6　カノニカル・アンサンブル

6.1　カノニカル・アンサンブルと自由エネルギー

一般にはミクロカノニカル・アンサンブルでの位相空間の体積を評価するのは非常に困難である．また現実の系では外界とのエネルギーの出入りは不可避である．ここでは閉じた系でのエネルギーのゆらぎを考慮し，実現確率の重みのついた統計集団を考える．

[**温度一定の系の確率分布**]$< 161, 162 >$

熱浴 (heat bath, reservoir)**R** の中の閉じた系 (system)**S** を考えよう．**R** と **S** を合わせた全体としては孤立系になっているとする．つまり $E = E_R + E_S$ は一定である．また，**R** は **S** よりはるかに大きく $E_R \gg E_S$ となっていると仮定する．孤立系 **R**+**S** に対し統計力学の基本仮定に従ってミクロカノニカル分布を仮定すると，系 **S** がエネルギー E_n のひとつの微視的な状態 n (これは位相空間内のある領域と考えてもよいが量子力学的状態 $|n\rangle$ と考えるのがわかりやすい) にいる確率 p_n は，これを決める場合の数が n を指定したときに **R** が何通りの状態をとるかで決まるから

$$p_n \propto \Omega_R(E_R) = \Omega_R(E - E_n) \tag{1}$$

である．熱浴のエントロピー $k_B \ln \Omega_R(E)$ を $E_R \gg E_S\,(= E_n)$ の条件で展開する

$$\begin{aligned} S_R(E) &= k_B \ln \Omega_R(E - E_n) \\ &= k_B \ln \Omega_R(E) - k_B \frac{\partial \ln \Omega_R(E)}{\partial E} E_n + \cdots \\ &= k_B \ln \Omega_R(E) - \frac{1}{T_R} E_n + \cdots \end{aligned} \tag{2}$$

(1)，(2) から

$$p_n \propto e^{-E_n/k_B T_R} \tag{3}$$

ここで $(\partial S_R/\partial E)^{-1}$ **で熱浴の温度** T_R **を定義**した．

比例係数を規格化条件 ($\sum_n p_n = 1$) を満たすように決めると次のようになる．

カノニカル・アンサンブル:
熱浴の中にある閉じた系で，ある微視的状態 n が実現する確率は

$$p_n = \frac{e^{-E_n/k_BT}}{\sum_n e^{-E_n/k_BT}} \tag{4}$$

となる．このようなアンサンブル (分布) を**カノニカル・アンサンブル** (canonical ensemble，正準集団) あるいは**カノニカル分布** (canonical distribution) と呼ぶ.

系の温度 T は熱浴の温度 T_R と同じと言ってよい.

古典力学では

$$\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}}\int d^{3N}p\, d^{3N}q \ \Leftrightarrow \ \sum_n \tag{5}$$

の対応を使って

$$\rho_c(p_\nu, q_\nu) = \frac{\exp\left[-\beta\mathcal{H}(p_\nu, q_\nu)\right]}{\dfrac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}}\displaystyle\int d^{3N}p\, d^{3N}q\, \exp\left[-\beta\mathcal{H}(p_\nu, q_\nu)\right]} \tag{6}$$

と書くことができる．(必要ならばギブスの修正因子をつける．) 分布関数がハミルトニアンのみの関数であることに注意しよう.

[**カノニカル・アンサンブル**]$< 163, 164 >$

全位相空間を体積の等しい細胞 $\Delta\omega_i$ に分割し，i 番目の体積中に含まれる系の代表点の数 n_i を考える．アンサンブル中の系の数を $\mathcal{N}$ とすれば

$$\mathcal{N} = \sum_i n_i \tag{7}$$

エネルギーの平均値を U とすれば

$$\mathcal{N}U = \mathcal{N}\langle E\rangle = \sum_i n_i E_i \tag{8}$$

ある分布 $\{n_i\}$ が実現される場合の数は 5.3 と同じく

$$W(\{n_i\}) = \frac{\mathcal{N}!}{\prod_i n_i!} \tag{9}$$

である．これを (7)，(8) の条件下で最大にする分布を求める．ラグランジュの未定乗数法を使うと，$W + \lambda\mathcal{N} - \beta\mathcal{N}U$ が極値を取る条

件は

$$\frac{\partial}{\partial n_i}\left[\mathcal{N}\ln\frac{\mathcal{N}}{e}-\sum_i n_i\ln\frac{n_i}{e}+\lambda\sum_i n_i-\beta\sum_i n_iE_i\right]$$
$$=\sum_i(-\ln n_i+\lambda-\beta E_i) \;\;=\;\; 0 \tag{10}$$

つまり

$$n_i=e^{\lambda}e^{-\beta E_i} \tag{11}$$

が導かれる．したがって場合の数を最大にする分布での i 番目の細胞に系が入る相対確率は

$$p_i=\frac{n_i}{\mathcal{N}}=\frac{e^{-\beta E_i}}{\displaystyle\sum_i e^{-\beta E_i}} \tag{12}$$

となる．ここで β はエネルギーの平均値が与えられた値 U になるよう，つまり

$$U=\langle E\rangle=\sum_i p_iE_i \tag{13}$$

となるように決める．さらに e^{λ} は (7) を満たすように決まる．

< **パラメーター β の意味** >< 164 − 166 >

(12) の未定乗数 β は $1/k_BT$ だと思われるがそれを確かめよう．その前に**カノニカル分配関数** (canonical partition function) を次のように定義する．

$$\begin{aligned}
Z(T,V,N) &= \sum_n e^{-\beta E_n}\\
&= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}}\int d^{3N}p\,d^{3N}q\,e^{-\beta\mathcal{H}(p_\nu,q_\nu)}\\
&= \int dE\,g(E)\,e^{-\beta E}
\end{aligned} \tag{14}$$

ここで $\sum_n$ は，古典統計ではすべての位相空間中の細胞についての和をあらわすが，**すべての微視的な量子状態についての和と解釈すればこのまま量子統計に使える**．ある微視的状態が実現される確率およびカノニカル分布関数は

$$p_{\mathrm{c}\,n} \;=\; \frac{e^{-\beta E_n}}{Z} \tag{15}$$

$$\rho_{\mathrm{c}}(p_\nu,q_\nu) \;=\; \frac{e^{-\beta\mathcal{H}(p_\nu,q_\nu)}}{Z} \tag{16}$$

ミクロカノニカル分布のときのように**エントロピーを分布関数の対数の平均値と定義**する．

$$\begin{aligned} S &= \langle -k_B \ln \rho \rangle_{\rho_c} \\ &= -k_B \sum_n p_{\mathrm{c}\,n} \ln p_{\mathrm{c}\,n} \\ &= \sum_n p_{\mathrm{c}\,n} \left(k_B \beta E_n + k_B \ln Z \right) \\ &= k_B \beta \langle E \rangle + k_B \ln Z \end{aligned} \tag{17}$$

こうして

$$S = k_B \beta U + k_B \ln Z \tag{18}$$

であることがわかる．この式の β は (8) から決まるエネルギー U の関数であることに注意しよう．この式を U で微分すると温度が求められる

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} = k_B \frac{\partial \beta}{\partial U} U + k_B \beta - k_B \frac{\partial \beta}{\partial U} U = k_B \beta \tag{19}$$

ただしここで

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{1}{Z} \sum_n (-E_n) e^{-\beta E_n} = -U \tag{20}$$

を使った．以上のことから

$$\boxed{\beta = \frac{1}{k_B T}} \tag{21}$$

(17) より

$$-k_B T \ln Z = U - TS = F \tag{22}$$

なので，分配関数の対数がヘルムホルツ自由エネルギーと結びつく．

ヘルムホルツ自由エネルギーの微視的な表現:

$$F(T,V,N) = -k_B T \ln Z(T,V,N) \tag{23}$$

ここで分配関数 ($\beta \equiv 1/k_B T$ と略記) は微視的ハミルトニアンから計算される．

$$\begin{aligned} Z(T,V,N) &= \sum_n e^{-\beta E_n} & (24) \\ &= \int dE\, g(E) e^{-\beta E} & (25) \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \int d^{3N}p\, d^{3N}q\, e^{-\beta\mathcal{H}(p_\nu,q_\nu)} & (26) \end{aligned}$$

必要ならば同種粒子であるために加えられるギブスの修正因子 $1/N!$ をつける．

次の形がわかりやすく記憶しやすい

$$e^{-\beta F(\beta,V,N)} = \sum_n e^{-\beta E_n(V,N)} \tag{27}$$

すでに学んだように，ギブスの修正因子は量子力学では同種量子がまったく区別できないことに起因する．この因子は粒子の交換が可能な場合のみ必要で**各粒子が別々のポテンシャルに束縛されているような場合には不要**である．ただしこの因子だけでは同種粒子の問題は完全には解決できず，正しい扱いをするには状態和の取り方を考え直さねばならない．低温ではそのことに起因する量子効果が重要になる．

6.2　理想気体

理想気体の物理量をカノニカル・アンサンブルを使って計算してみよう.

[**分配関数**]$< 168, 169 >$

　ハミルトニアン

$$\mathcal{H}(p_\nu, q_\nu) = \sum_{\nu=1}^{3N} \frac{p_\nu^2}{2m} \tag{28}$$

から分配関数 (ギブス因子が必要) は

$$\begin{aligned} Z(T,V,N) &= \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \int d^{3N}p\, d^{3N}q\, e^{-\beta \sum_{\nu=1}^{3N} \frac{p_\nu^2}{2m}} \\ &= \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} V^N \prod_{\nu=1}^{3N} \int_{-\infty}^{\infty} dp_\nu\, e^{-\beta \frac{p_\nu^2}{2m}} \\ &= \frac{V^N}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \left(\frac{2m\pi}{\beta}\right)^{3N/2} \\ &= \frac{V^N}{N!} \left(\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3N/2} \end{aligned} \tag{29}$$

熱的ドブロイ波長

$$\lambda_T = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_BT}} = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \tag{30}$$

を使うと分配関数は

$$Z(T,V,N) = \frac{V^N}{N!\lambda_T^{3N}} \tag{31}$$

[**ヘルムホルツ自由エネルギー**]$< 169 >$

　ヘルムホルツ自由エネルギーは

$$\begin{aligned} F(T,V,N) &= -k_BT \ln Z(T,V,N) \\ &= -Nk_BT \left\{ 1 + \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right] \right\} \\ &= -Nk_BT \ln \left(\frac{eV}{N\lambda_T^3} \right) \end{aligned}$$

これを微分して他の熱力学的諸量が求められる.

$$P(T,V,N) = -\left.\frac{\partial F}{\partial V}\right|_{T,N} = \frac{Nk_BT}{V}$$

$$
\begin{aligned}
S(T,V,N) &= -\left.\frac{\partial F}{\partial T}\right|_{V,N} = Nk_B\left\{\frac{5}{2}+\ln\left[\frac{V}{N}\left(\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\right]\right\} \\
\mu(T,V,N) &= \left.\frac{\partial F}{\partial N}\right|_{T,V} = -k_BT\ln\left[\frac{V}{N}\left(\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\right]
\end{aligned}
$$

これから逆に内部エネルギーを求めてみると

$$U = F + TS = \frac{3}{2}Nk_BT \tag{32}$$

内部エネルギーの関数としてのエントロピーは

$$S(U,V,N) = Nk_B\left\{\frac{5}{2}+\ln\left[\frac{V}{N}\left(\frac{mk_BU}{3\pi\hbar^2 N}\right)^{3/2}\right]\right\} \tag{33}$$

[**相互作用のない系の一般論**]$< 172 - 174 >$

全系が 1 粒子ハミルトニアン $h(\vec{p}_i,\vec{q}_i)$ で記述できる系の集まりで，その要素間に相互作用がなければ

$$\mathcal{H}(\vec{p}_1\cdots\vec{p}_N,\vec{q}_1\cdots\vec{q}_N) = \sum_{i=1}^{N} h(\vec{p}_i,\vec{q}_i) \tag{34}$$

要素粒子間に交換が起こりうる古典系なら

$$
\begin{aligned}
Z(T,V,N) &= \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}}\int d^{3N}p\, d^{3N}q\, e^{-\beta\sum_{i=1}^{N} h(\vec{p}_i,\vec{q}_i)} \\
&= \frac{1}{N!}\prod_{i=1}^{N}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{d^3\vec{p}_i d^3\vec{q}_i}{(2\pi\hbar)^3}\, e^{-\beta h(\vec{p}_i,\vec{q}_i)} \\
&= \frac{1}{N!}Z(T,V,1)^N
\end{aligned} \tag{35}
$$

要素粒子間に交換が起こらない量子系なら，h のエネルギー固有値が ε_n $n=0,1,\cdots,\infty$ で i 番目の要素が状態 n にあるとすると，全系の状態は各要素の準位の組 $\{n(i)\}$ で指定されるので

$$E_{\{n(i)\}} = \sum_{i=1}^{N}\varepsilon_{n(i)} \tag{36}$$

$$
\begin{aligned}
Z(T,V,n) &= \sum_{\{n(i)\}} e^{-\beta E_{\{n(i)\}}} \\
&= \sum_{\{n(i)\}} e^{-\beta\sum_{i=1}^{N}\varepsilon_{n(i)}} \\
&= \sum_{n(1)=0}^{\infty}\cdots\sum_{n(i)=0}^{\infty}\prod_{i=1}^{N} e^{-\beta\varepsilon_{n(i)}} \\
&= \left(\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon_n}\right)^N = Z(T,V,1)^N
\end{aligned} \tag{37}
$$

6.3　アンサンブル平均としての物理量

[**物理量の期待値**]$< 178 - 179 >$

古典統計では物理量は p と q の関数だから

$$\langle f(p_\nu,q_\nu)\rangle_\rho = \int \frac{d^{3N}p\,d^{3N}q}{(2\pi\hbar)^{3N}}\,\rho(p_\nu,q_\nu)f(p_\nu,q_\nu) = \int \frac{d\omega}{h^{3N}}\rho f \tag{38}$$

量子統計では **5.1** でみたように ρ_n を状態 n の実現確率として

$$\langle \hat{f}\rangle_\rho = \sum_n \rho_n \langle n|\hat{f}|n\rangle \tag{39}$$

と書ける.

平衡状態のアンサンブルとしてすでに見たのは次のふたつである.

ミクロカノニカル：$\rho_{\mathrm{mc}\,n} \propto \mathrm{const.}$ (E を指定)
カノニカル：$\rho_{\mathrm{c}\,n} \propto e^{-\beta E_n}$ (温度 β を指定)

たとえば後者でのエネルギーの期待値は

$$\langle \mathcal{H}\rangle_{\rho_\mathrm{c}} = \frac{\displaystyle\int \frac{d^{3N}p\,d^{3N}q}{(2\pi\hbar)^{3N}}\,e^{-\beta\mathcal{H}(p,q)}\mathcal{H}(p,q)}{\displaystyle\int \frac{d^{3N}p\,d^{3N}q}{(2\pi\hbar)^{3N}}\,e^{-\beta\mathcal{H}(p,q)}} \tag{40}$$

あるいは量子状態についての平均という立場で見ると

$$\begin{aligned} U \equiv \langle \mathcal{H}\rangle_{\rho_\mathrm{c}} &= \sum_n p_{\mathrm{c}\,n}E_n = \frac{\displaystyle\sum_n e^{-\beta E_n}E_n}{\displaystyle\sum_n e^{-\beta E_n}} \qquad (41)\\ &= -\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial\beta} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z = \frac{\partial}{\partial\beta}(\beta F)\\ &= F + \beta\frac{\partial T}{\partial\beta}\frac{\partial F}{\partial T} = F + TS \qquad (42)\end{aligned}$$

となって熱力学の関係とまったく一致する.

エントロピーは分布関数の対数の期待値である.

$$S = \langle k_B \ln\rho_\mathrm{c}\rangle_{\rho_\mathrm{c}} \tag{43}$$

これが熱力学の関係と一致することは **6.1** で見たとおりである.

圧力については容器の形を保ったまま大きさをゆっくり変えたと考えるとわかりやすい. 体積 V は容器の大きさを表すパラメタ

とみなせる．量子力学では $\mathcal{H}(V)$ に対しエネルギー固有値 $E_n(V)$ が決まり，V をゆっくり変えると固有値は連続的に変わり状態間の遷移は起こらない．このような変化を量子力学的な意味での**断熱変化** (adiabatic change) と呼ぶ．このときのエネルギーの変化は外力のする仕事だから微視的な状態 n についての圧力が次のように定義できる

$$P_n \equiv -\frac{\partial E_n(V)}{\partial V} \tag{44}$$

熱力学的圧力はこの平均値だから

$$\begin{aligned} P = \sum_n p_{\mathrm{c}\,n} P_n &= \frac{1}{Z} \sum_n e^{-\beta E_n(V)} \left(-\frac{\partial E_n}{\partial V} \right) \\ &= \frac{1}{Z} \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \sum_n e^{-\beta E_n(V)} \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z = -\left.\frac{\partial F}{\partial V}\right|_\beta \end{aligned} \tag{45}$$

となるので，これも熱力学の関係と一致する．

[**非熱力学物理量の期待値**]$< 179 - 182 >$

　熱力学的量でないものも形式的に期待値の形で表されるものがある．たとえば分布関数は

$$\rho(\vec{r}_1, \cdots \vec{r}_N, \vec{p}_1, \cdots \vec{p}_N) = \left\langle (2\pi\hbar)^{3N} \prod_{i=1}^{N} \delta(\vec{r}_i - \vec{r'}_i) \delta(\vec{p}_i - \vec{p'}_i) \right\rangle \tag{46}$$

同様に，密度分布は (規格化は $\int \rho \, d^3\vec{r} = N$)

$$\rho(\vec{r}) = \left\langle \sum_{i=1}^{N} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \right\rangle \tag{47}$$

運動量分布 (速度分布) は　(規格化は $\int \rho \, d^3\vec{p} = N$)

$$\rho(\vec{p}) = \left\langle \sum_{i=1}^{N} \delta(\vec{p} - \vec{p}_i) \right\rangle \tag{48}$$

6.4　ミクロカノニカル・アンサンブルとの関係

[**分配関数と状態密度の関係**]$< 187 - 190 >$

系が E と $E + dE$ の間のエネルギーを持つ確率は (ひとつの状態をとる確率) $\times$(状態密度)$\times dE$ だから

$$
\begin{aligned}
p_{\mathrm{c}}(E)dE &= \sum_{E<E_n<E+dE} \frac{e^{-\beta E_n}}{Z(\beta)} \\
&= \frac{e^{-\beta E}}{Z(\beta)} g(E)dE
\end{aligned}
\tag{49}
$$

分配関数 (基底状態をエネルギーの原点にとると) をエネルギー積分の形で書くと

$$
\begin{aligned}
Z(\beta) &= \frac{1}{N!} \int \frac{d\omega}{h^{3N}} e^{-\beta \mathcal{H}(p,q)} \\
&= \sum_n e^{-\beta E_n} = \int_0^\infty dE\, g(E) e^{-\beta E}
\end{aligned}
\tag{50}
$$

これから**分配関数** $Z(\beta)$ **は状態密度** $g(E)$ **の Laplace 変換**であることがわかる．したがって逆変換によって $Z(\beta)$ から状態密度が求められる．

$$
Z(\beta) = \int_0^\infty dE\, g(E) e^{-\beta E} \tag{51}
$$

$$
g(E) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\beta'-i\infty}^{\beta'+i\infty} d\beta\, e^{\beta E} Z(\beta) \tag{52}
$$

このことは**熱力学的諸量を計算するために必要な微視的な系についての知識は状態密度 (あるいはそのラプラス変換) だけである**ことがわかる．

カノニカル分布の分配関数 $Z(\beta)$ は Helmholtz 自由エネルギー $F(\beta)$ を与え，ミクロカノニカル分布の状態密度 $g(E)$ はエントロピー $S(E)$ を与える．

$$
F(\beta) = -\frac{1}{\beta} \ln Z(\beta) \tag{53}
$$

$$
S(E) = k_B \ln \Omega(E) = k_B \ln [g(E)\Delta E] \tag{54}
$$

$<$**(52) の証明**$>$

ラプラス逆変換の公式の証明は，β を実部と虚部に分けて $\beta = \beta' + i\beta''$ と書くと

$$\begin{aligned}\int_{\beta'-i\infty}^{\beta'+i\infty} d\beta\, e^{\beta E} Z(\beta) &= \int_{-\infty}^{\infty} id\beta''\, e^{(\beta'+i\beta'')E} \int_0^{\infty} dE'\, g(E') e^{-(\beta'+i\beta'')E'} \\ &= \int_0^{\infty} dE'\, g(E') \int_{-\infty}^{\infty} d\beta''\, e^{\beta'(E-E')} e^{i\beta''(E-E')} \\ &= \int_0^{\infty} dE'\, g(E') e^{\beta'(E-E')} 2\pi i \delta(E-E') \qquad (55)\end{aligned}$$

< **自由粒子の** $g(E)$ **の形** >

一辺の長さ L の箱に入った 1 個の粒子 (内部自由度はないとする)

$$\Sigma(E, L^3, 1) = \frac{\omega(E)}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{1}{h^3}\frac{4\pi}{3} L^3 (2mE)^{3/2} \qquad (56)$$

より

$$g(E) = \frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E} = \frac{V}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} m^{1/2} E^{1/2} \qquad (57)$$

N 個の粒子では

$$\begin{aligned}\Sigma(E, V, N) &= \frac{\omega(E, L^3, N)}{(2\pi\hbar)^{3N} N!} \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \frac{V^N}{N!} \frac{\pi^{3N/2}}{\frac{3N}{2}\Gamma(\frac{3N}{2})} (2mE)^{3N/2} \\ &\sim V^N \left(\frac{e}{N}\right)^N \left(\frac{2e}{3N}\right)^{3N/2} E^{3N/2} \\ &\sim \left(\frac{V}{N}\right)^N \left(\frac{E}{N}\right)^{3N/2} \qquad (58)\end{aligned}$$

と E の粒子数乗で急増する．これからボルツマン因子との積は

$$g(E) e^{-\beta E} \sim \left(\frac{V}{N}\right)^N \left(\frac{E}{N}\right)^{3N/2} \left(e^{-\beta(E/N)}\right)^N \qquad (59)$$

のような変化をする．

[**エネルギーの最頻値**]< 192, 193 >

カノニカル・アンサンブルで系があるエネルギーをとる確率密度は

$$p_{\mathrm{c}}(E) = \frac{e^{-\beta E}}{Z(\beta)} g(E) \qquad (60)$$

である．$e^{-\beta E}$ はエネルギーとともに急速に減少し $g(E)$ は急速に増大する．その積は非常に鋭いピークを持つ．$p_{\mathrm{c}}(E)$ が最大となるのは

$$\frac{\partial p_{\mathrm{c}}}{\partial E} = \frac{1}{Z}\left(\frac{\partial g}{\partial E} - g\beta\right) e^{-\beta E} = 0 \qquad (61)$$

をみたす $E = E^*$ のときである．この条件を書きかえると

$$\frac{1}{k_B T} = \frac{1}{g}\frac{\partial g}{\partial E}\bigg|_{E=E^*} = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}\bigg|_{E=E^*} \tag{62}$$

つまり

$$\frac{\partial S}{\partial E}\bigg|_{E=E^*} = \frac{1}{T} \tag{63}$$

温度 T のカノニカル・アンサンブルのエネルギーの最頻値 ($p_c(E)$ **のピークを与える** E^*) **はミクロカノニカル・アンサンブルのエネルギーと一致する**ことがわかる．

[**エネルギーのゆらぎ**]$< 193, 194 >$

カノニカル・アンサンブルではエネルギーが最頻値 E^* のまわりである幅を持つ．このエネルギーのゆらぎ幅は

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - (\langle E \rangle)^2 \tag{64}$$

カノニカル・アンサンブルでは

$$U = \frac{\displaystyle\int dE\, g(E) E e^{-\beta E}}{Z(\beta)} \tag{65}$$

だから

$$\begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial \beta} &= -\frac{1}{Z}\int_0^\infty dE\, g(E) E^2 e^{-\beta E} + \frac{1}{Z^2}\left(\int_0^\infty dE\, g(E) E e^{-\beta E}\right)^2 \\ &= -\langle (\Delta E)^2 \rangle \end{aligned} \tag{66}$$

これからエネルギーのゆらぎは比熱と次の関係にあることがわかる．

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = -\frac{\partial U}{\partial \beta} = k_B T^2 \frac{\partial U}{\partial T} = k_B T^2 C_V \tag{67}$$

ゆらぎの相対的な大きさは

$$\frac{\sqrt{\langle (\Delta E)^2 \rangle}}{\langle E \rangle} = \frac{\sqrt{k_B T^2 C_V}}{\langle E \rangle} \sim \frac{\sqrt{k_B T^2 N k_B}}{N k_B T} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \overset{N\to\infty}{\to} 0 \tag{68}$$

つまり**大きな系ではゆらぎは相対的には全く無視できる**．

[**確率分布と熱力学量の関係**]$< 195 >$

$p_c(E)$ の分布を熱力学的な量を使って表してみよう．$k_B \ln(g(E)\Delta E) = S(E)$ より $g(E) \approx e^{S(E)/k_B}$ だから $E = E^*$ の周りで指数関数の中を

展開して

$$
\begin{aligned}
p_{\mathrm{c}}(E) &\sim e^{-\beta E} g(E) \\
&\approx e^{S(E)/k_B} e^{-E/k_B T} \\
&= \exp\left\{\frac{1}{k_B T}\left[S(E^*)T - E^* + \right.\right. \\
&\quad T\frac{dS}{dE}\bigg|_{E=E^*}(E-E^*) - (E-E^*) \\
&\quad \left.\left. +T\frac{1}{2}\frac{d^2S}{dE^2}\bigg|_{E=E^*}(E-E^*)^2 + \cdots\right]\right\} \\
&\approx \exp\left[-\frac{1}{k_B T}(U - TS)\right]\exp\left[-\frac{1}{2k_B T^2 C_V}(E-U)^2\right] \qquad (69)
\end{aligned}
$$

E^* を決める条件から 1 次の項は消える．これはガウス分布であり，$E^* = U$ なので，最頻値と平均値は一致する．第 1 因子は $e^{-F/k_B T}$ であるが，この式は確率分布なのでこのことにとくに意味はない．$p_{\mathrm{c}}(E)$ の積分が 1 という条件から定数係数は決まり $(2\pi k_B T^2 C_V)^{-1/2}$ である．

統計物理学　公式集

$$U(S,V,N) \qquad dU = TdS - PdV + \mu dN$$

$$S(U,V,N) \qquad dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$$

$$H = U + PV \qquad dH = TdS + VdP + \mu dN$$

$$F = U - TS \qquad dF = -SdT - PdV + \mu dN$$

$$G = U - TS + PV = \mu N \qquad dG = -SdT + VdP + \mu dN$$

$$\Phi = F - \mu N = -PV \qquad d\Phi = -SdT - PdV - Nd\mu$$

$$p_{\mathrm{c}i} = \frac{e^{-E_i/k_BT}}{\sum_i e^{-E_i/k_BT}}$$

$$Z(T,V,N) = \sum_i e^{-\beta E_i} = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \int d^{3N}p\, d^{3N}q\, e^{-\beta\mathcal{H}(p_\nu,q_\nu)} = \int dE\, g(E)\, e^{-\beta E}$$

$$p_{\mathrm{c}}(E) = \frac{e^{-\beta E}}{Z(\beta)} g(E)$$

$$F_{\mathrm{ideal\,gas}}(T,V,N) = -Nk_BT\left\{1 + \ln\left[\frac{V}{N}\left(\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\right]\right\} = -Nk_BT\ln\left(\frac{eV}{N\lambda_T^3}\right)$$

$$Z_{\mathrm{magnet}}(T,H) = \sum_{m=-j}^{j} e^{\beta g\mu_B Hm}$$

$$Z_{\mathrm{rotation}} = \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l} e^{-\beta\varepsilon_{l,m}} = \sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\exp\left[-\frac{\hbar^2}{2Ik_BT}l(l+1)\right]$$

$$\langle x_i \frac{\partial\mathcal{H}}{\partial x_k}\rangle = \delta_{ik}k_BT$$

$$p_{\mathrm{gc}\,i,N} = \frac{e^{-\beta(E_i^{(N)}-\mu N)}}{\sum_{N=0}^{\infty}\sum_{i=0}^{\infty} e^{-\beta(E_i^{(N)}-\mu N)}}$$

$$\mathcal{Z}(\beta,V,\mu) = \sum_{N=0}^{\infty}\sum_{i=0}^{\infty} e^{-\beta(E_i^{(N)}-\mu N)} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z(\beta,V,N) = \sum_{N=0}^{\infty}\int_0^{\infty} dE\, g_N(E) e^{-\beta(E-\mu N)}$$

$$p_{\mathrm{gc}}(E,N) = \frac{e^{-\beta(E-\mu N)}}{\mathcal{Z}(\beta,V,\mu)} g_N(E)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2}dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \qquad \ln n! \approx n\ln\frac{n}{e}$$