9.3 カノニカル分布と分配関数

熱学・統計力学要論 (2014)

田中担当クラス
http://www-het.phys.sci.osaka-u.ac.jp/~tanaka/teaching.html

第 9 章 統計力学の考え方

環境中の系

全エネルギー E_t, 熱浴 b(環境) のエネルギー E_b, 着目系 E

$$E_t = E + E_b, \quad |E| << |E_b| \tag{1}$$

全系にミクロカノニカル分布を適用．熱浴も小さな着目系を除いてほぼ孤立系と見做せるので，ミクロカノニカル分布を適用．着目系は孤立していないので，ミクロカノニカル分布を適用できない．
着目系がミクロ状態 (q, p) にある確率 (密度) は，

$$\mathcal{P}^{(C)}(q, p) = \frac{W_b(E_t - E(q, p))}{W(E_t)} \tag{2}$$

$S_b = k_B \log W_b$ を用いて，

$$\mathcal{P}^{(C)}(q, p) = \frac{1}{W(E_t)} \exp[S_b(E_t - E(q, p))/k_B] \tag{3}$$

$|E_t| \gg |E|$ ゆえ，

$$S_b(E_t - E) = S_b(E_t) - S_b'(E_t)E + \cdots \tag{4}$$

と近似．$E_t \simeq E_b$ ゆえ，

$$S_b'(E_t) \simeq S_b'(E_b) = \frac{1}{T}, \quad T = \text{環境の温度} \tag{5}$$

従って，

$$\mathcal{P}^{(C)}(q,p) \propto \exp\left[-\frac{E(q,p)}{k_B T}\right] = e^{-\beta E(q,p)} \tag{6}$$

$$\beta \equiv \frac{1}{k_B T} \quad \text{逆温度} \tag{7}$$

比例係数を $1/Z$ と書くと，

カノニカル (canonical) 分布

$$\mathcal{P}^{(C)}(q,p) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E(q,p)} \tag{8}$$

確率の規格化条件

$$\int \mathcal{P}^{(C)}(q,p) d\Gamma = 1 \tag{9}$$

より，

分配関数 (partition function)

$$Z(T,V,N) = \int e^{-\beta E(q,p)} d\Gamma \tag{10}$$

(T,V,N) の熱力学に対応．

カノニカル分布の意味

$$\Omega(E) = \int^{E} \frac{\partial \Omega}{\partial E} dE \tag{11}$$

$\Rightarrow \quad \dfrac{\partial \Omega}{\partial E} dE =$ **エネルギーが** $(E - dE, E)$ **にある状態の数**. cf. (9.2.2)

エネルギーが $(E - \delta E, E)$ **にある確率は，**

$$\mathcal{P}^{(C)}(E, \delta E) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E} \frac{\partial \Omega}{\partial E} \delta E \tag{12}$$

(9.2.14) **から** $\frac{\partial \Omega}{\partial E} \delta E = e^{S/k_B}$ **で，**

$$\begin{aligned} \mathcal{P}^{(C)}(E, \delta E) &= \frac{1}{Z} \exp\left[-\frac{1}{k_B T} \{E - TS(E, V, N)\} \right] \qquad (13) \\ &= \frac{1}{Z} \exp\left[-\frac{V}{k_B T} \{\epsilon - Ts(\epsilon, n)\} \right] \end{aligned}$$

$\epsilon =$ エネルギー密度，$s =$ エントロピー密度，$n =$ 数密度.

$$\epsilon \sim O(1),\ s \sim O(1) \tag{14}$$

で，V はマクロな大きな量． 式 (13) で，$\{\cdots\}$ が最小になるような E の値を E_* とすると，式 (13) は $E = E_*$ で鋭いピークを持つ．
E の期待値は，

$$\langle E \rangle = E_* + o(V) \tag{15}$$

一方，$\{\cdots\}$ が最小になる条件は，

$$\frac{\partial}{\partial E}\{E - TS(E, V, N)\} = 0 \tag{16}$$

つまり，

$$1 - T\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} = 0 \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} = \frac{1}{T} \tag{17}$$

これは平衡状態で成り立つ熱力学の式そのものだから，これを満す E は，(マクロな) 状態変数の E.

つまり，$o(V)$ を無視すると，

$$\langle E \rangle = E_* = \text{熱平衡で実現される } E \tag{18}$$

カノニカル分布 $\sim E \simeq$(熱平衡の E) のミクロ状態を記述
$\Rightarrow$ ミクロカノニカル分布と同じマクロ変数の値を与える．
(アンサンブルの等価性．)

分配関数

式 (10) で E 以外の積分を実行すると，

$$Z(T, V, N) = \int e^{-\beta E} \frac{\partial \Omega}{\partial E} dE \tag{19}$$

(9.2.14) から $\frac{\partial \Omega}{\partial E} = e^{S/k_B}/\delta E$ で，

$$\begin{aligned} Z(T, V, N) &= \frac{1}{\delta E} \int e^{-\beta E} e^{S/k_B} dE \\ &= \frac{1}{\delta E} \int \exp\left[-\frac{1}{k_B T} \{E - TS(E, V, N)\} \right] dE \end{aligned} \tag{20}$$

この積分は $E \simeq E_*$ が支配的．テーラー展開する．

$$
\begin{aligned}
&E - TS(E, V, N) \\
&= E_* - TS(E_*, V, N) + \frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial E^2}(E - TS)\bigg|_{E=E_*}(E - E_*)^2 + \cdots \\
&= E_* - TS(E_*, V, N) - \frac{1}{2}T\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\bigg|_{E=E_*}(E - E_*)^2 + \cdots
\end{aligned} \tag{21}
$$

(1 次の項は $E = E_*$ が最小値を与えること (16) から消える．)

$$
\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} = \frac{\partial}{\partial E}\frac{1}{T} = -\frac{1}{T^2}\frac{\partial T}{\partial E} = --\frac{1}{T^2 C} < 0 \tag{22}
$$

(熱容量 $C > 0$.) よって，

$$
Z = \exp\left[-\frac{1}{k_B T}\{E_* - TS(E_*, V, N)\}\right]\frac{1}{\delta E}\int \exp\left[-\frac{(E - E_*)^2}{2k_B T^2 C}\right] dE \tag{23}
$$

$C \sim O(V)$ だから，$|E - E_*| \lesssim O(\sqrt{V})$ の範囲を外れると被積分関数は急激に小さくなる．積分範囲を $(-\infty, \infty)$ としてもよい．
ガウス積分の公式

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (a > 0) \tag{24}$$

を用いると，

$$Z = \exp\left[-\frac{1}{k_B T}\{E_* - TS(E_*, V, N)\}\right] \frac{T}{\delta E} \sqrt{2\pi k_B C} \tag{25}$$

対数をとる．

$$\log Z = -\frac{1}{k_B T}\{E_* - TS(E_*, V, N)\} + \log \frac{T}{\delta E} \sqrt{2\pi k_B C} \tag{26}$$

右辺第 2 項は $o(V)$．これを無視すると，$E_* \simeq$ (平衡状態の E) であったから，($E_* = E$ と書いて)

$$\log Z = -\frac{1}{k_B T}\{E - TS(E, V, N)\} \tag{27}$$

$E - TS = F$ (**ヘルムホルツの自由エネルギー**)**．まとめると，**

ヘルムホルツの自由エネルギーと分配関数

$$F(T, V, N) = -k_B T \log Z(T, V, N) \tag{28}$$

$F(T, V, N)$ **は完全な熱力学関数．**

付録：ガウス積分の公式

$$I(a) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx > 0 \quad (a > 0)$$

$$I^2(a) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ay^2} dy = \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy\, e^{-a(x^2+y^2)}$$

極座標 $x = r\cos\theta,\ y = r\sin\theta,\ dxdy = rdrd\theta$

$$I^2(a) = \int_0^{\infty} dr \int_0^{2\pi} d\theta\, re^{-ar^2} = 2\pi \int_0^{\infty} dr\, re^{-ar^2}$$

$$= 2\pi \left[-\frac{1}{2a} e^{-ar^2} \right]_0^{\infty} = \frac{\pi}{a} \quad \Rightarrow \quad I(a) = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

また，

$$\frac{d}{da} I(a) = -\frac{1}{2a} \sqrt{\frac{\pi}{a}} = -\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-ax^2} dx$$

ガウス積分

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}, \quad \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a}\sqrt{\frac{\pi}{a}}, \cdots$$