

9.3 カノニカル分布と分配関数

熱学・統計力学要論 (2015)

田中担当クラス

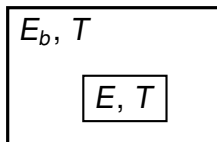
<http://www-het.phys.sci.osaka-u.ac.jp/~tanaka/teaching.html>

第9章 統計力学の考え方

環境中の系

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

$$E_t = E + E_b, \quad |E| \ll |E_b| \quad (1)$$



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，

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

$S_b = k_B \log W_b$ を用いて，

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

$|E_t| \gg |E|$ ゆえ ,

$$S_b(E_t - E) = S_b(E_t) - S'_b(E_t)E + \dots \quad (4)$$

と近似 . $E_t \simeq E_b$ ゆえ ,

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

従って ,

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

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

比例係数を $1/Z$ と書くと ,

カノニカル (canonical) 分布

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

確率の規格化条件

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

より,

分配関数 (partition function)

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

(T, V, N) の熱力学に対応.

カノニカル分布の意味

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

$\Rightarrow \frac{\partial \Omega}{\partial E} dE =$ 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,

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

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

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

ϵ = エネルギー密度, s = エントロピー密度, n = 数密度.

$$\epsilon \sim O(1), s \sim O(1) \quad (14)$$

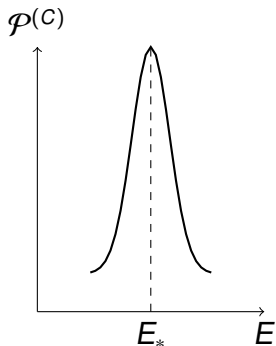
で, V はマクロな大きな量. 式 (13) で, $\{\dots\}$ が最小になるような E の値を E_* とすると, 式 (13) は $E = E_*$ で鋭いピークを持つ.

E の期待値は,

$$\langle E \rangle = E_* + o(V) \quad (15)$$

一方, $\{\dots\}$ が最小になる条件は,

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



つまり ,

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

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

つまり , $o(V)$ を無視すると ,

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

カノニカル分布は , $E \simeq$ (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,

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

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

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

この積分は $E \simeq E_*$ が支配的. テーラー展開する.

$$E - TS(E, V, N) \quad (21)$$

$$= E_* - TS(E_*, V, N) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial E^2} (E - TS) \Big|_{E=E_*} (E - E_*)^2 + \dots$$

$$= E_* - TS(E_*, V, N) - \frac{1}{2} T \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \Big|_{E=E_*} (E - E_*)^2 + \dots$$

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

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

(熱容量 $C > 0$.) よって,

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

$C \sim O(V)$ 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

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

を用いると,

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

対数をとる.

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

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)

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

$E - TS = F$ (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

$$F(T, V, N) = -k_B T \log Z(T, V, N) \quad (28)$$

$F(T, V, N)$ 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 $x = r \cos \theta$, $y = r \sin \theta$, $dx dy = r dr d\theta$

$$\begin{aligned} I^2(a) &= \int_0^{\infty} dr \int_0^{2\pi} d\theta r e^{-ar^2} = 2\pi \int_0^{\infty} dr r e^{-ar^2} \\ &= 2\pi \left[-\frac{1}{2a} e^{-ar^2} \right]_0^{\infty} = \frac{\pi}{a} \Rightarrow I(a) = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \end{aligned}$$

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

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