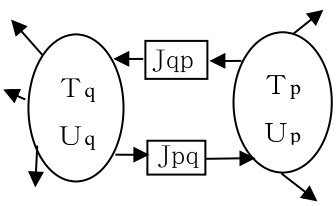
―熱統計力学概論（１）―

08/2/19~3/3

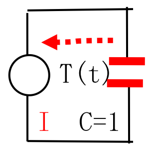
気候変動解析は一つに{内部エネU(温度T)場の**熱流P**}，有用な熱統計力学基礎を紹介。
熱力学は一般性で非常に強力、量子確率過程視点での平衡状態統計力学での非平衡駆動力＝非局所相互作用無用化をカオス化終局視点から証明、そして定常流れ開放系、「流体-異流体、流体-固体境界面等での非平衡熱伝導」だが現状筆者には届かない。

―問題の設定―

①**年間 global 統計平均値**としての**地球気候環境要素間**{Vq→Vp}での熱エネルギ流 J_{pq} と蓄積量Up、代表温度Tp 等変数の間の



<<dT(t)/dt＝kT(t)>>
V＝Q/C,
dV/dt＝I/C,
I≡kV≡kT.



熱統計物理関係式を解析導出し、擬似電気等価回路を構成して、**時間動態**を解析する。

☞：<u>Global mean Temperature は dT(t)/dt＝kT(t)の指数関数に合う</u>. という事は容量電圧Tに**比例正帰還**して定電流充電の等価回路、<u>超熱容量は地表 70%の海洋と見られる</u>。

☞：<u>目的は流れJと蓄積Uが保存される事で回路化</u>. 回路はもはや線形素子構成でない?!、熱流Jを電流I、電荷Qは蓄積エネU、温度Tは単純に電圧Vにならない、又地球気候要素, 例えば大気圏、海洋は表層と深層では運動形態が異なり, 一つ集中要素に捉えられるかは疑問、大気圏ですら、実態は変数分布的存在。

②<年間 global **統計平均値の時間推移**>だけを問題にする。従って不規則乱動要因＝雑音を統計平均で消去でき、緩慢変化の準定常系を仮定できる。しかし時間推移を問題にして平衡定常系仮定には本質的な無理がある，<u>**又相転移に伴う急激変化**は特別に重大！！,</u>

③地球気候環境要素を勘定。太陽, 大気圏(水蒸気, aerosol、GHG＝温暖化ガス}, 海洋海流, 陸上, 極地、... 植生、**物性資料**、

④V物性、温度T、内部 energyU、、全分比熱U＝CT、微分比熱∂U/∂T＝C,

⑤**熱-化学成分輸送機構問題：**

{Vq→Vp}の物性を指定するので熱力学では不可、統計力学問題、

⑴物性{Vq→Vp}の内部エネ{Uq、Up}を指定すれば準平衡温度T(化学 potential μ)は既定化？, 両者間の**非平衡**も既定化？、熱化学成分流 J_{pq} が決定するだろう。

⑵一様媒質での熱伝導方程式輸送、黒体輻射, 非黒体輻射、之は良く知られてる.

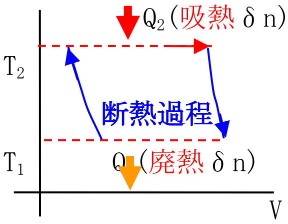
⑶**熱化学成分の流体境界面伝導的輸送大問題、**
之は難しいので専門家に尋ねる。
水蒸気＆雲が温度上昇に正負帰還かは専門家でも明確に無い。基本的には雨は宇宙冷却放射だから負帰還に見えるが、<u>現実には雨量増大傾向でも正帰還増傾向にある</u>。

❶熱力学適用対象：

①enrgy 保存則：

$dU = dQ' - PdV + \mu dN$.

②entropy S 増大則：「状態は反応停止＝平衡状態実現では S 極大化！」



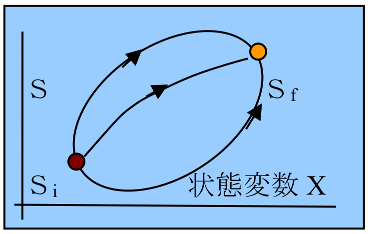
(1)「100%熱を仕事に出来る理想 Carnot 熱機関」

可逆熱機関効率 $\eta = (Q_2 - Q_1)/Q_2 = 1 - Q_1/Q_2 = 1 - T_1/T_2$.

$Q_i = P_i \delta V_i = \delta n R T_i$. <i=1, 2>:等温変化の理想気体。

可逆機関　：$0 = Q_2/T_2 - Q_1/T_1$。⇔ $\oint dQ/T = 0$.

不可逆機関：$Q_2/T_2 < Q_1/T_1$。「無効熱が多い！」.



(2) $\boxed{dS \geqq dQ'/T.}$:「可逆(準静的)過程ならば等号, 現実の非平衡過程だと不等号 ⇔ **反応終結の方向**」.

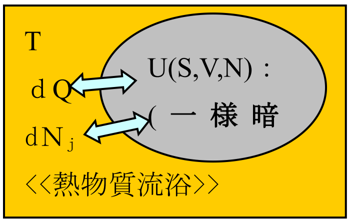
(3)「$\oint dQ/T = 0$ だから $S_i \to S_f$ への**極限的準静的操作積分** $\int_i^f dQ/T$ は経路無関係, S は energy 同様に系の巨視的**状態変数**として確定。**準静的**では系全体が温度 T 一様化するまで dQ 緩慢注入、非平衡では有温度傾斜. 高温部の dQ/T は「低め勘定」だから低温化 S 増まで安定しない。

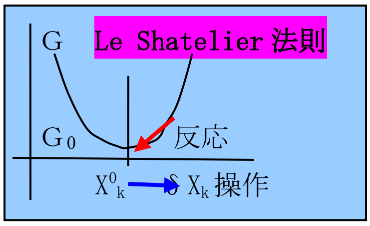
③**平衡状態熱関数の動作方向**：

$dU = TdS - PdV + \mu_j dN_j$.

$G = U - TS + PV = \mu_j N_j$.

「S 極大で平衡だから G 極小」





④Le Shatelier 法則：

「化学熱力学系は内部 energy, 温度, 圧力, 濃度固定の時, **G (X^0_k) 極小で反応停止平衡化**」,

$0 < G(X^0_k + \delta X_k) - G(X^0_k) = \partial_X G(X^0_k)\,\delta X_k + ½\,\partial_X{}^2 G(X^0_k)\,\delta X_k{}^2 + \ldots = ½\,\partial_X{}^2 G(X^0_k)\,\delta X_k{}^2$.

「G (X^0_k) 状態から変化 δX_k 起こせば G 変化は増大, だが平衡実現は恒に極小方向だから変化相殺方向に反応実現、温度増では下降へ, 濃度上昇では低減に, 圧力増では低減,

☞：地域局所温度上昇があれば, 下げる為に大規模かき混ぜが起こる<台風ハリケン>、水蒸気大量蒸発で雲発生、宇宙への放射冷却が雨を形成、

⑤熱力学関数の有用関係式：

熱局所系相互は温度傾斜, 流体塊移動, 電磁輻射等機構で**熱流出入P**が起こる。対象に**熱流出入J**(t, x)は**内部energyU**(t, x)に注出入で**温度T**(t, x)**変化**発生, **熱容量C**はU≡CT、微分比熱は$(\partial U/\partial T)_{V,N}\equiv C_{V,N}$。熱量Uと熱交換移動流Pの機構一般論が知りたい。

(1)$dU=TdS-PdV+\Sigma_j\mu_j dN_j.\rightarrow\quad dS=(dU+PdV-\Sigma_j\mu_j dN_j)/T.$

(2)**Entoropy の加算示量性**[3]：「dS=dQ/TでdQが加算示量的だからである」.

$S(\lambda U,\lambda V,\lambda N_j)=\lambda S(U,V,N_j)$。→

$S=d(\lambda S)/d\lambda=[\partial S/\partial(\lambda U)]_{V,N_j}d(\lambda U)/d\lambda+[\partial S/\partial(\lambda V]_{U,N_j}d(\lambda V)/d\lambda+$

$-[\partial S/\partial(\lambda N_j)]_{V,N_j}d(\lambda N_j)/d\lambda=U/T+PV/T-\mu_jN_j/T.$

(3)$\mathbf{S(U,V,N_j)=U/T+PV/T-\Sigma_j\mu_jN_j/T.}$　　「非常に有用な式」

(4)$\mathbf{U(S,V,N_j)=TS-PV+\Sigma_j\mu_jN_j.}$　　「内部 energy」

(5)$T=[U(S,V,N_j)+PV-\Sigma_j\mu_jN_j]/S.$

(6)$A(T,V,N_j)=U-TS=-PV+\Sigma_j\mu_jN_j.$　〈物理 potential〉

$dA=-SdT-PdV+\mu_jdN_j.$

(7)$G(T,P,N_j)=U-TS+PV=\Sigma_j\mu_jN_j.$　〈化学 potential〉

$dG=-SdT+VdP+\mu_jdN_j.$

(8)$\Omega(T,V,\mu_j)=U-TS-\Sigma_j\mu_jN_j=-PV.$　〈大 potential〉

$d\Omega=-SdT-PdV-d\mu_iN_i.$

⑥Grand potential と比熱：

(1)$dQ=dU(T,V)+PdV-\Sigma_j\mu_jN_j$

$=(\partial U/\partial T)_{V,N}dT+(\partial U/\partial V)_{T,N}dV+PdV-\Sigma_j\mu_jN_j.$

(2)$(\partial U/\partial T)_{V,N}\equiv C_{V,N}=T(\partial S/\partial T)_{V,N}$ 〈**定積比熱**〉.

(3)$d\Omega(T,V,\mu_j)=-SdT-PdV-d\mu_jN_j.\rightarrow\quad P=-(\partial\Omega/\partial V)_{N,T}.$

; $N_j=-(\partial\Omega/\partial\mu_j)_{V,T}.\ S=-(\partial\Omega/\partial T)_{V,N}.\rightarrow(\partial S/\partial T)_{V,N}=-(\partial^2\Omega/\partial T^2)_{V,N}$。

(4)**定積微分比熱公式：**

$C_{V,N}\equiv(\partial U/\partial T)_{V,N}=T(\partial S/\partial T)_{V,N}=-T(\partial^2\Omega/\partial T^2)_{V,N}$。

(5)**微分でなく全分比熱式：**C=T/Uもあれば便利なのだが！。

☞:$\Omega(T,V,\mu_j)=-PV$だから状態方程式の微分から$C_{V,N}$が容易に導かれそうだが

$\Omega(T,V,\mu_j)=\Omega_0+\Omega_1T+\Omega_2T^2+\cdots\cdots\cdots+$

2階微分なので$\Omega(T,V,\mu_j)=\Omega_0+\Omega_1T$の一次だと$C_{V,N}=0$になって矛盾化。

理想気体やVan der Walls式は駄目、Virial展開だけが通用する(後述)。

⑦理想気体：

(1) $PV=nRT$.　〈気体定数：$R=8.314$J/mol.K〉　1mol$=6.02X10^{26}$〉.

(2)比熱経験値：

$(\partial U/\partial T)_{V,N}\equiv C_{V,N}=\alpha nR$.〈$\alpha=3/2$(1原子分子)、5/2(2原子)、3(多原子分子)〉。

(3) $(\partial U/\partial V)_{T,N}=T(\partial S/\partial V)_{T,N}-P=T(\partial P/\partial T)_{V,N}-P=0.$

$\partial S/\partial V_{T,N}=-\partial^2 A/\partial V\partial T=\partial P/\partial T_{V,N}$

「理想気体内部energyUは体積に無関係、温度のみの関数!」.

(4) $U(T)=U(T_0)+\alpha nR(T-T_0)$。

(5) $(\partial S/\partial T)_{V,N}\equiv(\partial U/\partial T)_{V,N}/T=C_{V,N}/T$〈**定積比熱,定化比熱**〉

$(\partial S/\partial V)_{T,N}\equiv P/T=nR/V.$

(6) $S(T;V)=S(T_0)+nR\ln[(T/T_0)^{\alpha}(V/V_0)]$。

(4) $U(T)=U(T_0)+\alpha nR(T-T_0)$。

(6) $S(T;V)=S(T_0)+nR\ln[(T/T_0)^{\alpha}(V/V_0)]$。

⑧液体にも適用可能なVan der Walls状態式：

(1) $(P+an^2/V^2)(V-bn)=nRT$.〈$R=8.314$J/mol.K〉

(2) nb：分子有限体積排除効果。　$H_2O=0.03$, $CO_2=0.04$

(3) $(N/V)^2=an^2/V^2$で分子間引力は圧力減に作用。$H_2O=0.55$, $CO_2=0.37$

⑨Virial展開と$PV\equiv-\Omega(T,V,\mu_j)$.

$$\boxed{P=(nRT/V)[1+(n/V)B_1(T)+\cdots+(n/V)^kB_k(T)+\cdots+].}$$

$$-\Omega(T,V,\mu_j)=(nRT)[1+(n/V)B_1(T)+\cdots+(n/V)^kB_k(T)+\cdots+]$$

$$-(\partial^2\Omega/\partial T^2)_{V,N}=2nR[(n/V)\partial_TB_1(T)+\cdots+(n/V)^k\partial_TB_k(T)+\cdots+]$$
$$+(nRT)[(n/V)\partial_T{}^2B_1(T)+\cdots+(n/V)^k\partial_T{}^2B_k(T)+\cdots+]$$
$$\fallingdotseq(2n^2R/V)\partial_TB_1(T).$$　〈第一近似？〉

❷非平衡統計力学の概要紹介<量子確率過程力学(QSM)>：

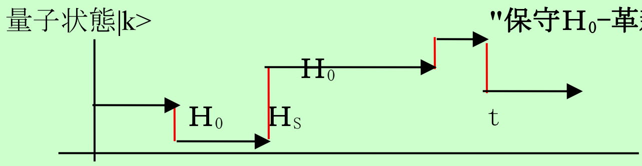
①**非平衡統計力学と統計力学は協合して,一段上の物理学に進歩する！。**

平衡状態の統計力学基礎として等重率原理、エルゴード理論があるが,第一原理から構成された**量子確率過程力学 QSM** に従えば,解の無限時間極限＝**カオス化究極**となる。本質を言えば内部反応があるにも係らず状態密度は無変化。**内部状態遷移相互作用が相殺にあり、これが相互作用無視化、**基底状態に関する不偏推定立脚根拠と言う次第。

⑴： $i\hbar\partial_t\Psi(t)=H\Psi(t)$ は時間変数 t を含む量子力学基礎方程式(Schrödinger 方程式)。従来大多数研究者はこれを**時間発展系の理論**と誤解したのも無理がない。だが力学系エンジンに相当するH≡Hamiltonian が**観測可能演算子**になるには**自己共役性**が必須、ところが自己共役解析的だと**無状態遷移＝非時間発展**が証明されてしまう！。

⑵論理から時間発展Hは**非自己共役**に限定。ところがそれは非観測で非解析特異的になる<無限大が絡み**情報喪失発生**>. 実際, 場量子論のHは超関数である場演算子積になり, 同一時空点の超関数は定義不能で数学的特異量, それは状態遷移**確率量**を算出する！.

⑶量子時間発展系は{ H_0, H_S} 両者交互交代で実現, 点時間実現の H_S の時間軸上単位時間発生数分布密度＝1/△t は確率的で **energy 揺動進展定理**から△t△E＝ℏで決定。



"保守H_0-革新H_S交代の Hamiltonian 時系列"
＝**量子Markov 過程.**

⑷標本過程 H_0 実現時間区間ではその固有状態が唯一実現<Schrödinger の犬の矛盾解消>, かくて量子時間発展系は統計集団に関する **Markov 確率過程**になる事が証明され、それは**量子 master 方程式**の存在となる. $\boxed{\partial_t\omega_j(t)=\hbar^{-1}\Sigma_j\triangle E(t)[T_{jk}-\delta_{jk}]\omega_k(t).\cdots\cdot(4)}$

⑸ $\omega_j(t)$ は量子状態|j>の分布密度, T_{jk} は|j>→|k>の**反応状態遷移確率**, △E(t)は時刻 t の状態|j>密度 $\omega_j(t)$ と状態 energy＝ ε_j から決定する **energy 統計偏差値**。

⑹ Schrödinger 式のH真相は確率混成演算子{ H_0, H_S}。時間発展系では**確率微分方程式**、数学的に等価な量子 master 方程式は**決定論方程式**で、実際に解が得られた。

☞:**カオス性の完全性定理(決定論)、不完全性定理(確率統計現象証明有り)からの定義：**

自然数集合Nに於ける最大値M＝∞は非決定. 何と実数 0＝1/Mも非決定(**特異点**)。
原因A→結果Bの条件法不完全命題＝非決定性はランダム現象, 反復観測の概念下に確率値存在証明が可能、確率過程現象は状態密度**情報量増大過程** $S=\Sigma_j k\ln(1/\omega_j)$。

⑺**量子 master 方程式の物質時間発展理論＝「量子確率過程力学」の基礎成果：**

⒜**一般閉鎖系の緩和過程解**：初めはブクブク反応だがやがて平衡状態化〈**完全カオス化**〉。

$\mathbf{T}\boldsymbol{\omega}(\infty)=\boldsymbol{\omega}(\infty)$. 平衡状態 $\boldsymbol{\omega}(\infty)$ は反応遷移行列 $\mathbf{T}$ を決定できる.

⒝熱力学第二法則、一般閉鎖熱力学系の **entropy 増大法則**。

⒞量子 master 方程式は**一般開放系**にも適用されて, 定常流れのある系の心臓**鼓動振動解**。

☞:確率過程と Master 方程式補足；

確率過程で可能な状態 j の確率≡ $\omega_j(t)$、単位時間に j→k の遷移確率≡ $\Gamma(t)_{jk}$、

$\partial_t\omega_j(t)=\Sigma_k[\underbrace{\Gamma(t)_{jk}\omega_k(t)}-\underbrace{\Gamma(t)_{kj}\omega_j(t)}]$. 〈$\Sigma_k\Gamma(t)_{kj}=1$; $\Gamma(t)_{kj}=\hbar^{-1}\triangle E(t)T_{jk}$〉.

流入確率速度－流出確率速度

☞:化学関係者には H_S 瞬時状態遷移は**電子雲遷移**として知られてるだろう。化学反応は電子雲遷移が先行し, 重い原子核が追従, 慣性で回転や振動態が発生する。

②**定常流れのある開放系非平衡統計力学の一般論結論〈量子確率過程力学〉:**

⑴上記枠組みの遷移行列 T jk は内部反応のみの記述だから**孤立閉鎖系**に対応する。

⑵開放系対応では系状態遷移は**内部反応 I** と**外部流入出 E** の確率背反事象で起こる。

$\Gamma^I(t)_{kj}+\Gamma^E(t)_{kj}=\hbar^{-1}\triangle E^I(t)T_{jk}=\hbar^{-1}\triangle E^E(t)L_{jk}$。

⑶ $\partial_t\omega_j(t)=\hbar^{-1}\Sigma_j\triangle E^I(t)[T_{jk}-\delta_{jk}]\omega_k(t)+\hbar^{-1}\Sigma_j\triangle E^E(t)[L_{jk}-\delta_{jk}]\omega_k(t)$.

$\partial_t\omega_j(t)\equiv\hbar^{-1}\Sigma_j\triangle E^I(t)[T_{jk}-\delta_{jk}]\omega_k(t)+J_k(t)$.

⑷流れのある t＝∞定常系は $0=\hbar^{-1}\Sigma_j\triangle E^I(t)[T_{jk}-\delta_{jk}]\omega_k(t)+J_k(t)$.　$\Theta\equiv\hbar^{-1}{}_j\triangle E^I$.

$\boldsymbol{\omega}(\infty)=\Theta(\infty)^{-1}[\mathbf{1}-\mathbf{T}]^{-1}\mathbf{J}(\infty)$. ･･････････⑷.

常識的結論だが**流れのある定常平衡状態**は内部反応 **T** と外部流出入 **J** の双方で決まるのだが、これも外部から見れば状態分布に変化が無いから **T** と **J は外から見えない**
不偏推定法の開放系の平衡系熱力学統計力学成立の根拠でもある。

☞：地球気候危機は温暖化ガスによる地上熱の宇宙への流れ阻害に起因してる。だからもしこの状態を強制的に「変え得る人為的 **T** & **J**」が出来れば元に戻せるのも力学結論。但し **J** は地球外宇宙との流れだから容易でない。

⑸気候変動問題必要情報は**マクロ規模年度経過**で, 年間平均-マクロ規模平均視点に立てば準平衡状態の仮定が出来る。すると**平衡状態統計力学視点から微細相互作用無視可能**になり、確率分布不偏推定としての無相互作用正準集団が想定＝平均値熱力学になるだろう。次に緩やかに変化する要素を時間依存変数化できれば、

③**平衡系の統計力学適用対象＝熱力学対象(マクロ熱力学変数を決定する)：**

―「非平衡統計力学(量子確率過程力学)から見れば「統計力学的平衡状態」とは初期状態密度 $\omega(\varepsilon;t=0)$ から Master 方程式で状態密度 $\omega(\varepsilon;t)$ の確率過程時間発展経過した最後の「情報喪失カオス化最大状態 $\omega(\varepsilon;t=\infty)$」(不偏推定成立の根拠)」―

(1)**量子力学構造：**$H=H_0+H_S(t)$.

(a)$H_0|\varepsilon\rangle=\varepsilon|\varepsilon\rangle$。<自己共役解析的**無相互作用** Hamiltonian、直交基底状態$|\varepsilon\rangle$を規定>。
非時間発展的で無相互作用というよりも拘束定常状態を規定する。

(b)$t_{\varepsilon'\varepsilon}=\langle\varepsilon'|(1/i\hbar)\int dt\,H_S(t)|\varepsilon\rangle \rightarrow T(\varepsilon;\varepsilon')=|t_{\varepsilon'\varepsilon}|^2$.
「$T(\varepsilon;\varepsilon')$は状態遷移確率(密度)であり,非自己共役な$H_S(t)$＝非自己共役(特異的)**相互作用 Hamiltonian** から決定。量子確率過程経路を支配する！！<力学過程>.

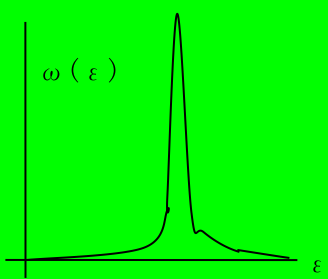
☞：H_0と$H_S(t)$は数学性質が論理相反にあり,前者は**決定論的,** 後者は**非因果的**で**確率統計的,** この本質的決定論性欠如こそが**カオス化起源！**。→ 統計力学
☞：本質的決定論性欠如の無い体系(決定論系)に不偏推定法(統計力学)は適用不可！,

(2)**Master 方程式：**

$$\partial_t\omega(\varepsilon;t)=(\Delta E(t)/\hbar)\int_0^\infty d\varepsilon'[T(\varepsilon;\varepsilon')-\delta(\varepsilon;\varepsilon')]\,\omega(\varepsilon';t)。$$

(3)**最後の「情報喪失カオス化最大状態 $\omega(\varepsilon;t=\infty)$」(不偏推定成立の根拠)：**

特筆すべきは平衡状態では内部的には相互作用に起因する反応進行が在るにも拘らず相互作用に関する詳細情報＝**相互作用 Hamiltonian＝$\mathscr{H}_S(t)$が無用に成る事！**、
理由は任意状態での**遷移流入流出が相殺**してるから。
<基底状態分布に関する**不偏推定成立**>。
☞：$T(\varepsilon;\varepsilon')\,\omega(\varepsilon;\infty)=\omega(\varepsilon;\infty)$. <平衡状態に関する遷移行列**逆**固有値問題>
「既知平衡状態$\omega(\varepsilon;\infty)$から**相互作用遷移行列**$T(\varepsilon;\varepsilon')$の決定問題」.
☞：$H_S(t)$. 無用化代償として**温度 T,化学 potential μ 等の熱変数が導入**される。



「閉鎖巨視系では分布$\omega(\varepsilon)$が一般に鋭角になり、平衡状態観測量の一意性が事実上成立する、開放系の非平衡性＝流れ駆動源発生では運動は確率過程になり、実現経路にはカオス酩酊状態も起こる」。

(4)「熱統計力学開放系は**拡散方程式移動的！！**、$dQ=TdS$、$dU=\mu_j dN_j$、
流体力学的運動は非平衡カオス系」

⑸$H_0=\Sigma_k p_k^2/2m$、$\Sigma_k(p_k^2/2m+m\omega^2 q_k^2)$、等の本来は相応の強さの相互作用のある自由粒子流体系や格子振動(電磁輻射場)系への不偏推定統計力学適用がうまく行く理由が**相互作用相殺のカオス性**。液体や化学分子系が難しい理由は液晶連鎖等のH_0の表現が追求されてないからで無いか？。カオス性は時間発展追求の立場では疫病神だが、平衡状態統計力学には福の神、しかも平衡状態分布**ω**は非平衡主役の遷移行列**T**決定可能。

$\mathbf{T}\boldsymbol{\omega}=\boldsymbol{\omega}.\Leftrightarrow\ (\mathbf{T}-1)\boldsymbol{\omega}=0$。　「$(\mathbf{T}-1)$は**ω**vectorと直交してる！」。

⑹**形態形成の非平衡時間発展問題＝ＱＳＭの時空記述に着いて：**

過去ＱＳＭの時空記述追求は放置で一つ後悔だが、下記関係が基礎になる。

(a) $|\Psi(t;\mathbf{x})|^2=\int_0^\infty d\varepsilon\ \omega(\varepsilon;t)|\phi(\varepsilon;\mathbf{x})|^2.$

$\mathbf{H}_0(\mathbf{x})\phi(\varepsilon;\mathbf{x})=\varepsilon\ \phi(\varepsilon;\mathbf{x}).\quad \langle \mathbf{H}_0(\mathbf{x})=\Sigma_k\mathbf{h}(\mathbf{x})\rangle.$

(b) $\partial_t|\Psi(t;\mathbf{x})|^2=\int_0^\infty d\varepsilon\ \partial_t\omega(\varepsilon;t)|\phi(\varepsilon;\mathbf{x})|^2.$

$=\int_0^\infty d\varepsilon\,(\Delta E(t)/\hbar)\int_0^\infty d\varepsilon'[T(\varepsilon;\varepsilon')-\delta(\varepsilon;\varepsilon')]\omega(\varepsilon';t)|\phi(\varepsilon;\mathbf{x})|^2.$

$=\int_0^\infty d\varepsilon\,(\Delta E(t)/\hbar)\int_0^\infty d\varepsilon'\,T(\varepsilon;\varepsilon')\omega(\varepsilon';t)|\phi(\varepsilon;\mathbf{x})|^2$

$-\int_0^\infty d\varepsilon\,(\Delta E(t)/\hbar)\int_0^\infty d\varepsilon'\,\delta(\varepsilon;\varepsilon')\omega(\varepsilon';t)|\phi(\varepsilon;\mathbf{x})|^2.$

$=(\Delta E(t)/\hbar)<\int_0^\infty d\varepsilon\int_0^\infty d\varepsilon'\,T(\varepsilon;\varepsilon')\omega(\varepsilon';t)|\phi(\varepsilon;\mathbf{x})|^2-|\Psi(t;\mathbf{x})|^2>.$

☞：最終式は$<|\Psi(t+\Delta t;\mathbf{x})|^2-|\Psi(t;\mathbf{x})|^2>/\Delta t.\qquad <\Delta t(t)\cdot\Delta E(t)=\hbar>$。

⑺**確率保存と確率流：**

(a) **N次元体積発散量保存式.**

$\iint..dx^N|\Psi(t;\mathbf{x})|^2=1.\ \rightarrow\partial_t|\Psi(t;\mathbf{x})|^2\equiv-\mathrm{div}^{(N)}\mathbf{J}(t;\mathbf{x}).$

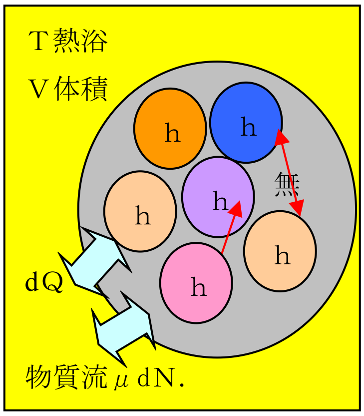
(b) $\partial_t|\Psi(t;\mathbf{x})|^2=\partial_t[\Psi(t;\mathbf{x})^*\Psi(t;\mathbf{x})]=-i\hbar\Psi(t;\mathbf{x})\mathbf{H}\Psi(t;\mathbf{x})^*+i\hbar\Psi^*(t;\mathbf{x})\mathbf{H}\Psi(t;\mathbf{x})$

$=-\mathrm{div}^{(N)}\mathbf{J}(t;\mathbf{x}).$

⑷から物質流密度変化は**一般物質流J**の空間傾斜値に比例。 ＊熱拡散、化学成分拡散、→ 拡散方程式: $\partial_t\rho=k\cdot\mathrm{divgrad}\rho.$ ＊流体駆動力？、

☞：**一般物質流J**を決定できたならば非平衡統計力学万歳です。

④平衡統計力学系はミクロ個別状態の状態生成と消滅頻度相互相殺で無反応に見える.



(1)多数物質複数粒子**マクロ集合系**で時間空間での**均一平衡(一様密度と時間定常)**にある。自由場的単位局所系 jは一つの Hamiltonan で規定される。$\mathbf{h}^{(j)}\phi_k^{(j)}=E_k^{(j)}\phi_k^{(j)}$.

$\mathbf{h}^{(j)}$は内部自由度(分子)構造と並進運動を持つ。

全総合 Hamiltonan：$\Sigma_{j=1}^{N}\mathbf{h}^{(j)}\equiv\mathbf{H}$.

☞：局所域を超える相互作用は無用。

気体,固体は得意だが長距離相互作用の液体が苦手！。

「体系が如何なる**量子状態**を取るかは確率的で、以下の**マクロな拘束条件下に最大混沌不偏推定が実現**する」。

局所系衝突反応で$\phi_k^{(j)}+\phi_1^{(h)}\rightarrow\phi_{k'}^{(j')}+\phi_{1'}^{(h')}$との消滅生成変化が相互作用,

平衡状態では各局所系の生成消滅が可逆相殺〈ミクロバランス〉して全体分布が時間変化しない。非平衡不可逆化では全体分布$\omega(\varepsilon;t)$が時間発展する。

(2)マクロ化で熱力学に一々対応：内部エネルギーU(T,S,V,N), 体積V(P)；粒子数N(μ).

(3)温度 dQ＝TdS、化学 potential：dU＝μdNの存在。

☞：物質流による内部 energy 増大である化学 potential＝化学濃度は準温度に相当！.

平衡状態では見えない温度 dQ、物質流μdNの入り出相互相殺の**反応拡散方程式**移動がある。巨視的流れ存在でも定常成立ならば不偏推定可能。輻射場入出でも定常ならば温度を持つ平衡統計熱力学系！。

☞：平衡系統計力学は**可能な状態**は量子力学で見えるが、其の集合相互作用過程の$\boxed{\text{マクロ丸内部}}$は一様で**熱力学変数以外は見えていない**(見えなくても構わない立場！)

⑤「平衡統計力学」の制約〈マクロ非平衡化問題〉:

非平衡性＝**温度,化学 potential,圧力等の勾配駆動**の流れでの非定常(**反応時間発展**)化が起こる。bulk 的移動、流体運動非定常化では不偏推定が使えない、**力学化の非平衡統計力学対象！。**長距離相互作用が問題になると量子(古典)力学化する。

(a)**相互作用 Hamiltonian＝$\mathcal{H}_S$(t)と開放系流れのそれの考慮が不可欠になる！.**

「|ε〉→|ε'〉)**遷移確率計算**の確率過程(統計要素)を含む力学理論になる！、

(b)時空間変化記述には**分子粒子T,μ**的な**拡散方程式**の導入が一つある。

(c)**分子集団バルク的移動**では平均値としての**準古典力学化**がある〈**NS流体方程式**〉。

古典力学＝$\mathcal{H}_0$下の統計平均値運動〈Ehrenfest 定理〉.

❸平衡系に関する不偏推定原理 ：

可能な energy 状態$\{\varepsilon_k\}$を list up、分布確率$\omega(\varepsilon_k)$を未知数にして巨視観測 energy 値を拘束条件に不偏推定。

①正準集団 ：

(1)**拘束条件としてのマクロ熱力学観測量：**

内部 energy**U**が保存的で温度**T**が確定した閉鎖系。
内部 entropy **S** 極大が実現。

$1=\int_0^\infty d\varepsilon\ \omega(\varepsilon)$；

$E=\int_0^\infty d\varepsilon\ \varepsilon\ \omega(\varepsilon)$；

$S=\int_0^\infty d\varepsilon\ k\omega(\varepsilon)\ln[1/d\varepsilon\cdot\omega(\varepsilon)]=-k\int_0^\infty d\varepsilon\ \omega(\varepsilon)\ln[\omega(\varepsilon)]-\underline{k\ln[d\varepsilon]}$<定数項>.

(2)**不偏推定：**

$0=\delta S'=\delta\{-\int_0^\infty d\varepsilon\ k\omega\ln[\omega]+\alpha\int_0^\infty d\varepsilon\ \omega+\beta\int_0^\infty d\varepsilon\ \varepsilon\ \omega\}$

$=\int_0^\infty d\varepsilon\ \delta\omega\{-k\ln\omega-k+\alpha+\beta\varepsilon\}.\Leftrightarrow\ 0=\{-k(1+\ln\omega)+\alpha+\beta\varepsilon\}.$

$\rightarrow\ \ln\omega=(\alpha/k-1)+\beta\varepsilon/k.\ \rightarrow$

(3)**分布関数**: $\omega(\varepsilon)=\exp(\alpha/k-1)\exp[\beta\varepsilon/k]=\exp[\beta\varepsilon/k]/\int_0^\infty d\varepsilon\exp[\beta\varepsilon/k]$.

$\rightarrow\ 1=\exp(\alpha/k-1)\int_0^\infty d\varepsilon\exp[\beta\varepsilon/k]$.

$\rightarrow\ \exp(1-\alpha/k)=\int_0^\infty d\varepsilon\exp[\beta\varepsilon/k]\equiv\mathbf{Z}(T,V)$. <**状態和**>

(4)**Entorpy 関数：**

$S=-k\int_0^\infty d\varepsilon\ \omega(\varepsilon)\ln[\omega(\varepsilon)]=-k\int_0^\infty d\varepsilon\ \omega(\varepsilon)\{\beta\varepsilon/k-\ln Z\}$

$=-\beta\int_0^\infty d\varepsilon\ \omega\ \varepsilon+k\int_0^\infty d\varepsilon\ \omega(1-\alpha/k)=-\beta E+k(1-\alpha/k)$

(5)**熱関数との対応：** $F=U-TS.\ dF=-SdT-PdV$。

$E=-S/\beta+k(1-\alpha/k)/\beta.\ \Leftrightarrow\ U=TS+F.$

$[\beta=-1/T$； $F=-kT(1-\alpha/k)=-kT\ln\mathbf{Z}(T,V)]$.

(6) $\omega(\varepsilon)=\exp[-\varepsilon/kT]/\int_0^\infty d\varepsilon\exp[-\varepsilon/kT]$. <**分布関数**>

(7) $\mathbf{Z}(T,V)\equiv\int_0^\infty d\varepsilon\exp[-\varepsilon/kT]=kT.$ <**状態和**>

$\mathbf{Z}(T,V)\equiv\Sigma_{k=0}^\infty\exp[-\varepsilon_k/kT]$.

(8) $F=-kT\ln\mathbf{Z}(T,V)$.

(9) $S=-\partial F/\partial T=k(1+\ln(kT))$.

(10) $P=-\partial F/\partial V$.

(11) $U=T[S-k\cdot\ln Z(T,V)]=TS-kT\cdot\ln(kT)=kT$。 ？<**一分子の平均 energy**>

(12) $T=U/k$。 ？

(13) $C_V=\partial U/\partial T=k.$ ？

(14) $k_B=1.38\mathrm{X}10^{-23}\mathrm{J/deg}$. <**Boltzmann 定数**>

②大正準集団 ：

－量子構造－

「M 種成分系で、名成分の粒子個数は統計的(開放系)、j 種固有値方程式に関しては

$\mathbf{h}^{(j)}\phi_{nj}^{(j)}(\varepsilon_{nj}) = \varepsilon_{nj}^{(j)}\phi_{nj}^{(j)}(\varepsilon_{nj})$.　　〈j=1, 2, ... , M〉　ε_{nj}そのものが連続値。

$(\Sigma_{nj=0}^{\infty}a^{(j)}_{nj}\phi^{(j)}_{nj}) = \Psi^{(j)}$は粒子個数に関する確率振幅 $a^{(j)}_{nj}$ 展開」。

$\Psi = \Pi_{j=1}^{M}\Psi^{(j)}$.

$a^{(j)}_{nj}$は$\phi^{(j)}_{nj}$の生成消滅演算子対応と見れば了解し易い。

$(\Sigma_{j=1}^{M}\mathbf{h}^{(j)})(\Pi_{j=1}^{M}\Sigma_{nj=0}^{\infty}a^{(j)}_{nj}\phi^{(j)}_{nj}) = (\Pi_{j=1}^{M}\Sigma_{nj=0}^{\infty}\varepsilon_{nj}^{(j)})a^{(j)}_{nj}\phi^{(j)}_{nj})$.

$\langle\Psi|\Sigma_{j=1}^{M}\mathbf{h}^{(j)})|\Psi\rangle$

$= \int d\varepsilon_{nj}^{(j)}\langle\Pi_{j=1}^{M}\Sigma_{nj=0}^{\infty}a^{(j)}_{nj}\phi^{(j)}_{nj})|\Pi_{j=1}^{M}\Sigma_{nj=0}^{\infty}a^{(j)}_{nj}\varepsilon_{nj}^{(j)}\phi^{(j)}_{nj}\rangle$

$= \Pi_{j=1}^{M}\Sigma_{nj=0}^{\infty}\int d\varepsilon_{nj}^{(j)}\varepsilon_{nj}^{(j)}\langle a^{(j)}_{nj}|a^{(j)}_{nj}\rangle \equiv \Pi_{j=1}^{M}\Sigma_{nj=0}^{\infty}\int_0^{\infty}d\varepsilon\ \varepsilon\ \omega(\varepsilon;n_j) = E$.

$\int_0^{\infty}d\varepsilon\ \varepsilon\ \omega(\varepsilon;n_j) = \int d\varepsilon_{nj}^{(j)}\varepsilon_{nj}^{(j)}\langle a^{(j)}_{nj}(\varepsilon_{nj})|a^{(j)}_{nj}(\varepsilon_{nj})\rangle$。

⑴拘束条件としてのマクロ熱力学観測量：

$1 = \Pi_{j=1}^{M}\Sigma_{nj=0}^{\infty}\int_0^{\infty}d\varepsilon\ \omega(\varepsilon;n_j)$;

$E = \Pi_{j=1}^{M}\Sigma_{nj=0}^{\infty}\int_0^{\infty}d\varepsilon\ \varepsilon\ \omega(\varepsilon;n_j)$;

$N_j = \Pi_{j=1}^{M}\Sigma_{nj=0}^{\infty}\int_0^{\infty}d\varepsilon\, n_j\,\omega(\varepsilon;n_j)$;　〈j=1, 2, ... , M〉

$S = \Pi_{j=1}^{M}\Sigma_{nj=0}^{\infty}\int_0^{\infty}d\varepsilon\, k\,\omega(\varepsilon;n_j)\ln[1/d\varepsilon\cdot\omega(\varepsilon;n_j)]$

$= -k\Pi_{j=1}^{M}\Sigma_{nj=0}^{\infty}\int_0^{\infty}d\varepsilon\ \omega(\varepsilon;n_j)\ln[\omega(\varepsilon;n_j)] - \underline{k\ln[d\varepsilon]}$〈定数項〉.

⑵不偏推定：

$0 = \delta S' = \Pi_{j=1}^{M}\Sigma_{nj=0}^{\infty}\int_0^{\infty}d\varepsilon\ \delta\{-k\omega\ln[\omega] + \alpha\omega + \beta\varepsilon\omega + \gamma_j n_j\omega\}$

$= \Pi_{j=1}^{M}\Sigma_{nj=0}^{\infty}\int_0^{\infty}d\varepsilon\ \delta\omega\{-k\ln\omega - k + \alpha + \beta\varepsilon + \Sigma_{j=1}^{M}\gamma_j n_j\}$.

$\Leftrightarrow\ 0 = \{-k(1+\ln\omega) + \alpha + \beta\varepsilon + \Sigma_{j=1}^{M}\gamma_j n_j\}$.

⑶分布関数:　$\omega(\varepsilon;n_j) = \exp(\alpha/k-1)\exp[(\beta\varepsilon + \Sigma_{j=1}^{M}\gamma_j n_j)/k]$

$= \exp[(\beta\varepsilon + \Sigma_{j=1}^{M}\gamma_j n_j)/k] / \Pi_{j=1}^{M}\Sigma_{nj=0}^{\infty}\int_0^{\infty}d\varepsilon\exp[(\beta\varepsilon + \Sigma_{j=1}^{M}\gamma_j n_j)/k]$.

$\to\ 1 = \exp(\alpha/k-1)\Pi_{j=1}^{M}\Sigma_{nj=0}^{\infty}\int_0^{\infty}d\varepsilon\exp[(\beta\varepsilon + \Sigma_{j=1}^{M}\gamma_j n_j)/k]$.

$\to\ \exp(1-\alpha/k) = \Pi_{j=1}^{M}\Sigma_{nj=0}^{\infty}\int_0^{\infty}d\varepsilon\exp[(\beta\varepsilon + \Sigma_{j=1}^{M}\gamma_j n_j)/k] \equiv \mathbf{Z}(T, V, \mu_j)$.

(4)Entorpy 関数：

$S=-k\Pi_{j=1}^{M}\Sigma_{nj=0}^{\infty}\int_0^{\infty}d\varepsilon\ \omega(\varepsilon;n_j)\ln[\omega(\varepsilon;n_j)]$

$=-k\Pi_{j=1}^{M}\Sigma_{nj=0}^{\infty}\int_0^{\infty}d\varepsilon\ \omega(\varepsilon;n_j)\{\beta\varepsilon/k+\gamma_j n_j/k-\ln Z\}$

$=-\beta\Pi_{j=1}^{M}\Sigma_{nj=0}^{\infty}\int_0^{\infty}d\varepsilon\ \omega\varepsilon-\Pi_{j=1}^{M}\Sigma_{nj=0}^{\infty}\gamma_j\int_0^{\infty}d\varepsilon\, n_j\omega$

$+k\Pi_{j=1}^{M}\Sigma_{nj=0}^{\infty}\int_0^{\infty}d\varepsilon\ \omega(1-\alpha/k)$ $\quad=-\beta E-\Sigma_{j=1}^{M}\gamma_j N_j+k(1-\alpha/k).$

$TS=U-T\Sigma_{j=1}^{M}\gamma_j N_j+kT(1-\alpha/k)$

$U-T\Sigma_{j=1}^{M}\gamma_j N_j=TS-kT(1-\alpha/k)$

(5)熱関数との対応：$\boxed{dU=TdS-PdV+\Sigma_{j=1}^{M}\mu_j dN_j.}$

$\boxed{\Omega\equiv U-TS-\Sigma_{j=1}^{M}\mu_j N_j.\ \rightarrow\ d\Omega=-SdT-PdV-\Sigma_{j=1}^{M}N_j d\mu_j.}$

$E+\Sigma_{j=1}^{M}\gamma_j N_j/\beta=-S/\beta+k(1-\alpha/k)/\beta.\ \Leftrightarrow\ U-\Sigma_{j=1}^{M}\mu_j N_j=TS+\Omega.$

$[\beta=-1/T;\ \gamma_j=-\beta\mu_j;\ \Omega=-kT(1-\alpha/k)=-kT\ln\mathbf{Z}(T,V,\mu_j)].$

(6)**分布関数と熱変数：**

$\omega(\varepsilon;n_j)=\exp[-(\varepsilon-\Sigma_{j=1}^{M}n_j\mu_j)/kT]/\Pi_{j=1}^{M}\Sigma_{nj=0}^{\infty}\int_0^{\infty}d\varepsilon\exp[-(\varepsilon-\Sigma_{j=1}^{M}n_j\mu_j)/kT].$

(7) $\mathbf{Z}(T,V)\equiv\Pi_{j=1}^{M}\Sigma_{nj=0}^{\infty}\int_0^{\infty}d\varepsilon\exp[-(\varepsilon-\Sigma_{j=1}^{M}n_j\mu_j)/kT].$ **〈状態和に全情報！！！〉**

(8) $\Omega=-kT\ln\mathbf{Z}(T,V).$

(9) $S=-\partial\Omega/\partial T=k\ln Z+kT\partial_T Z/Z.$

(10) $P=-\partial\Omega/\partial V.$

(11) $N_j=-\partial\Omega/\partial\mu_j=kT\partial_{\mu j}Z/Z$。

(12) $U=\Omega+TS+\Sigma_{j=1}^{M}\mu_j N_j=\Omega-T(\partial\Omega/\partial T)-\Sigma_{j=1}^{M}\mu_j(\partial\Omega/\partial\mu_j)$

$=-kT\ln Z+T(k\ln Z+kT\partial_T Z/Z)-kT\Sigma_{j=1}^{M}\mu_j\partial_{\mu j}Z/Z$。

$=(kT/Z)[T\partial_T Z-\Sigma_{j=1}^{M}\mu_j\partial_{\mu j}Z].$

☞：$\partial U/\partial N_j=\mu_j$：j 種の化学成分単位量の持込での内部 energy 増大率(比熱相当

最終式を見ると化学 potential は温度と類似動作にある。

③**配位数勘定のFermi分布、Bose-Einstein分布、古典統計 ：**

本質は不偏推定だがenergy準位表示基底直交系{|ε_k〉}を全系無相互作用hamiltonian $\equiv H_0$ から決定し,各状態への**配位重複度** n_k を巨視観測値を推定拘束条件に不偏推定する。

ε_k	g_k(縮退度)	n_k(粒子個数)	
FD	$g_k!/n_k!(g_k-n_k)!.$ $G=\Pi_k g_k!/n_k!(g_k-n_k)!.$ $N=\Sigma_k n_k.$ $E=\Sigma_k n_k \varepsilon_k.$		1量子状態1個許容。g_k 個列で n_k、(g_k-n_k)の個配列法 $G(n_0, n_1, n_2, \cdots n_k, \cdots)$ 極大化が実現〈**不偏推定**〉、 $\langle n_k\rangle=g_k/\exp\alpha\langle\exp(\varepsilon_k/kT)+1\rangle.$
BE	$(n_k+g_k-1)!/n_k!(g_k-1)!.$ $G=\Pi_k(n_k+g_k-1)!/n_k!(g_k-1)!.$ $N=\Sigma_k n_k.$ $E=\Sigma_k n_k \varepsilon_k.$		1量子状態任意。(n_k+g_k-1)個列で(g_k-1)、n_k の配列法 $\langle n_k\rangle=g_k/\exp\alpha\langle\exp(\varepsilon_k/kT)-1\rangle$

☞:Stirling公式:$\ln N!=N(\ln N-1)$、

☞:順列組合せ：$G=(a+b+c+\cdot\cdot)!/a!b!c!\cdot\cdot$.「a個,b個,c個,‥は同種で区別できない」。

ε_k	g_k(縮退度)	n_k(粒子個数)	
古典統計	$G=W!/\Pi_k n_k!.$ $N=\Sigma_k n_k.$ $E=\Sigma_k n_k \varepsilon_k.$		正準力学系$(q,p)^K$の空間は不確定性原理から$\hbar^K$の微小体積W個に分割でき,その個々に力学状態を指定。 その量子状態は任意個数重複実現を許容。 $G(n_0, n_1, n_2, \cdots n_k, \cdots)$ 極大化が実現〈**不偏推定**〉、 $\langle n_k\rangle=\langle\exp(\varepsilon_k/kT)/A.$
	$S=-k\,\Sigma_k n_k(\ln(n_k)-1)+\alpha\,\Sigma_k n_k+\beta\,\Sigma_k n_k \varepsilon_k.$ $0=-k\ln(n_k)+(\alpha+k)+\beta\,\varepsilon_k.\rightarrow\ \langle n_k\rangle=\exp(\alpha+k)\exp(\beta\,\varepsilon_k).$		
連続形式	$N(q,p)=\exp[-H(p,q)/kT]\ /\iint dqdp\exp[-H(p,q)/kT]$ 対象の真のhamiltonian$=H(p,q)+H_I(p,q)$。ここにH_Iは相互作用。 $H(p,q)$は自己共役。		

☞:統計力学不偏推定成立にはmicro量子確率過程での**本質的情報喪失性(chaos)が不可欠**、因果的古典力学成立系では使用不可能、但しカオス流体は別物になる？！。

－参考書－

⑴原島鮮、熱力学/統計力学、培風館、1966、東京.
⑵H.Haken 著,牧島-小森訳,共同現象の数理,東海大学出版会,1980.
⑶L.E.Reichl,
A Modern Ccourse in Statistical Physics,University of Texas press,1987,Austin、
⑷新楽,田辺,権平編、共立物理学公式集,共立出版,1979,東京.
⑸鈴木基司,量子確率過程力学,時事問題解析工房,1990,神奈川.

名も無き web site 情報多数拝見に感謝。