カノニカル分布の公式まとめ

平成 31 年 6 月 27 日

1　カノニカル分布のまとめ

今回は，カノニカル分布における分配関数 Z と各種の熱力学量の関係をまとめよう．

2　必要になる熱力学関係式

必要になる熱力学の関係式を先にまとめて置く．まず，全微分の式

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

および U からのルジャンドル変換

$$F = U - TS \tag{2}$$

が基本的である．従って

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = k_B\beta^2\frac{\partial F}{\partial \beta} \tag{3}$$

2 および 3 から，エネルギーは

$$\begin{aligned} U &= F + TS \\ &= F + \frac{1}{k_B\beta}k_B\beta^2\frac{\partial F}{\partial \beta} \\ &= F + \beta\frac{\partial F}{\partial \beta} \\ &= \frac{\partial}{\partial \beta}\left(\beta F\right) \end{aligned}$$

と書ける事になる．

3　カノニカル分布

カノニカル分布では，密度行列が

$$\rho = \frac{e^{-\beta H}}{Z}$$

ただし，分配関数 Z は ρ の規格化から求まる．

$$Z = \mathrm{Tr} e^{-\beta H} =< e^{-\beta H} >= \sum e^{-\beta E_i}$$

ある量 $\hat{A}$ の期待値

$$< \hat{A} >= \mathrm{Tr}(\hat{\rho}\hat{A}) = \frac{< e^{-\beta H} A >}{Z}$$

特にエネルギーの期待値（これはすなわちエネルギーに他ならない）

$$E = \frac{\sum E_i e^{-\beta E_i}}{Z} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z$$

および，エネルギーの揺らぎは

$$(\Delta E)^2 = \frac{\sum (E_i - E)^2 e^{-\beta E E_i}}{Z} = \frac{\sum E_i^2 e^{-\beta E_i}}{Z} - \frac{\sum E^2 e^{-\beta E_i}}{Z} = \frac{Z'' - Z'Z'}{Z}$$
$$= \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \log Z$$

ヘルムホルツ自由エネルギーは

$$E = \frac{\partial}{\partial \beta}(\beta \log F)$$

より

$$F = -\frac{1}{\beta} \log Z$$

ヘルムホルツ自由エネルギーが求まれば，原理的に全ての熱力学量が求まる．ヘルムホルツ自由エネルギーは分配関数 Z がわかれば定まるので，結局，分配関数 Z から全ての熱力学量が求まることになる．

エントロピーは，分布関数の対数の平均値で

$$\begin{aligned}
S &= -k_B < \log \hat{\rho} > \\
&= -k_B \sum \rho_i \log(e^{-\beta E_i}/Z) \\
&= -k_B \sum (-\beta E_i \rho_i - \log(Z)\rho_i) \\
&= \beta k_B E + k_B \log(Z) \\
&= k_B \beta^2 \frac{\partial F}{\partial \beta}
\end{aligned}$$

熱容量は

$$C = T\frac{dS}{dT} = -\beta \frac{\partial S}{\partial \beta} = k_B \beta^2 \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \log Z$$

従って，エネルギー揺らぎと熱容量には

$$C = k_B \beta^2 (\Delta E)^2$$

の関係がある．

圧力 P，化学ポテンシャル μ は

$$P = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \log Z$$

$$\mu = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial N} \log Z$$