カノニカル分布と自由エネルギー

須賀勇貴

最終更新日：2023 年 11 月 9 日

長岡さんの「統計力学」を参考にした.

1　カノニカル分布

大きな外部の系と接触して熱平衡にある系が，いろいろなエネルギーの量子状態を取る確率分布を求める.

カノニカル分布

図 1 のように接触した 2 つの系 A,B があり，B は A に比べて十分大きいとする．A が注目する系であり，B はその外部全体を表す．AB 間にはエネルギーのやりとりがあるが，A と B 全体はその外部から遮断されていて，全体のエネルギーは一定であるとする．すなわち，A,B のエネルギーをそれぞれ E_A, E_B とし，全系のエネルギーを $E_T(=\text{一定})$ とすれば

$$E_A + E_B = E_T \tag{1}$$

である．この条件の下で，E_A, E_B はいろいろな値をとる.

さて，全体が熱平衡にあるとき，A がエネルギー E_n の量子状態 n にある確率はどうなるか．B の量子状態を m で示すと，全系の量子状態は (n, m) で表される．全系は孤立しているから，等確率の原理により，すべての量子状態 (n, m) は等しい確率で実現すると考えられる．A が状態 n にあるとき，B のエネルギーは $E_T - E_n$ であり，B はエネルギーが $E_T - E_n$ の量子状態のどれかにある．したがって，B がエネルギー E をもつ量子状態の数を $W_B(E)$ とすれば，A が n にある確率 P_n は $W_B(E_T - E_n)$ に比例する．すなわち

$$P_n \propto W_B(E_T - E_n) \tag{2}$$

B のエントロピーを $S_B(E)$ とすれば,

$$S_B(E) = k_B \ln W_B(E) \tag{3}$$

したがって,

$$W_B(E) = \exp\left[\frac{1}{k_B} S_B(E)\right] \tag{4}$$

と表せるから

$$P_n \propto \exp\left[\frac{1}{k_B} S_B(E_T - E_n)\right] \tag{5}$$

となる．

ここで，外部の系 B は注目する系 A に比べて十分大きいという条件を思い起こそうを思いおこそう．エネルギーについても，$E_A \ll E_B$ と考えられるから

$$E_n \ll E_T \tag{6}$$

としてよい．そこで，$S_B(E_T - E_n)$ を E_n についてテイラー展開し，第 2 項まで残すと，

$$S_B(E_T - E_n) \cong S_B(E_T) - \left(\frac{dS_B}{dE}\right)_{E=E_T} E_n \tag{7}$$

第 2 項の係数は，式 (**??**) により，系 B の温度の逆数になるから，B の温度を T とすれば

$$P_n \propto \exp\left[\frac{1}{k_B}\left\{S_B(E_T) - \frac{E_n}{T}\right\}\right] \tag{8}$$

ここで，n に依存する項のみを残し，

$$P_n \propto \exp\left[-\frac{E_n}{k_B T}\right] \tag{9}$$

となる．確率は規格化されていなければならないから

$$P_n = \frac{1}{Z} \exp\left[-\frac{E_n}{k_B T}\right] \tag{10}$$

$$Z = \sum_n \exp\left[-\frac{E_n}{k_B T}\right] \tag{11}$$

が得られる．式 (**??**) の n についての和は，系 A のすべての量子状態についての和を表す．

温度 T の熱平衡状態にある大きな外部の系に接して熱平衡にある，粒子数一定の系のとる式 (**??**) の確率分布をカノニカル分布 (canonical distribution)，または正準分布という．規格化の定数 Z は分配関数，または状態和とよばれる．後で示すように，Z が決まれば，熱平衡にある系の種々の物理量をこれから求めることができる．

カノニカル分布が成り立つ条件

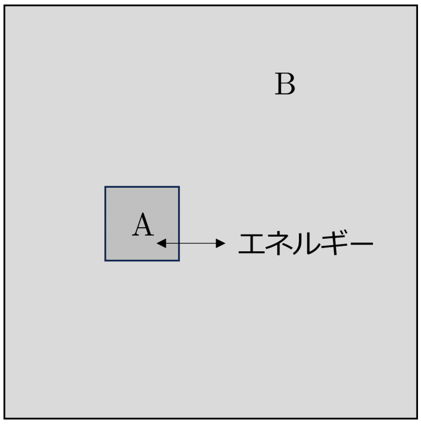

図１　系 A は大きな系 B と接触し，AB 間にはエネルギーのやりとりが起きている