熱統計力学 2 レポート No.1

佐々木良輔

図のように熱浴と接している系を考える. 系と熱浴を合わせたエネルギーは保存し, これらは熱力学的に平衡であるとする. このとき系のエネルギーが E から $E + \Delta E$ の間にある確率は状態密度 N を用いて

$$P(E, N)\Delta E = \frac{N(E)\Delta E \cdot N_r(E_r)\Delta E}{N_{全}(E_{全})\Delta E}$$

である. ただし $E_r = E_{全} - E$ である. ここで系と熱浴を切り離し, それぞれを孤立系にする. ただし系と熱浴のエネルギーのゆらぎは十分小さいとする. ここで熱浴側のエントロピーは

$$\begin{aligned} S_r(E_r) = S_r(E_{全} - E) &= k_B \log(N_r(E_r)\Delta E) \\ &= S_r(E_{全}) - \frac{\partial S_r}{\partial E_{全}} E \end{aligned}$$

ここで $\partial S/\partial E = 1/T$ なので

$$\begin{aligned} k_B \log(N_r(E_r)\Delta E) &= S_r(E_{全}) - \frac{1}{T} E \\ &= k_B \log\left(N_r(E_{全})\mathrm{e}^{-\beta E}\Delta E\right) \end{aligned}$$

したがって

$$N_r(E_r) = N_r(E_{全})\mathrm{e}^{-\beta E}$$

よって確率密度は

$$P(E, V, N) = \frac{N_r(E_{全})}{N_{全}(E_{全})} N(E)\mathrm{e}^{-\beta E}$$

ここで $N_r(E_{全})/N_{全}(E_{全})$ は定数なので $1/Z$ とすると

$$P(E, V, N) = \frac{1}{Z} N(E)\mathrm{e}^{-\beta E}$$

ここで規格化条件から

$$\begin{aligned} 1 &= \frac{1}{Z} \int \mathrm{d}E \ N(E)\mathrm{e}^{-\beta E} \\ Z &= \int \mathrm{d}E \ N(E)\mathrm{e}^{-\beta E} b \end{aligned}$$

エネルギーが離散的ならば

$$Z = \sum_{\nu} \mathrm{e}^{-\beta E_\nu}$$

となる. ここでヘルムホルムの自由エネルギーは $F = E - TS$ なのでボルツマンの関係式を用いれば

$$\begin{aligned} F &= \sum_{\nu} E_\nu P_\nu + T k_B \sum_{\nu} P_\nu \log P_\nu \\ &= \sum_{\nu} E_\nu P_\nu + T k_B \sum_{\nu} P_\nu \left(\frac{\mathrm{e}^{-\beta E_\nu}}{Z} \right) \\ &= \sum_{\nu} E_\nu P_\nu - T k_B \beta \sum_{\nu} P_\nu E_\nu - T k_B \sum_{\nu} P_\nu \log Z \\ &= -k_B T \langle \log Z \rangle = -k_B T \log Z \end{aligned}$$

を得る.