物性理論特論 II 第 2 回
統計力学の復習

川﨑猛史

大阪大学 D3 センター/ 大学大学院理学研究科物理学専攻

Last update：April 22, 2025

第2回講義資料目次

1 講義のスケジュール
2 今回の内容
3 熱力学の続き
- 平衡系の熱力学第一法則
- Helmholtz 自由エネルギー
- Gibbs 自由エネルギー
- グランドポテンシャル

4 統計力学の復習
- Boltzmann の原理
- 先見的等重率の仮定 (原理)
- Boltzmann の原理からカノニカル分布へ
- ミクロとマクロの橋渡し関係式
- Boltzmann の原理から定温定圧分布へ
- 定温・定圧での分布と Gibbs 自由エネルギー
- Boltzmann の原理からグランドカノニカル分布へ
- ミクロとマクロの橋渡し関係式（グランドカノニカル系）
- Shannon エントロピーの一般性と有効性
- Kirkwood の揺らぎ関係式

5 まとめ

第２回講義資料目次

1 講義のスケジュール
2 今回の内容
3 熱力学の続き
- 平衡系の熱力学第一法則
- Helmholtz 自由エネルギー
- Gibbs 自由エネルギー
- グランドポテンシャル

4 統計力学の復習
- Boltzmann の原理
- 先見的等重率の仮定 (原理)
- Boltzmann の原理からカノニカル分布へ
- ミクロとマクロの橋渡し関係式
- Boltzmann の原理から定温定圧分布へ
- 定温・定圧での分布と Gibbs 自由エネルギー
- Boltzmann の原理からグランドカノニカル分布へ
- ミクロとマクロの橋渡し関係式（グランドカノニカル系）
- Shannon エントロピーの一般性と有効性
- Kirkwood の揺らぎ関係式

5 まとめ

1. 講義のスケジュール

1. 4/15：第 1 回
2. 4/22：第 2 回
3. 5/07：第 3 回 水曜日：振替日
4. 5/13：第 4 回
5. 5/20：第 5 回
6. 5/27：第 6 回
7. 6/03：第 7 回
8. 6/10：第 8 回
9. 6/17：第 9 回
10. 6/24：第 10 回
11. 7/01：第 11 回
12. 7/08：第 12 回
13. 7/15：第 13 回 **7/22 は休講**
14. 7/29：第 14 回
15. 8/5 予備 第 15 回

第２回講義資料目次

1 講義のスケジュール
2 今回の内容
3 熱力学の続き
- 平衡系の熱力学第一法則
- Helmholtz 自由エネルギー
- Gibbs 自由エネルギー
- グランドポテンシャル

4 統計力学の復習
- Boltzmann の原理
- 先見的等重率の仮定 (原理)
- Boltzmann の原理からカノニカル分布へ
- ミクロとマクロの橋渡し関係式
- Boltzmann の原理から定温定圧分布へ
- 定温・定圧での分布と Gibbs 自由エネルギー
- Boltzmann の原理からグランドカノニカル分布へ
- ミクロとマクロの橋渡し関係式（グランドカノニカル系）
- Shannon エントロピーの一般性と有効性
- Kirkwood の揺らぎ関係式

5 まとめ

2. 今回の内容

今回は、いよいよ統計力学を導入する。

- 出発点の原理として、孤立系に対する **Boltzmann** の原理 や先見的等重率の仮定を紹介する。
- そこから、さまざまなタイプの部分系（カノニカル系、グランドカノニカル系、等温・等圧系）における平衡分布関数：**Gibbs** 分布関数 を導出する。
- さらに各分布に対応する 分配関数 と、その 自由エネルギーとの橋渡し関係式 を確認する。

その前提として、前回導入した 平衡熱力学における状態量（エントロピーや各種自由エネルギー）について、微分形式で整理し直しておく。

第 2 回講義資料目次

1 講義のスケジュール

2 今回の内容

3 熱力学の続き
- 平衡系の熱力学第一法則
- Helmholtz 自由エネルギー
- Gibbs 自由エネルギー
- グランドポテンシャル

4 統計力学の復習
- Boltzmann の原理
- 先見的等重率の仮定 (原理)
- Boltzmann の原理からカノニカル分布へ
- ミクロとマクロの橋渡し関係式
- Boltzmann の原理から定温定圧分布へ
- 定温・定圧での分布と Gibbs 自由エネルギー
- Boltzmann の原理からグランドカノニカル分布へ
- ミクロとマクロの橋渡し関係式（グランドカノニカル系）
- Shannon エントロピーの一般性と有効性
- Kirkwood の揺らぎ関係式

5 まとめ

3. 1. 平衡系の熱力学第一法則

♣ 平衡系の熱力学第一法則

- 平衡系において、熱力学第一法則は、最大吸収熱量（$T\Delta S$）と最大仕事（$W_{\mathrm{out}}^{\mathrm{max}}$：気体の場合 $-p\Delta V + \mu\Delta N$）を用いて記述できる。
- これらの量は、内部エネルギー変化（ΔU）に対して一意に定まるため、完全微分可能である。
- よって、熱力学第一法則は次の微分形で書ける：

$$\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V + \mu\,\mathrm{d}N \tag{1}$$

- したがって、内部エネルギー U は S, V, N の関数とみなすことができる。
- この全微分形から、以下の偏微分関係が導かれる：

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N}, \quad -p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N}, \quad \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} \tag{2}$$

3. 2. Helmholtz 自由エネルギー

♣ 平衡系の **Helmholtz** 自由エネルギー

- 実験や計算機シミュレーションにおいては、エントロピー S よりも温度 T を直接制御する方が一般的である。
- 前回の講義では、体積 V と粒子数 N を固定し、熱浴によって温度 T が制御される部分系を扱った。
- この部分系においては，**Helmholtz** 自由エネルギー

$$F = U - TS \tag{3}$$

が平衡状態の判定に重要な役割を果たすことを確認した。

- この変換は、系の自然変数（制御変数）からエントロピー S を除去し温度 T を導入する **Legendre** 変換である。

3. 2. Helmholtz 自由エネルギー (2)

- 平衡状態における F の熱力学関数としての性質を調べるため、内部エネルギーの全微分（式 (1)）を用いて F の全微分を計算する：

$$\mathrm{d}F = \mathrm{d}U - T\,\mathrm{d}S - S\,\mathrm{d}T \tag{4}$$

$$= -S\,\mathrm{d}T - p\,\mathrm{d}V + \mu\,\mathrm{d}N \tag{5}$$

- これより、F は T, V, N を自然変数とする関数であり、冒頭で想定した制御条件（定温・定体積・粒子数固定）に適合している。
- さらに、微分形 (5) から次の偏微分関係が導かれる：

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}, \quad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}, \quad \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} \tag{6}$$

- このような制御条件のもと、平衡状態では Helmholtz 自由エネルギー F が最小となる。

3. 3. Gibbs 自由エネルギー

♣ 平衡系の Gibbs 自由エネルギー

- とりわけ実験では、温度 T と圧力 p を制御する場合が非常に多い。
- これについても前回の講義では、粒子数 N を固定し、熱浴によって温度 T、圧力 p が制御される部分系を扱った。
- このような条件下で導入されるのが、**Gibbs** 自由エネルギー：

$$G = U - TS + pV = F + pV \tag{7}$$

- この G に関する全微分は、

$$\mathrm{d}G = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}p + \mu\,\mathrm{d}N \tag{8}$$

- よって、G は T, p, N を自然変数とする関数であり、次の偏微分関係が得られる：

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N}, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,N}, \quad \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p} \tag{9}$$

- 定温・定圧条件下では、平衡状態で G が最小となる。

3. 4. グランドポテンシャル

♣ 平衡系のグランドポテンシャル

- 次に、粒子の出入りがある開放系を考える。
- これについても前回の講義では、体積 V を固定し、熱浴によって温度 T、化学ポテンシャル μ が制御される部分系を扱った。
- このような条件下で導入されるのがグランドポテンシャル：

$$\Omega = U - TS - \mu N = F - \mu N \tag{10}$$

  であった。
- この微分形をとると

$$\mathrm{d}\Omega = -S\,\mathrm{d}T - p\,\mathrm{d}V - N\,\mathrm{d}\mu \tag{11}$$

  を得る。

3. 4. グランドポテンシャル (2)

- よって、Ω は T, V, μ の関数であり、次の偏微分関係が得られる：

$$S = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu}, \quad p = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{T,\mu}, \quad N = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T,V} \tag{12}$$

- 定温・定体積・定化学ポテンシャルの条件下で、平衡状態では Ω が最小となる。

熱力学ポテンシャルの整理

ポテンシャル	定義式	自然変数	微分形
内部エネルギー U	$U(S,V,N)$	S,V,N	$\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V + \mu\,\mathrm{d}N$
Helmholtz 自由エネルギー F	$F = U - TS$	T,V,N	$\mathrm{d}F = -S\,\mathrm{d}T - p\,\mathrm{d}V + \mu\,\mathrm{d}N$
Gibbs 自由エネルギー G	$G = U - TS + pV$	T,p,N	$\mathrm{d}G = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}p + \mu\,\mathrm{d}N$
グランドポテンシャル Ω	$\Omega = U - TS - \mu N$	T,V,μ	$\mathrm{d}\Omega = -S\,\mathrm{d}T - p\,\mathrm{d}V - N\,\mathrm{d}\mu$

第２回講義資料目次

1 講義のスケジュール

2 今回の内容

3 熱力学の続き
- 平衡系の熱力学第一法則
- Helmholtz 自由エネルギー
- Gibbs 自由エネルギー
- グランドポテンシャル

4 統計力学の復習
- Boltzmann の原理
- 先見的等重率の仮定 (原理)
- Boltzmann の原理からカノニカル分布へ
- ミクロとマクロの橋渡し関係式
- Boltzmann の原理から定温定圧分布へ
- 定温・定圧での分布と Gibbs 自由エネルギー
- Boltzmann の原理からグランドカノニカル分布へ
- ミクロとマクロの橋渡し関係式（グランドカノニカル系）
- Shannon エントロピーの一般性と有効性
- Kirkwood の揺らぎ関係式

5 まとめ

4.1. Boltzmann の原理：統計力学への橋渡し

♣ **Boltzmann** の原理：統計力学への橋渡し

- 熱力学におけるエントロピーは、孤立系における平衡度合いを表す状態量として現象論的に定義された量である。
- 統計力学では、エントロピーを孤立系における微視的状態の場合の数として要請する。
- この関係をまとめたものが **Boltzmann** の原理である。

Boltzmann の原理

$$S(E) = k_{\mathrm{B}} \log W(E) \tag{13}$$

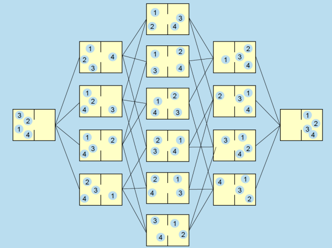
- $S(E)$：内部エネルギーが E である孤立系のエントロピー
- $W(E)$：内部エネルギーが E の孤立系が取りうる状態の微視的状態数

4.1. Boltzmann の原理：統計力学への橋渡し (2)

Boltzmannの原理：エントロピーの統計的意味（1877）

$$S = k_B \log W \qquad W \text{ ：微視的状態の数}$$

Ludwig Eduard Boltzmann
(1844-1914)



W ：小 → W ：大 ← W ：小

S ：小 　時間　 S ：大 　時間　 S ：小

図 1: Boltzmann の原理の模式的説明

4.1. Boltzmann の原理：統計力学への橋渡し (3)

- この式により、エントロピーは「**実現可能なミクロ状態の多さの指標**」と解釈され，統計力学の学問体系が構築される。
- 本講義では、この関係を出発点に、ミクロな確率分布と自由エネルギーとの関係を導いていく。

4.2. 先見的等重率の仮定 (原理)

統計力学では、確率を用いて系の性質を記述する。まず、孤立系における出発点として、次の原理を要請する：

先見的等重率の仮定

孤立系が取りうるすべてのミクロ状態は、等しい確率で実現される。

- この原理は、次のような物理的・経験的根拠に基づく：
  - 長時間の運動により、系はすべての許容状態を遍歴する（エルゴード性の仮定)。
  - 実験で観測される時間平均量は 位相空間平均量に対応する。
- この原理のもとでは、状態 i の出現確率は

$$P_i = \frac{1}{W} \quad \left(W : \text{許されたミクロ状態の総数}\right) \tag{14}$$

となる。

4.2. 先見的等重率の仮定 (原理) (2)

♣ Boltzmann の原理と Shannon エントロピー

- 前スライドで述べたように、等重率仮定のもとでは：

$$P_i = \frac{1}{W} \quad (\text{すべての } i)$$

- これを Boltzmann の原理に代入すると：

$$S = k_B \log W = -k_B \sum_i^W P_i \log P_i \tag{15}$$

- これは **Shannon** 型（情報）エントロピーの特別な場合である。
- より一般に、ミクロ状態ごとに異なる確率 P_i を許すとどうなるか？
- Boltzmann の原理はこの一般式の**特殊ケース**であり、これを一般化すれば「非等確率分布」も扱えることを後で確認する。

4.3. Boltzmann の原理からカノニカル分布へ

♣ カノニカル分布
ここでは、巨視的な孤立系の中に、透熱壁で囲まれた体積 V、粒子数 N が一定の小さな部分系を導入して考える。

- 全系はエネルギー $E^{\rm tot}$ を持つ 孤立系であり、次の 2 つに分けられる：
  - 部分系（対象）：状態 i、エネルギー E_i
  - 熱浴（**res**）：エネルギー $E^{\rm res} = E^{\rm tot} - E_i$
- E_i を固定すれば、熱浴は孤立系とみなせるため、等重率仮定および Boltzmann の原理、より状態 i の確率は：

$$P_i \propto W^{\rm res}(E^{\rm tot} - E_i) = \exp\left[\frac{1}{k_B} S^{\rm res}(E^{\rm tot} - E_i)\right] \tag{16}$$

- 熱浴のエントロピーを E_i が十分小さいものとして についてテイラー展開すると：

$$S^{\rm res}(E^{\rm tot} - E_i) \approx S^{\rm res}(E^{\rm tot}) - \left(\frac{\partial S^{\rm res}}{\partial E}\right)_{E^{\rm tot}} E_i \tag{17}$$

4.3. Boltzmann の原理からカノニカル分布へ (2)

- 熱力学関係式：

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S^{\mathrm{res}}}{\partial E}\right)_{E^{\mathrm{tot}}} \tag{18}$$

より、状態 i の確率は：

$$P_i \propto \exp(-\beta E_i) \tag{19}$$

- 規格化すると、カノニカル分布が得られる：

$$P_i = \frac{1}{Z}\exp(-\beta E_i), \quad Z = \sum_i \exp(-\beta E_i) \tag{20}$$

ここで Z は 分配関数（**partition function**）である。

4.4. ミクロとマクロの橋渡し関係式

♣ カノニカル分布におけるミクロとマクロの橋渡し関係式
ここではカノニカル分布から、熱力学的状態量との関係を導出する。

- 平均エネルギー（内部エネルギー）は：

$$U = \langle E_i \rangle = \frac{\sum_i E_i \exp(-\beta E_i)}{Z} = \frac{-1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \log Z}{\partial \beta} \tag{21}$$

  となり分配関数と内部エネルギーの関係が得られる。ここで $\beta = \frac{1}{k_B T}$ である。

- 次に，自由エネルギーと分配関数の関係を求めるべく、形式的に以下の関数 f を導入する：

$$f = -k_B T \log Z(\beta) \tag{22}$$

4.4. ミクロとマクロの橋渡し関係式 (2)

- f を T で微分する（連鎖律を利用）：

$$\begin{aligned}\frac{\partial f}{\partial T} &= -k_B \log Z - k_B T \cdot \frac{\partial \log Z}{\partial \beta} \cdot \frac{\partial \beta}{\partial T} \\ &= -k_B \log Z - \frac{1}{T} \cdot U \end{aligned} \tag{23}$$

ここで、$\frac{\partial \beta}{\partial T} = \frac{-1}{k_B T^2}$ である。

- よって：

$$T\frac{\partial f}{\partial T} = f - U \tag{24}$$

- $f = F$ とすれば、式 (6) より、$\frac{\partial f}{\partial T} = -S$ となり：

$$-TS = F - U \quad \Leftrightarrow \quad F = U - TS$$

から熱力学の整合する。

4.4. ミクロとマクロの橋渡し関係式 (3)

- したがって、ミクロな分布関数から導かれる自由エネルギーは：

$$\boxed{F = -k_B T \log Z} \tag{25}$$

4.5. Boltzmann の原理から定温定圧分布へ

♣ 定温定圧分布
体積が変動可能な開放系（T, p, N 固定）における確率分布を導出する。

- 巨視的な孤立系を以下の 2 つに分ける：
  - 部分系（対象）：状態 i、エネルギー $E_i(V)$、体積 V
  - 熱浴（**res**）：$E^{\mathrm{res}} = E^{\mathrm{tot}} - E_i$, $V^{\mathrm{res}} = V^{\mathrm{tot}} - V$
- 状態 i の確率は：

$$P_i \propto W^{\mathrm{res}}(E^{\mathrm{tot}} - E_i, V^{\mathrm{tot}} - V_i) \tag{26}$$

- Boltzmann の原理より：

$$W^{\mathrm{res}} = \exp\left[\frac{1}{k_B} S^{\mathrm{res}}(E^{\mathrm{tot}} - E_i, V^{\mathrm{tot}} - V_i)\right] \tag{27}$$

4.5. Boltzmann の原理から定温定圧分布へ (2)

- エントロピーをテイラー展開すると：

$$S^{\mathrm{res}}(E^{\mathrm{tot}} - E_i, V^{\mathrm{tot}} - V_i) \approx S(E^{\mathrm{tot}}, V^{\mathrm{tot}}) - \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V E_i - \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E V_i \tag{28}$$

- 熱力学関係より：

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V, \quad \frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E$$

- よって、状態 i の確率は：

$$P_i \propto \exp\left[-\beta(E_i + pV)\right] \tag{29}$$

- 正規化すれば、定温定圧分布が得られる：

$$P_i = \frac{1}{\Delta} \exp\left[-\beta(E_i + pV)\right], \quad \Delta = \sum_i \exp\left[-\beta(E_i + pV)\right] \tag{30}$$

ここで Δ は 定圧分配関数である。

4.6. 定温・定圧での分布と Gibbs 自由エネルギー

♣ 低温定圧分布におけるミクロとマクロの橋渡し関係式
ここでは、温度 T、圧力 p、粒子数 N が一定に保たれた条件における統計力学的分布と、Gibbs 自由エネルギー G の関係を導出する。

- 前節で導入した分配関数 Δ を用いて、以下の量を形式的に定義する：

$$g := -k_B T \log \Delta \tag{31}$$

- この g が熱力学的 Gibbs 自由エネルギー G に対応するかを検証する。
- まず、g の温度微分をとる（p, N 固定）：

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_{p,N} &= -k_B \log \Delta - k_B T \cdot \left(\frac{\partial \log \Delta}{\partial T}\right)_{p,N} \\ &= -k_B \log \Delta - k_B T \cdot \left(\frac{\partial \log \Delta}{\partial \beta}\right)_{p,N} \cdot \frac{\partial \beta}{\partial T}\end{aligned} \tag{32}$$

4.6. 定温・定圧での分布と Gibbs 自由エネルギー (2)

- ここで：

$$\frac{\partial \beta}{\partial T} = -\frac{1}{k_B T^2}, \quad \left(\frac{\partial \log \Delta}{\partial \beta}\right)_{p,N} = -\langle E_i + pV_i \rangle$$

- よって：

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_{p,N} &= -k_B \log \Delta + \frac{1}{T} \langle E_i + pV_i \rangle \\ T\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_{p,N} &= -k_B T \log \Delta - \langle E_i + pV_i \rangle \\ &= g - \langle E_i \rangle - p \langle V_i \rangle \end{aligned} \tag{33}$$

- 整理すると：

$$g = \langle E_i \rangle + p \langle V_i \rangle - T \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_{p,N} \tag{34}$$

4.6. 定温・定圧での分布と Gibbs 自由エネルギー (3)

- 一方、Gibbs 自由エネルギーの熱力学定義は：

$$G := \langle E_i \rangle + p \langle V_i \rangle - TS \tag{35}$$

- よって両者が一致するためには：

$$S = -\left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_{p,N} \tag{36}$$

- 結論として $g = G$ であり：

$$\boxed{G = -k_B T \log \Delta} \tag{37}$$

が導かれる。

4.7. Boltzmann の原理からグランドカノニカル分布へ

粒子数が変動可能な開放系（T, V, μ 固定）における確率分布を導出する。

- 巨視的な孤立系を以下の 2 つに分ける：
  - 部分系（対象）：状態 i、エネルギー E_i、粒子数 N_i
  - 熱浴（**res**）：$E^{\mathrm{res}} = E^{\mathrm{tot}} - E_i, N^{\mathrm{res}} = N^{\mathrm{tot}} - N_i$
- 状態数の比率に基づいて状態 i の確率は：

$$P_i \propto W^{\mathrm{res}}(E^{\mathrm{tot}} - E_i, N^{\mathrm{tot}} - N_i) \tag{38}$$

- Boltzmann の原理より：

$$W^{\mathrm{res}} = \exp\left[\frac{1}{k_B} S^{\mathrm{res}}(E^{\mathrm{tot}} - E_i, N^{\mathrm{tot}} - N_i)\right] \tag{39}$$

- エントロピーをテイラー展開すると：

$$S^{\mathrm{res}}(E^{\mathrm{tot}} - E_i, N^{\mathrm{tot}} - N_i) \approx S(E^{\mathrm{tot}}, N^{\mathrm{tot}}) - \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_N E_i - \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_E N_i \tag{40}$$

4.7. Boltzmann の原理からグランドカノニカル分布へ (2)

- 熱力学関係より：

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_N, \quad \frac{\mu}{T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_E$$

- よって、状態 i の確率は：

$$P_i \propto \exp\left[-\beta(E_i - \mu N_i)\right] \tag{41}$$

- 正規化すれば、グランドカノニカル分布が得られる：

$$P_i = \frac{1}{\Theta}\exp\left[-\beta(E_i - \mu N_i)\right], \quad \Theta = \sum_i \exp\left[-\beta(E_i - \mu N_i)\right] \tag{42}$$

ここで Θ は 大分配関数である。

4.8. ミクロとマクロの橋渡し関係式（グランドカノニカル系）

ここでは、大分配関数を用いて定義される量が熱力学的に妥当かどうかを検証する。

- グランドカノニカル分布における大分配関数：

$$\Theta = \sum_i \exp[-\beta(E_i - \mu N_i)]$$

- 以下の量を形式的に定義する：

$$\omega := -k_B T \log \Theta \tag{43}$$

- この ω が熱力学ポテンシャル（グランドポテンシャル）であるかを検証する。
- まず、$\log \Theta$ の β 微分（μ, V 固定）：

$$\left(\frac{\partial \log \Theta}{\partial \beta}\right)_{\mu,V} = \sum_i P_i(-E_i + \mu N_i) = -\langle E_i \rangle + \mu \langle N_i \rangle \tag{44}$$

4.8. ミクロとマクロの橋渡し関係式（グランドカノニカル系） (2)

- よって：

$$\langle E \rangle = -\left(\frac{\partial \log \Theta}{\partial \beta} \right)_{\mu, V} + \mu \langle N \rangle \tag{45}$$

- 次に $\omega = -k_B T \log \Theta$ を T で微分（μ, V 固定）：

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial \omega}{\partial T} \right)_{\mu, V} &= -k_B \log \Theta - k_B T \cdot \left(\frac{\partial \log \Theta}{\partial \beta} \right)_{\mu, V} \cdot \frac{\partial \beta}{\partial T} \\
&= -k_B \log \Theta - \frac{1}{T} (\langle E \rangle - \mu \langle N \rangle)
\end{aligned} \tag{46}$$

4.8. ミクロとマクロの橋渡し関係式（グランドカノニカル系） (3)

- よって：

$$T\left(\frac{\partial\omega}{\partial T}\right)_{\mu,V} = \omega - \langle E_i\rangle + \mu\langle N_i\rangle$$
$$\Rightarrow \quad \omega = \langle E_i\rangle + T\left(\frac{\partial\omega}{\partial T}\right)_{\mu,V} - \mu\langle N_i\rangle \tag{47}$$

- 一方、グランドポテンシャルの熱力学的定義は：

$$\Omega := \langle E_i\rangle - TS - \mu\langle N_i\rangle \tag{48}$$

- 両者が一致するためには：

$$S = -\left(\frac{\partial\omega}{\partial T}\right)_{\mu,V} \tag{49}$$

4.8. ミクロとマクロの橋渡し関係式（グランドカノニカル系） (4)

- よって、$\omega = \Omega$ と同定できる。
- 結論として：

$$\boxed{\Omega = -k_B T \log \Theta} \tag{50}$$

統計分布と熱力学ポテンシャルの比較：ミクロカノニカルを含む

分布	自然変数	揺らぐ変数	分配関数	橋渡し関係式
ミクロカノニカル	(E, V, N)	（なし）	$\Omega = \sum_i 1$	$-TS = -k_B T \log \Omega$
カノニカル	(T, V, N)	E_i	$Z = \sum_i e^{-\beta E_i}$	$F = -k_B T \log Z$
グランドカノニカル	(T, V, μ)	E_i, N_i	$\Theta = \sum_i e^{-\beta(E_i - \mu N_i)}$	$\Omega = -k_B T \log \Theta$
定温・定圧	(T, p, N)	E_i, V_i	$\Delta = \sum_i e^{-\beta(E_i + pV_i)}$	$G = -k_B T \log \Delta$

4.9. Shannon エントロピーの一般性と有効性

♣ Shannon エントロピーの一般性と有効性

- 以上を踏まえ，孤立系に限らず，統計力学におけるエントロピーは、**Shannon** 型（情報）エントロピー

$$\boxed{S := -k_B \sum_i P_i \log P_i} \tag{51}$$

として与えられることを示す。

- この定義が熱力学的エントロピーと一致することを、以下の代表的な分布で確認する。

4.9. Shannon エントロピーの一般性と有効性 (2)

- **(1)** カノニカル分布：$P_i = \frac{1}{Z}\exp(-\beta E_i)$ のとき、

$$\begin{aligned} S &= -k_B \sum_i P_i \log\left(\frac{1}{Z}\exp(-\beta E_i)\right) \\ &= -k_B \sum_i P_i(-\log Z - \beta E_i) \\ &= k_B \log Z + \beta \sum_i P_i E_i = k_B \log Z + \frac{U}{T} \end{aligned} \tag{52}$$

$$\Rightarrow \quad S = \frac{U-F}{T} \quad （F = -k_B T \log Z \text{ より}）$$

4.9. Shannon エントロピーの一般性と有効性 (3)

- **(2)** グランドカノニカル分布：$P_i = \frac{1}{\Theta}\exp[-\beta(E_i - \mu N_i)]$ のとき、

$$
\begin{aligned}
S &= -k_B \sum_i P_i \left(-\log\Theta - \beta(E_i - \mu N_i)\right) \\
&= k_B \log\Theta + \beta\left(\langle E_i\rangle - \mu\langle N_i\rangle\right)
\end{aligned} \tag{53}
$$

$$
\Rightarrow \quad S = \frac{\langle E_i\rangle - \mu\langle N_i\rangle - \Omega}{T} \quad （\Omega = -k_B T\log\Theta \text{ より}）
$$

- **(3)** 定温・定圧分布：$P_i = \frac{1}{\Delta}\exp[-\beta(E_i + pV_i)]$ のとき、

$$
\begin{aligned}
S &= -k_B \sum_i P_i \left(-\log\Delta - \beta(E_i + pV_i)\right) \\
&= k_B \log\Delta + \beta(\langle E_i\rangle + p\langle V_i\rangle)
\end{aligned} \tag{54}
$$

$$
\Rightarrow \quad S = \frac{\langle E_i\rangle + p\langle V_i\rangle - G}{T} \quad （G = -k_B T\log\Delta \text{ より}）
$$

4.9. Shannon エントロピーの一般性と有効性 (4)

- このように、いずれの分布でも Shannon 型エントロピー $S = -k_B \sum_i P_i \log P_i$ は、熱力学で定義されたエントロピーと一致する。
- 結論：Shannon エントロピーは、各種統計分布（等確率、カノニカル、グランドカノニカル、定圧等温）に対して普遍的に有効である。

4.10. 揺らぎと熱力学量の関係

自主課題：以下の Kirkwood の関係式 (Callen の揺らぎの定理) を導出せよ [Callen19 章参照]。

- 統計力学では、熱力学的平均に加え、揺らぎ（分散）も重要な物理情報を含む。
- **Kirkwood** の関係式は、ミクロな揺らぎとマクロな応答係数の間の関係を与える。
- 例 1：エネルギーの揺らぎと定容比熱（カノニカル分布）：

$$\left\langle (\delta E_i)^2 \right\rangle := \left\langle E_i^2 \right\rangle - \langle E_i \rangle^2 = -\left(\frac{\partial \langle E_i \rangle}{\partial \beta} \right)_V = k_B T^2 \left(\frac{\partial \langle E_i \rangle}{\partial T} \right)_V = k_B T^2 C_V$$

4.10. 揺らぎと熱力学量の関係 (2)

- 例 2：体積の揺らぎと等温圧縮率（定温・定圧分布）：

$$\left\langle (\delta V_i)^2 \right\rangle := \left\langle V_i^2 \right\rangle - \langle V_i \rangle^2 = -\left(\frac{\partial \langle V_i \rangle}{\partial (\beta p)} \right)_{T,N} = k_B T \left(\frac{\partial \langle V_i \rangle}{\partial p} \right)_{T,N} = \langle V_i \rangle k_B T \kappa_T$$

ここで，κ_T は等温圧縮率：

$$\kappa_T := -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N}$$

- 例 3：粒子数の揺らぎと粒子数感受率（グランドカノニカル分布）：

$$\left\langle (\delta N_i)^2 \right\rangle := \left\langle N_i^2 \right\rangle - \langle N_i \rangle^2 = k_B T \left(\frac{\partial \langle N_i \rangle}{\partial \mu} \right)_{T,V}$$

4.10. 揺らぎと熱力学量の関係 (3)

※熱力学的極限（揺らぎが小さな極限）では以下のように書ける：

$$\frac{\left\langle(\delta N_i)^2\right\rangle}{\langle N_i\rangle} \approx \rho k_B T \kappa_T$$

ここで，$\rho = \frac{N_i}{V_i}$ は数密度である。

- ⇒ 熱力学的応答係数（比熱・圧縮率・粒子感受率など）は、ミクロな揺らぎから直接計算可能。

第２回講義資料目次

1 講義のスケジュール
2 今回の内容
3 熱力学の続き
- 平衡系の熱力学第一法則
- Helmholtz 自由エネルギー
- Gibbs 自由エネルギー
- グランドポテンシャル

4 統計力学の復習
- Boltzmann の原理
- 先見的等重率の仮定 (原理)
- Boltzmann の原理からカノニカル分布へ
- ミクロとマクロの橋渡し関係式
- Boltzmann の原理から定温定圧分布へ
- 定温・定圧での分布と Gibbs 自由エネルギー
- Boltzmann の原理からグランドカノニカル分布へ
- ミクロとマクロの橋渡し関係式（グランドカノニカル系）
- Shannon エントロピーの一般性と有効性
- Kirkwood の揺らぎ関係式

5 まとめ

5. まとめ

- 統計力学の導入部分の復習を行った。
- 特に，孤立系の議論から出発し，部分系の平衡分布を示した。
- さらにより一般性の高いエントロピーの表式（Shannon エントロピー）を得た。

次回：非理想気体の相転移（Virial 展開）