $\lambda = \frac{1}{kT}$ $\alpha = e^{-\lambda}$ $\lambda = \frac{1}{kT}$

Polynomial statistics

$$W(N_1, N_2, \dots) = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots} \sum_{N_i} (1 + z_1 z_1^{N_i} + z_2 z_2^{N_i} + \dots)$$

$N_i = \alpha \beta^{z_i}$
 $W(N_1, N_2, \dots) = N! W_1(N_1) W_2(N_2) \dots$
 $f_i = \sum_{N_i} \frac{1}{N!} \sum_{N_i} (\alpha \beta^{z_i})^{N_i}$

$$\bar{N}_i = \alpha \beta^{z_i}$$

$$\log f_i = \log \sum_{N_i} (\alpha \beta^{z_i})^{N_i}$$

$$\bar{N}_i = \alpha \beta^{z_i} = \alpha \cdot e^{z_i \log \beta}$$

classical or Maxwell distribution $\alpha = e^{-\lambda}$
 $\log \beta = -\frac{1}{kT}$

Bose-Einstein, $W(N_1, N_2, \dots) = 1$ for any N_1, N_2, \dots

$$\begin{aligned}
 \log f_i &= \sum_{N_i} \log (1 + z_1 z_1^{N_i}) \\
 &= -\log (1 - z_1 z_1^{N_i}) \\
 \bar{N}_i &= \frac{\alpha \beta^{z_i}}{1 - \alpha \beta^{z_i}} = \frac{1}{\alpha e^{-z_i \log \beta} - 1}
 \end{aligned}$$

Fermi-Dirac, $W_i(N_i) = 1$ for $N_i = 0, 1$. $W_i(N_i) = 0$ for $N_i > 1$.

$$\begin{aligned}
 \log f_i &= \log (1 + z_1 z_1^{N_i}) \\
 \bar{N}_i &= \frac{\alpha \beta^{z_i}}{1 + \alpha \beta^{z_i}} = \frac{1}{\alpha e^{-z_i \log \beta} + 1}
 \end{aligned}$$

©2002 F.H.L. YTP, Kyoto University
京都大学基礎物理学研究所 湯川記念館史料室

$$\log(N_i + \Delta N_i) + \log(N_i + \Delta N_i + 1) + \log(N_i + 2) + \dots + \log(N_i + z_i)$$

$$\approx N_i \log N_i + \frac{1}{N_i} + \frac{2}{N_i} + \dots + \frac{\Delta N_i}{N_i} = \Delta N_i \log N_i + \frac{\Delta N_i (\Delta N_i + 1)}{2 N_i} \quad (87)$$

§8.3 補遺

Bose or Fermi statistics of an most probable distribution of particles in states. 2nd order distrib. prob. 1st order distrib. prob.

$$W(N_i, \dots) = \prod_i \frac{(N_i + z_i - 1)!}{N_i! (z_i - 1)!} \quad \text{or} \quad \prod_i \frac{z_i!}{N_i! (z_i - N_i)!}$$

$$W(N_i + \Delta N_i, \dots) = \prod_i \frac{(N_i + \Delta N_i + z_i - 1)!}{(N_i + \Delta N_i)! (z_i - 1)!} \quad \text{or} \quad \prod_i \frac{z_i!}{(N_i + \Delta N_i)! (z_i - N_i - \Delta N_i)!}$$

Bose

$$\log \frac{W(N_i + \Delta N_i, \dots)}{W(N_i, \dots)} = \sum_i \Delta N_i \{ \log(N_i + z_i - 1) - \log N_i \}$$

$$+ \sum_i \frac{\Delta N_i (\Delta N_i + 1)}{2(N_i + z_i - 1)} - \sum_i \frac{\Delta N_i (\Delta N_i + 1)}{2 N_i}$$

$$= \sum_i \Delta N_i \cdot \log \left(1 + \frac{z_i - N_i}{N_i} \right) - \sum_i \frac{N_i}{2} \frac{(z_i - 1) \Delta N_i (\Delta N_i + 1)}{N_i (N_i + z_i - 1)}$$

$$\frac{N_i}{1 + \frac{N_i}{z_i - 1}} \approx \frac{1}{2} \sum_i \frac{N_i (z_i - 1)}{(N_i + z_i - 1)} \cdot \left(\frac{\Delta N_i}{N_i} \right)^2 \Rightarrow -\frac{1}{2} \delta^2 \sum_i \frac{N_i (z_i - 1)}{(N_i + z_i - 1)} \gg 1$$

$$\sum_i \frac{N_i z_i}{z_i - N_i} > N_i$$

$$\therefore W(N_i + \Delta N_i, \dots) = W(N_i, \dots) \exp -\frac{1}{2} \sum_i \frac{N_i (z_i - 1)}{(N_i + z_i - 1)} \left(\frac{\Delta N_i}{N_i} \right)^2$$

Fermi

$$= \sum_i \Delta N_i \left\{ -\log \frac{z_i - N_i}{N_i} + \log(z_i - N_i) \right\}$$

$$- \frac{1}{2} \sum_i \frac{\Delta N_i (\Delta N_i + 1)}{2(N_i + z_i - 1)} - \sum_i \frac{\Delta N_i (\Delta N_i + 1)}{2(z_i - N_i)}$$

$$\approx -\frac{1}{2} \sum_i \frac{N_i z_i}{z_i - N_i} \left(\frac{\Delta N_i}{N_i} \right)^2 \gg -\frac{1}{2} N \delta^2$$

$$\log(z_i - N_i) + \log(z_i - N_i - 1) + \dots + \log(z_i - N_i - \Delta N_i + 1)$$

$$\approx N_i \log(z_i - N_i) - \frac{1}{2} \Delta N_i (\Delta N_i + 1)$$

$$= \log(N_i + 1) + \log(N_i + 2) + \dots - \log(N_i + \Delta N_i)$$

$$\approx \log N_i + \frac{1}{2} \frac{\Delta N_i (\Delta N_i + 1)}{N_i}$$

1st approx. $\ll 1$,

$$\Psi_i(q,t) = \sum_j a_j^{(i)} \Psi_j^{(i)}(q,t) \approx a_i^{(i)} \Psi_i^{(i)}$$

2nd. $\ll 1$, $a_i^{(i)} \approx 1$ \rightarrow $\Psi_i \approx \Psi_i^{(i)}$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left(\prod_i \sum_j a_j^{(i)} \Psi_j^{(i)}(q_i, t) \right) = \left(\sum_i H_i + \sum_{ij} V_{ij} \right) \prod_i a_j^{(i)} \Psi_j^{(i)}(q_i, t)$$

is H_i eigenvalue of stationary state E_1, E_2, \dots Ψ_i is energy E_i
 $H_i \Psi_i(q_i) = E_i \Psi_i(q_i)$

is Ψ_i is particle's time-evolved wave function

$$\Psi_i(q_i, t) = \sum_r a_r^{(i)} \Psi_r(q_i, t)$$

interaction and field
 assembly of eigenfunction Ψ

$$\prod_i \Psi_i(q_i, t)$$

is time t is i particle's state with particle's probable number N_i

$$N_i(t) = \sum_j |a_j^{(i)}(t)|^2$$

is ~ 1 $\ll 1$.

is $N_i(t)$ a time rate of change \dot{N}_i

$$i\hbar \frac{\partial N_i(t)}{\partial t} = \sum_s W_{si} N_s(t) - \sum_s W_{is} N_i(t)$$

is \dot{N}_i

is (2 particles)
 Ψ_i, Ψ_j
 is $\Psi_i \Psi_j$
 is $\Psi_i \Psi_j$
 is $\Psi_i \Psi_j$

$a_r(t)$ の phase の ϵ_r の $\dot{\epsilon}_r$ の

(89)

$$\frac{dN_r(t)}{dt} = - \sum_s N_r W_{rs} + \sum_s N_s W_{sr}$$

$$- \sum_{s,p,q} N_r N_s W_{rs,pq} + \sum_{s,p,q} N_p N_q W_{pq,rs}$$

これは L. 内 ψ_r の state への L. phase の ϵ_r の $\dot{\epsilon}_r$ の
 ϵ_r の $\dot{\epsilon}_r$ の prob は equal である。
 内 L. $W_{rs} = W_{sr}$ は r の state の s への state
 への transition probab. である。又 $W_{rs,pq}$
 $= W_{pq,rs}$ は particles の 間 の interaction による
 r, p, q の state への particle の r, s の state
 への transition prob. である。

これは classical statistical mechanics
 での H theorem の deduction の 基礎となる式
 と同様の式である。これは quantum mechanical
 の H theorem である。

これは quantum theory における assembly の
 eigenfunction の particle の Bose or Fermi の
 statistics である。これは sym. or antisym. の
 場合である。これは 統計力学の F への
 Collision Process である。

$$\frac{dN_r(t)}{dt} = - \sum_s N_r W_{rs} + \sum_s N_s W_{sr}$$

$$- \sum N_r N_s (\pm N_p) (\pm N_q) W_{rs,pq}$$

$$+ \sum N_p N_q (\pm N_r) (\pm N_s) W_{pq,rs}$$

これは H theorem (Stoßzahlansatz)
 である。

$$H = \sum_r (N_r \log N_r + \frac{1}{2} (1 \pm N_r) \log (1 \pm N_r))$$

$\sum \epsilon_r \delta \epsilon_r = 0$
 $\sum \epsilon_s \delta \epsilon_s = 0$
 $\sum \epsilon_p \delta \epsilon_p = 0$
 $\sum \epsilon_q \delta \epsilon_q = 0$
 $\sum \epsilon_r \delta \epsilon_r = \sum \epsilon_s \delta \epsilon_s = 0$

$$\frac{dH}{dt} = - \frac{1}{4} \left\{ \log N_r N_s (1 \pm N_p)(1 \pm N_q) - \log N_p N_q (1 \pm N_r)(1 \pm N_s) \right\}$$

$$\times \{ N_r N_s (1 \pm N_p)(1 \pm N_q) - N_p N_q (1 \pm N_r)(1 \pm N_s) \}$$

$$\leq 0.$$

2nd H-Theorem assumption.

又 Equilibrium condition is

$$N_r N_s (1 \pm N_p)(1 \pm N_q) = N_p N_q (1 \pm N_r)(1 \pm N_s)$$

$$\therefore \left(\frac{1}{N_p} \pm 1 \right) \left(\frac{1}{N_q} \pm 1 \right) = \left(\frac{1}{N_r} \pm 1 \right) \left(\frac{1}{N_s} \pm 1 \right)$$

より

$$N_r = \frac{1}{e^{-\lambda - \mu \epsilon_r} \pm 1}$$

2nd H-Theorem distribution is known equilibrium distribution is

$$\therefore \sum_{\epsilon_p} \lambda \delta \epsilon_p = \sum_{\epsilon_q} \lambda \delta \epsilon_q$$

$$e^{-2\lambda - \mu(\epsilon_p + \epsilon_q)} = e^{-2\lambda - \mu(\epsilon_r + \epsilon_s)}$$

$$\therefore \epsilon_p + \epsilon_q = \epsilon_r + \epsilon_s.$$

is a most probable or average distribution
 is known equilibrium distribution is

44
(50)

① time rate of change $\frac{d}{dt}$ と $\frac{d}{dx}$ の関係
② equilibrium の意味と $\frac{d}{dt}$ の関係
③ transport phenomena (chemical
(diffusion, viscosity, conduction))

④ ①②③ の関係と $\frac{d}{dt}$ の関係

湯川

昭和十一年十一月廿四日 (水) 宇治大坂町

i) Entropy の 統計力学 による 導出. 統計力学 による
Fermi Gas の Entropy の ~~導出~~ 導出 について.
~~類~~ 本質的に 異なる 導出 方法 がある こと.