

統計力学

大上由人

2024 年 6 月 19 日

目次

1	統計力学	2
1.1	状態数	2
1.2	典型性	6
1.3	ミクロカノニカル分布	6
1.4	カノニカル分布	11
1.5	グランドカノニカル分布	19
1.6	モデルの等価性	19
1.7	分布間の関係	21
1.8	分布の他の導出方法	26
1.9	典型性に関する追記	28
1.10	密度行列を用いた定式化	32
1.11	密度演算子の時間発展	32
1.12	エントロピー	34

1 統計力学

主に田崎統計を参考にしながら、統計物理の一般的な議論をまとめる。
典型性からスタートして、その表現としての確率分布を導入し、その性質や分布間の関係を考える。

熱力学において、我々は、エントロピーなど完全な熱力学関数さえわかれば、諸々の熱力学量を導くことができることを学んだ。統計力学においては、その完全な熱力学関数の基本関係式を、微視的に導くことが目標である。

1.1 状態数

1.1.1 状態数

Def: 状態数

エネルギーが E_i 以下であるような固有状態の数を状態数といい、 $\Omega(E_i)$ で表す。

状態数を一般に計算することはできないが、例えば相互作用のない N 粒子理想気体など、簡単な系については計算が可能である。

ex:N 粒子理想気体

後に、温度計としての役割を理想気体に担ってもらうため、実際に理想気体の状態数を計算してみる。

3次元の箱の中での理想気体のシュレディンガー方程式は、

$$\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi = E \psi \quad (1.1)$$

である。このとき、シュレディンガー方程式を解くと、

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (1.2)$$

となることがわかる。ただし、 n_x, n_y, n_z は自然数である。

いま、 $E_0 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}$ とおくと、

$$E_{n_\alpha^{(j)}} = E_0 \sum_{\alpha=x,y,z} \sum_{j=1}^N (n_\alpha^{(j)})^2 \quad (1.3)$$

と表すことができる。このとき、状態数は、

$$\Omega(E) = \frac{1}{N!} (E_{(n_\alpha^{(j)})} \leq E \text{ を満たす自然数の組 } (n_\alpha^{(j)}) \text{ の数}) \quad (1.4)$$

$$= \frac{1}{N!} \left(\sum_{\alpha=x,y,z} \sum_{j=1}^N (n_\alpha^{(j)})^2 \leq \frac{E}{E_0} \text{ を満たす自然数の組 } (n_\alpha^{(j)}) \text{ の数} \right) \quad (1.5)$$

と書くことができる。ただし、ここでは粒子を区別しない方法により状態数を定義している。

上の状態数を評価することを考える。このとき、状態数で数える自然数の条件を書き換えると、

$$\sqrt{\sum_{\alpha=x,y,z} \sum_{j=1}^N (n_\alpha^{(j)})^2} \leq \sqrt{\frac{E}{E_0}} \quad (1.6)$$

と書き換えることができる。これは、 $3N$ 次元空間での球の内部の格子点を数えることに相当する。

このとき、球の体積は、

$$V_{3N} = \frac{\pi^{3N/2}}{(3N/2)!} \left(\frac{E}{E_0} \right)^{3N/2} \quad (1.7)$$

なるので、状態数は、

$$\Omega(E) \sim \frac{1}{N!} \frac{1}{2^{3N}} \frac{\pi^{3N/2}}{(3N/2)!} \left(\frac{E}{E_0} \right)^{3N/2} \quad (1.8)$$

$$= \frac{1}{N!} \frac{1}{(3N/2)!} \tilde{\alpha}^N E^{3N/2} V^N \quad (1.9)$$

となる。ただし、第一式での 2^{3N} は、 $3N$ 次元でのある一つの象限に注目しているために出てきた因子である。また、 $\tilde{\alpha} = \left\{ \frac{m}{2\pi} \right\}^{3/2} \hbar^{-3}$ である。

ここで、スターリングの公式を用いて、

$$\Omega(E) \sim \left\{ \frac{e}{N} \right\}^N \left\{ \frac{e}{3N/2} \right\}^{3N/2} \tilde{\alpha}^N E^{3N/2} V^N \quad (1.10)$$

$$= \alpha^N \left\{ \frac{E}{V} \right\}^{3N/2} \left\{ \frac{V}{N} \right\}^{5N/2} \quad (1.11)$$

と書くことができる。ただし、 $\alpha = \{e^{5/2}(2/3)^{3/2}\tilde{\alpha}\}$ である。

対数をとると、

$$\log \Omega(E) \simeq N \log \left(\alpha \left\{ \frac{E}{V} \right\}^{3/2} \left\{ \frac{V}{N} \right\}^{5/2} \right) \quad (1.12)$$

$$= V(\rho \log(\alpha \epsilon^{3/2} \rho^{-5/2})) \quad (1.13)$$

のように体積をくくりだすことができる。ただし、

$$\rho = \frac{N}{V}, \epsilon = \frac{E}{N} \quad (1.14)$$

である。したがって、

$$\Omega(E) \sim \exp(V\sigma(\rho, \epsilon)) \quad (1.15)$$

と書くことができる。

ただし、

$$\sigma(\rho, \epsilon) = \rho \log(\alpha \epsilon^{3/2} \rho^{-5/2}) \quad (1.16)$$

である。

1.1.2 状態数の振る舞い

一般に、相互作用がある場合の状態数の振る舞いについて考える。ここでは厳密に示すことはしないが、“普通の”熱力学的な系について、以下が成り立つことが知られている。

Thm: 状態数の熱力学極限

$v(|\mathbf{r}|)$ を相互作用のポテンシャルとする。このとき、

1. ある定数 r_0 が存在し、任意の $|\mathbf{r}| > r_0$ に対して、

$$v(|\mathbf{r}|) \leq 0 \quad (1.17)$$

が成り立つ。

2. ある定数 $b > 0$ が存在して、任意の粒子数 N と任意の粒子の位置 $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$ に対して、

$$\sum_{i,j}^N v(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \geq -bN \quad (1.18)$$

が成り立つ。

このとき、 $\frac{N}{V}$ を一定に保ちながら体積を大きくしたとき、基底エネルギー密度の極限

$$\epsilon_0(\rho) = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{E_0(V, N)}{V} \quad (1.19)$$

が存在する。

また、 $\epsilon_0(\rho) < \infty$ であるとき、任意の $\rho > 0, \epsilon > \epsilon_0(\rho)$ に対して、 ρ と ϵ を一定に保って体積を大きくしたときの極限

$$\sigma(\rho, \epsilon) = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{\log \Omega_{V,N}(E)}{V} \quad (1.20)$$

が存在する。このとき、関数 $\sigma(\rho, \epsilon)$ は、 ϵ の増加関数であり、 ρ, ϵ について上に凸である。

上の二つの条件を見ていく。一つ目の条件は、遠方で、引力相互作用が働くことを表している。無限遠で相互作用ポテンシャルが 0 に漸近することを考えると、漸近の仕方は 2 通り (正から近づくか負から近づくか) あるが、ここでは、負から近づくことを考えている。

そもそも遠方で斥力が働く系では、系全体が無限に広がってしまうのだから明らかに普通ではない。

二つ目の条件は、逆に、系のポテンシャルエネルギーの下限を定めている。あまりにポテンシャルエネルギーの極小値が小さいと、無数の粒子が強い引力で凝縮するというこれまた病的な状態になってしまう。

このようなとき、状態数は、

$$\Omega_{V,N}(E) \sim \exp(V\sigma(\rho, \epsilon)) \quad (1.21)$$

と表すことができる。同様の議論は、粒子数を大きくするときにもできて、

$$\Omega_{V,N}(E) \sim \exp(N\sigma(\rho, \epsilon)) \quad (1.22)$$

と表すことができる。

1.2 典型性

Def: "許された状態"

"許された状態"とは、マクロに見たときの系のエネルギーにほぼ等しいエネルギーをもつ状態およびその重ね合わせの状態のことである。^a

^a エネルギーを用いて定義しているわけだが、ほかの変数を用いて定義することはできないのかなと思う。

このことを用いて、以下の要請を考える。

このとき、マクロな量子系について、ある平衡状態に対応する「許される量子状態」のほとんどすべてが、マクロ物理量の測定により区別不可能である。このような状態を「典型的な状態」と呼ぶ。

Post: 典型性

ある系の平衡状態がもつ性質は、"許された状態"のうち、典型的な状態が共通に持つ性質のことである。

また、非平衡状態が平衡状態に緩和するとは、"許された状態"のうち、典型的でないものが、典型的なものに遷移することである。

このとき、我々は、典型的な状態のほうが、非典型的な状態よりも圧倒的に多く存在すると考える。

典型性の要請から、系の状態を何らかの方法で平均すると、期待値として平衡状態における値が返ってくるはずである。我々が統計力学を組み立てていくうえですべき残りのことは、状態を、適当な重みづけにより混合することで確率分布を構成し、その確率分布が平衡状態を記述するうえでふさわしいことを確かめることである。後者は特に、示量変数の密度のゆらぎが十分に小さいことを確かめればよい。以下、特に熱力学の知見との対応をとりやすいような混合の仕方を見ていく。

1.3 ミクロカノニカル分布

一番シンプルな重みづけの方法として、すべての状態を等確率に混ぜ合わせる手法が考えられる。

Def: ミクロカノニカル分布

エネルギー固有値が、

$$U - V\delta < E_i < U \quad (1.23)$$

であるような状態の数を、

$$W(U, \delta) = \Omega(U) - \Omega(U - \delta) \quad (1.24)$$

とかく。このとき、

$$p_i = \frac{1}{W(U, \delta)} \quad (U - \delta < E_i < U) \quad (1.25)$$

$$p_i = 0 \quad (\text{otherwise}) \quad (1.26)$$

で定義される分布をミクロカノニカル分布という。

注意されたいこととして、我々は、あくまでも物理量の期待値に関心があり、ある状態 i が選ばれる確率それ自体に物理的な意味はない。例えば、MC を少し加工したものとして、奇数番目の状態を選ぶ確率を 0 とし、偶数番目を選ぶ確率を $2p_i$ としても、物理量の期待値に影響は出ないであろう。したがって、あくまでも確率それ自体には物理的な意味はなく、単に混ぜ合わせているだけである。

状態数の振る舞いを考えると、実は、ミクロカノニカル分布を拡張することができる。いま、系が”許された状態”に入っていない確率を計算すると、

$$p = \frac{\Omega(U - \delta)}{\Omega(U)} \quad (1.27)$$

$$= \exp(V\sigma(U - \delta V, \epsilon) - V\sigma(U, \epsilon)) \quad (1.28)$$

$$= \exp\left(-V \frac{\partial \sigma}{\partial u} \delta\right) \ll 0 \quad (1.29)$$

となる。このことから、ミクロカノニカル分布を以下のように拡張する。

Def: 拡張されたミクロカノニカル分布

エネルギー固有値が U 以下である状態の数を $\Omega(U)$ とする。このとき、

$$p_i = \frac{1}{\Omega(U)} \quad (E_i \leq U) \quad (1.30)$$

$$p_i = 0 \quad (\text{otherwise}) \quad (1.31)$$

で定義される分布を拡張されたミクロカノニカル分布という。

これは、熱力学極限においては、状態数は、相空間の”表皮”の部分に集中することを意味している。

この拡張されたミクロカノニカル分布を用いて、以下のようにエントロピーを定義する。

Def:MC におけるエントロピー

MC におけるエントロピー S は、

$$S(U, V, N) = k_B \log \Omega_{V,N}(U) \quad (1.32)$$

により定まる。

注意されたいこととして、この定義から、MC は、熱力学でいうところの (U, V, N) 表示に対応することがわかる。

ところで、上では定義としたエントロピーだが、適切な仮定により導くことができる。

Thm: エントロピーの導出

エントロピー S が以下の条件を満たすとする:

1. S が、熱力学で得られたエントロピーと一致する。
2. 平衡状態が統計力学により記述される。
3. ミクロな力学によって現れる (U, V, N) は、それぞれマクロに見たエネルギー、体積、粒子数である。
4. 熱力学的な系への力学的操作は、ミクロな力学では、ハミルトニアンのパラメータ変化として表現できる。

このとき、エントロピーは (1.32) 式で表される。

Prf

熱力学のほうから準備をする。平衡状態 (U, V, N) から体積を $V + \Delta V$ まですばやく変化させ、平衡状態 $(U + \Delta U, V + \Delta V, N)$ に緩和させる。すなわち、

$$(U, V, N) \xrightarrow{a} (U + \Delta U, V + \Delta V, N) \quad (1.33)$$

という操作を考える。この操作が準静的に近いとすると、

$$S(U, V, N) = S(U + \Delta U, V + \Delta V, N) + O(\Delta V^2) \quad (1.34)$$

となる。ここで、 S は、熱力学的なエントロピーである。

同じ状況を統計力学的に考察してみる。今、4 つめの仮定から、操作者が外からする仕事はハミルトニアンのパラメータ変化によって記述され、

$$\Delta W = \left\langle \hat{H}(V + \Delta V) - \hat{H}(V) \right\rangle_{U,V}^{\text{MC}} \quad (1.35)$$

となる。ここで、MC を拡張したときの議論を思い出すと、あくまでも、エネルギー固有値が上辺の U に近いエネルギー固有状態のみが期待値に寄与するので、

$$U = \left\langle \hat{H} \right\rangle_{U,V}^{\text{MC}} \quad (1.36)$$

と書くことができる。今、断熱操作でのエネルギー変化が仕事 ΔW であることから、

$$U + \Delta U = \left\langle \hat{H}(V) \right\rangle_{U,V}^{\text{MC}} + \Delta W = \left\langle \hat{H}(V + \Delta V) \right\rangle_{U,V}^{\text{MC}} \quad (1.37)$$

となる。最右辺について、 ΔV について展開すると、

$$\left\langle \hat{H}(V + \Delta V) \right\rangle_{U,V}^{\text{MC}} = \left\langle \hat{H}(V) + \frac{\partial \hat{H}}{\partial V} \Delta V \right\rangle_{U,V}^{\text{MC}} + O((\Delta V)^2) \quad (1.38)$$

$$= \frac{1}{\Omega(\tilde{U}, V)_{V,N}(U)} \sum_i^{\Omega(\tilde{U}, V)_{V,N}(U)} (E_i(V) + \frac{\partial E_i}{\partial V} \Delta V) + O((\Delta V)^2) \quad (1.39)$$

$$= \frac{1}{\Omega(\tilde{U}, V)_{V,N}(U)} \sum_i^{\Omega(\tilde{U}, V)_{V,N}(U)} E_i(V + \Delta V) + O((\Delta V)^2) \quad (1.40)$$

となる。一方、

$$U + \Delta U = \left\langle \hat{H}(V + \Delta V) \right\rangle_{U, V + \delta V}^{\text{MC}} \quad (1.41)$$

$$= \frac{1}{\Omega(U, \tilde{V} + \delta V)_{V,N}(U)} \sum_i^{\Omega(U, \tilde{V} + \delta V)_{V,N}(U)} E_i(V + \Delta V) \quad (1.42)$$

である。右辺同士を比較して、

$$\Omega_{V,N}(U) = \Omega(\tilde{U}, V)_{V + \delta V, N}(U) + O((\Delta V)^2) \quad (1.43)$$

となる。したがって、エントロピーは、状態数の関数で表されと考えられる。

また、エントロピーが相加性を持つことから、関数形としては、状態数の対数をとればよいことがわかる*1。

*1 これは示すことができる。やりたいことは、

$$f(pq) = f(p) + f(q) \quad (1.44)$$

を満たすような関数 f が対数関数であることを示すことである。両辺 p で微分して、

$$qf'(pq) = f'(p) \quad (1.45)$$

となる。 $p = 1$ とすると、

$$f'(q) = \frac{1}{q} f'(1) \quad (1.46)$$

となる。これを両辺積分して、

$$f(q) = f'(1) \log q + C \quad (1.47)$$

となる。ここで、 $f(1) = 0$ なので、 $C = 0$ である。よって、

$$f(q) = a \log q \quad (1.48)$$

となる。

したがって、 $\log \Omega_{V,N}(U)$ は、エントロピーの持つべき資格を満たしていることになる。ところで、熱力学の知見より、エントロピーはこれの定数倍と定数の足し算になることがわかる。すなわち、

$$S(U, V, N) = a \log \Omega_{V,N}(U) + b \quad (1.49)$$

と表されることがわかる。一般性を失うことなく、(または、熱力学第三法則に適合するように)、 $b = 0$ としてよい。

ここで、 a の値を決めることを考える。ここで、上で準備した理想気体を用いる。

理想気体については、

$$\log \Omega_{V,N}(U) \simeq N \log \left(\alpha \left(\frac{N}{V} \right)^{-\frac{5}{2}} \left(\frac{U}{N} \right)^{\frac{3}{2}} \right) \quad (1.50)$$

であることがわかっている。また、

$$\frac{\partial S}{\partial U} = a \frac{3}{2} \frac{N}{U} \quad (1.51)$$

となる。ところで、熱力学の知見より、

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T} \quad (1.52)$$

である。したがって、

$$\frac{3}{2} a N \left(\frac{3}{2} N k T \right)^{-1} = \frac{1}{T} \quad (1.53)$$

となる。これを解いて、

$$a = k \quad (1.54)$$

となる。以上より、エントロピーは、

$$S(U, V, N) = k \log \Omega_{V,N}(U) \quad (1.55)$$

となることがわかる。 \square

また、エントロピーが示量性を持つことも示すことができる。

Thm: エントロピーの示量性

(1.32) 式で定義されるエントロピーは、熱力学極限において示量性を持つ。

Prf

状態数の熱力学極限を考えると、普通の系については、

$$s(u, \rho) = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{k}{V} \log \Omega_{V,N}(U) \quad (1.56)$$

が極限を持つ。この左辺はエントロピー密度を表しており、エントロピー密度の熱力学極限が定義できることから、たしかに熱力学極限において、エントロピーは示量性を持つことがわかる。 \square

また、このとき定義されたエントロピー密度が、その二つの変数に対して上に凸であることは、状態数の熱力学極限の話から直ちに得られる。

1.4 カノニカル分布

別の混合の仕方として、エネルギーに対して重みづけをする方法がある。

Def: カノニカル分布

カノニカル分布は、エネルギー E_i に対して、

$$p_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z} \quad (1.57)$$

で定義される分布である。ただし、 Z は規格化定数であり、

$$Z = \sum_i^n e^{-\beta E_i} \quad (1.58)$$

である。この規格化定数を分配関数という。

カノニカル分布は、究極的には天から降ってくる重みづけの仕方としてもよいのだが*2、ここでは、ミクロカノニカル分布を前提にして、カノニカル分布を導出する。

系のエネルギーを E_i 、熱浴のエネルギーを B_j とする。このとき、全系の内部エネルギーが、マクロにみて U であるときの”許された状態”は、

$$U - \delta V_R < E_i + B_j < U \quad (1.59)$$

である。これを变形して、

$$U - E_i - \delta V_R < B_j < U - E_i \quad (1.60)$$

となる。これを用いて、系がエネルギー状態 E_i にある状態数は、

$$\Omega_i = \Omega(U - E_i) - \Omega(U - E_i - \delta V_R) \quad (1.61)$$

により計算される。このとき、系がエネルギー状態 E_i にある確率は、

$$p_i = \frac{\Omega_i}{\Omega_{\text{total}}} \quad (1.62)$$

である。ここで、熱浴の状態数を、

$$\Omega_R(B) = \exp\left(V_R \sigma\left(\frac{B}{V_R}, \frac{N_R}{V_R}\right)\right) \quad (1.63)$$

*2 典型性の話を思い出すとよい。

と書くことができる。 $\tilde{U} = U - E_i$ とおくと、

$$p_i = \frac{\Omega(\tilde{U}) - V_R \delta}{\Omega(\tilde{U})} \quad (1.64)$$

$$= \exp(V_R \{\sigma(\tilde{u} - \delta, \rho) - \sigma(\tilde{u}, \rho)\} + o(\delta)) \quad (1.65)$$

$$= \exp\left(-V_R \left(\frac{\partial}{\partial \tilde{u}} \sigma(\tilde{u}, \rho) \delta + o(\delta^2)\right) + o(V_R \delta)\right) \ll 1 \quad (1.66)$$

を満たす。ただし、 $\tilde{u} = \frac{U}{V_R}$ であり、熱浴の体積が十分大きいことを用いている。
このとき、

$$p_i \simeq \frac{\Omega_R(U - E_i)}{\sum_j^n \Omega_R(U - E_j)} \quad (1.67)$$

$$= \frac{\Omega_R(U - E_i)}{\Omega_R(U)} \left(\sum_j^n \frac{\Omega_R(U - E_j)}{\Omega_R(U)} \right)^{-1} \quad (1.68)$$

と書ける。ここで、

$$\log \frac{\Omega_R(U - E_i)}{\Omega_R(U)} = \log \Omega_R(U - E_i) - \log \Omega_R(U) \quad (1.69)$$

$$= -E_i \frac{\partial}{\partial U} \log \Omega_R(U) + \frac{E_i^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial U^2} \log \Omega_R(U) + \dots \quad (1.70)$$

$$= -\frac{E_i}{V_R} \frac{\partial}{\partial u} \{V_R \sigma(u, \rho) + o(V_R)\} + \frac{E_i^2}{2V_R^2} \frac{\partial^2}{\partial u^2} \{V_R \sigma(u, \rho) + o(V_R)\} + \dots \quad (1.71)$$

$$= -E_i \frac{\partial}{\partial u} \sigma(u, \rho) + \frac{1}{V_R} \frac{E_i^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial u^2} \sigma(u, \rho) + \dots + \frac{o(V_R)}{V_R} \quad (1.72)$$

$$\simeq -\beta(u, \rho) E_i \quad \because V_R \text{ が十分大きい} \quad (1.73)$$

となる。ここで、 $\beta(u, \rho) = \frac{\partial}{\partial u} \sigma(u, \rho) = \frac{\partial}{\partial U} \log \Omega_R(U)$ である。これにより、

$$\frac{\Omega_R(U - E_i)}{\Omega_R(U)} = \exp(-\beta(u, \rho) E_i) \quad (1.74)$$

と書くことができ、

$$p_i = \frac{\exp(-\beta(u, \rho) E_i)}{Z(\beta)} \quad (1.75)$$

と書くことができる。ただし、 Z は規格化定数であり、

$$Z(\beta) = \sum_i \exp(-\beta(u, \rho) E_i) \quad (1.76)$$

である。

また、 N この粒子を区別しないときには、エネルギー固有状態についての和を、 $N!$ で割ればよい。

すなわち、

$$Z'_{V,N}(\beta) = \frac{1}{N!} Z_{V,N}(\beta) \quad (1.77)$$

により新たな分配関数を定義すればよい。このとき、期待値の表式は、

$$\langle f \rangle_{\beta}^{\text{can}} = \frac{1}{Z'_{V,N}(\beta)} \frac{1}{N!} \sum_i f_i \exp(-\beta E_i) \quad (1.78)$$

となる。以下、このときの分配関数も Z と書くことにする。

パラメータ β の物理的な意味を考える。理想気体における状態数を温度計として使うと、定義から、

$$\beta(u, \rho) = \frac{\partial}{\partial u} \sigma(u, \rho) \quad (1.79)$$

$$= \frac{\partial}{\partial u} \left(\rho \log \left(\alpha u^{3/2} \rho^{-5/2} \right) \right) \quad (1.80)$$

$$= \frac{3\rho}{2u} \quad (1.81)$$

$$= \frac{3}{2} \frac{N_R}{U_{total}} \quad (1.82)$$

となる。ところで、熱力学の知見より、

$$U_{total} = \frac{3}{2} N_R kT \quad (1.83)$$

である。したがって、

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad (1.84)$$

となる。この β は逆温度と呼ばれる。

以下、この分布を用いて、熱力学で登場する物理量を導出する。^{*3}

ex:N 粒子理想気体

後に、温度計としての役割を理想気体に担ってもらうため、理想気体の分配関数を計算してみる。

今、ハミルトニアンは、

$$H = \sum_j^N \frac{\mathbf{p}_j^2}{2m} \quad (1.85)$$

^{*3} ただし、これは熱力学極限をとらずとも定義できる。ただし、その整合性は熱力学極限をとったときにゆらぎが小さいことから確かめる。

である。このとき、分配関数は、

$$Z = \frac{1}{N!h^{3N}} \int d\mathbf{p}_1 \cdots \int d\mathbf{p}_N d\mathbf{q}_1 \cdots d\mathbf{q}_N \exp\left(-\frac{\beta}{2m} \sum_j^N \mathbf{p}_j^2\right) \quad (1.86)$$

である。ここで、

$$\int d\mathbf{q}_1 \cdots \int d\mathbf{q}_N = V^N \quad (1.87)$$

であり、また、ガウス積分を用いて、

$$\int d\mathbf{p}_1 \cdots \int d\mathbf{p}_N \exp\left(-\frac{\beta}{2m} \sum_j^N \mathbf{p}_j^2\right) = \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3N/2} \quad (1.88)$$

であるから、

$$Z = \frac{V^N}{N!h^{3N}} \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3N/2} \quad (1.89)$$

となる。

Prop: エネルギー期待値と分散/比熱

カノニカル分布において、エネルギーの期待値と分散は、

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \quad (1.90)$$

$$\sigma^2 = \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z \quad (1.91)$$

で与えられる。また、比熱は、

$$C = \frac{1}{kT^2} \sigma^2 \quad (1.92)$$

で与えられる。

Prf

$$-\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \quad (1.93)$$

$$= -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_i e^{-\beta E_i} \quad (1.94)$$

$$= -\frac{1}{Z} \sum_i (-E_i) e^{-\beta E_i} \quad (1.95)$$

$$= \sum_i E_i p_i \quad (1.96)$$

$$= \langle E \rangle \quad (1.97)$$

$$\langle E^2 \rangle = \sum_i E_i^2 p_i \quad (1.98)$$

$$= \sum_i E_i^2 \frac{e^{-\beta E_i}}{Z} \quad (1.99)$$

$$= \frac{1}{Z} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \sum_i e^{-\beta E_i} \quad (1.100)$$

$$= \frac{Z''}{Z} \quad (1.101)$$

となる。したがって、

$$\sigma^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \quad (1.102)$$

$$= \frac{Z''}{Z} - \left(\frac{Z'}{Z} \right)^2 \quad (1.103)$$

$$= \frac{Z''Z - Z'^2}{Z^2} \quad (1.104)$$

$$= \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \log Z \quad (1.105)$$

となる。さらに、

$$C(T) = \frac{\partial}{\partial T} \langle E \rangle \bigg|_T \quad (1.106)$$

$$= \frac{\partial \beta}{\partial T} \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} \quad (1.107)$$

$$= \frac{1}{kT^2} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \log Z \quad (1.108)$$

$$= \frac{1}{kT^2} (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2) \quad (1.109)$$

である。以上より示された。 □

Def: ヘルムホルツ自由エネルギー

カノニカル分布において、ヘルムホルツ自由エネルギーは、

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z_{V,N}(\beta) \quad (1.110)$$

により定まる。

Thm: ヘルムホルツ自由エネルギーの導出

ヘルムホルツ自由エネルギーが以下の条件を満たすとする:

1. ヘルムホルツ自由エネルギーが、熱力学で得られたヘルムホルツ自由エネルギーと一致する。
2. 平衡状態が統計力学により記述される。
3. ミクロな力学によって現れる (U, V, N) は、それぞれマクロに見たエネルギー、体積、粒子数である。
4. 熱力学的な系への力学的操作は、ミクロな力学では、ハミルトニアンのパラメータ変化として表現できる。

このとき、ヘルムホルツ自由エネルギーは、(1.110) 式で表される。

Prf

熱力学のほうから準備する。平衡状態 (T, V, N) から体積を $V + \Delta V$ まですばやく変化させ、平衡状態 $(T, V + \Delta V, N)$ に緩和させる。すなわち、

$$(T, V, N) \xrightarrow{a} (T, V + \Delta V, N) \quad (1.111)$$

という操作を考える。この操作が準静的に近いとすると、

$$F(T, V, N) - F(T, V + \Delta V, N) = W_{\max} + O(\Delta V^2) \quad (1.112)$$

となる。ここで、 F は、熱力学的なヘルムホルツ自由エネルギーである。

同じ状況を統計力学的に考察してみる。今、4 つめの仮定から、操作者が外からする仕事はハミルトニアンのパラメータ変化によって記述され、

$$\Delta W = \left\langle \hat{H}(V + \Delta V) - \hat{H}(V) \right\rangle_{T, V}^{\text{can}} \quad (1.113)$$

と書くことができる。

ここで、準静的等温陸下について、内部エネルギーの変化が無視できると仮定すると*4

$$\langle H(V + \Delta V) \rangle_{T, V + \Delta V}^{\text{can}} = \langle H(V) \rangle_{T, V}^{\text{can}} \quad (1.114)$$

となる。したがって、

$$\Delta W = \langle H(V + \Delta V) \rangle_{T, V}^{\text{can}} - \langle H(V + \Delta V) \rangle_{T, V + \Delta V}^{\text{can}} \quad (1.115)$$

となる。期待値を展開して、

$$\Delta W = \langle H(V) \rangle_{T, V}^{\text{can}} - \langle H(V) \rangle_{T, V + \Delta V}^{\text{can}} \quad (1.116)$$

$$= \left(\frac{1}{Z_{V, N}(\beta)} - \frac{1}{Z_{V + \Delta V, N}(\beta)} \right) \sum_i H_i e^{-\beta E_i} \quad (1.117)$$

*4 そんなわけない。この証明はダメそう。備忘録として書いておく。

と書くことができる。よって、自由エネルギーは、分配関数の関数となることがわかる。
また、エントロピーのときと同様に、ヘルムホルツ自由エネルギーは、

$$F(T, V, N) = a \log Z_{V,N}(\beta) + b \quad (1.118)$$

と表されることがわかる。 $b = 0$ としてよい。
理想気体と比較することで、

$$a = -\frac{1}{\beta} \quad (1.119)$$

となることがわかる。以上より示された。 \square

Prop: エントロピー

カノニカル分布において、エントロピーは、

$$S(\beta, V, N) = -k \sum_i p_i \log p_i - k \log N! \quad (1.120)$$

で与えられる。

Lem:

カノニカル分布において、エントロピーは、

$$S(T, V, N) = \frac{\langle \hat{H} \rangle_{T,V}^{\text{can}} - F(T, V, N)}{T} \quad (1.121)$$

と書くことができる。

Prf

熱力学の知見より、

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} \quad (1.122)$$

$$= -\frac{\partial F}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T} \quad (1.123)$$

$$= \frac{1}{kT^2} \left(\frac{1}{\beta^2} \log Z - \frac{1}{\beta} \frac{Z'}{Z} \right) \quad (1.124)$$

$$= k \log Z - k \frac{Z'}{Z} \quad (1.125)$$

$$= \frac{\langle \hat{H} \rangle_{T,V}^{\text{can}} - F(T, V, N)}{T} \quad (1.126)$$

となる。以上より示された。 \square

Prf(Prop)

$$-k \sum_i p_i \log p_i = -k \sum_i \frac{e^{-\beta E_i}}{Z} \log(\beta E_i - \log Z) \quad (1.127)$$

$$= k\beta \sum_i \left(\frac{E_i e^{-\beta E_i}}{Z} \right) + k \sum_i \left(\frac{e^{-\beta E_i}}{Z} \log Z \right) \quad (1.128)$$

$$= \frac{1}{T} \langle \hat{H} \rangle_{T,V}^{\text{can}} - \beta k \sum_i \left(\frac{e^{-\beta E_i}}{Z} F \right) \quad (1.129)$$

$$= \frac{\langle \hat{H} \rangle_{T,V}^{\text{can}} - F(T, V, N)}{T} \quad (1.130)$$

となる。これと補題より示された。 \square

次に、熱力学極限を考える。

Thm: ヘルムホルツ自由エネルギー密度

統計力学的に定めたヘルムホルツ自由エネルギーについて、

$$f(\beta, \rho) = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} F(\beta, V, N) = -\frac{1}{V\beta} \log Z \quad (1.131)$$

の極限が存在する。この極限をヘルムホルツ自由エネルギー密度という。

Prf

状態数の熱力学極限と同様に従う。 \square

上の熱力学極限は、ヘルムホルツ自由エネルギーが、

$$F(\beta, V, N) = V f(\beta, \rho) + o(V) \quad (1.132)$$

と表されることを意味している。これを用いて、エネルギー密度の期待値やゆらぎを考える。

Prop: エネルギー密度の期待値とゆらぎ

カノニカル分布において、エネルギー密度の期待値とゆらぎは、

$$\langle \epsilon \rangle \simeq \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta f(\beta, \rho)) \quad (1.133)$$

$$\sigma_{\beta}^{\text{can}}(\epsilon) \simeq \frac{1}{\sqrt{V}} \sqrt{-\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} (\beta f(\beta, \rho))} \quad (1.134)$$

で与えられる。

Prf

$$\langle \epsilon \rangle = -\frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial \beta} \log Z \quad (1.135)$$

$$= \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta f(\beta, \rho)) + \frac{o(V)}{V} \quad (1.136)$$

となる。また、

$$\sigma_{\beta}^{\text{can}}(\epsilon) = \frac{1}{V} \sqrt{\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \log Z} \quad (1.137)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{V}} \sqrt{-\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} (\beta f(\beta, \rho)) + \frac{o(V)}{V}} \quad (1.138)$$

となる。以上より示された。 \square

したがって、たしかに、カノニカル分布による状態の混合は、熱力学極限においてゆらぎが十分小さく、混ぜ合わせ方として妥当であることがわかる。

1.5 グランドカノニカル分布

他の混合の仕方として、粒子数に対しても重みづけをする方法がある。

Def: グランドカノニカル分布

グランドカノニカル分布は、エネルギー E_i 、粒子数 N_i に対して、

$$p_i = \frac{e^{-\beta(E_i - \mu N_i)}}{\Xi} \quad (1.139)$$

で定義される分布である。ただし、 Z は規格化定数であり、

$$\Xi = \sum_i^n e^{-\beta(E_i - \mu N_i)} \quad (1.140)$$

である。この規格化定数を大分配関数という。

気が向いたら書くが、カノニカル分布から導出可能である。

1.6 モデルの等価性

これまで導いてきた分布が等価であることを示す。具体的な手続きとしては、まずミクロカノニカル分布が (U, V, N) 表示に対応することを示し、次に、ミクロカノニカル分布とカノニカル分布

がルジャンドル変換によって結ばれることを統計力学側の視点から示す。グランドカノニカル分布についても同様である。

1.6.1 ミクロカノニカル分布とカノニカル分布

体積 V 、粒子数 N を固定した系を考える。分配関数の和をとる時に、 $\Delta > 0$ を $\beta\Delta \ll 1$ となるような数として、粗視化する。すなわち、

$$Z_{V,N}(\beta) = \frac{1}{N!} \sum_i e^{-\beta E_i} \quad (1.141)$$

$$= \frac{1}{N!} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\substack{i \\ (n\Delta < E_i < (n+1)\Delta)}} e^{-\beta E_i} \quad (1.142)$$

$$\simeq \frac{1}{N!} \sum_{n=0}^{\infty} \Omega_{V,N}(n\Delta) e^{-\beta n\Delta} \quad (1.143)$$

となる。すなわち、領域 $[n\Delta, (n+1)\Delta]$ のエネルギー固有状態を束としてまとめて和をとってから、その束に対して和をとることになる。このとき、

$$\frac{1}{N!} \sum_{\substack{i \\ (n\Delta < E_i < (n+1)\Delta)}} 1 = \Omega_{V,N}((n+1)\Delta) - \Omega_{V,N}(n\Delta) \quad (1.144)$$

$$= \Delta \frac{d\Omega_{V,N}(E)}{dE} \Big|_{E=n\Delta} \quad (1.145)$$

である。したがって、

$$Z_{V,N}(\beta) \simeq \sum_{n=0}^{\infty} \Delta \frac{d\Omega_{V,N}(E)}{dE} e^{-\beta n\Delta} \quad (1.146)$$

$$= \int_0^{\infty} dE \frac{d\Omega_{V,N}(E)}{dE} e^{-\beta E} \quad (1.147)$$

$$= \beta \int_0^{\infty} dE \Omega_{V,N}(E) e^{-\beta E} \quad (1.148)$$

となる。ここで、状態数の熱力学極限を考えると、

$$Z_{V,N}(\beta) \simeq \beta \int_0^{\infty} dE \exp(V\sigma(E/N, V/N)) e^{-\beta E} \quad (1.149)$$

$$= \beta V \int_0^{\infty} d\epsilon \exp(V(\sigma(\epsilon, \rho) - \beta\epsilon)) \quad (1.150)$$

となる。ここで、 $\epsilon = E/N$ とおいた。この積分を評価することを考える。いま、 $(\sigma(\epsilon, \rho) - \beta\epsilon)$ を、その最大値をとる点 ϵ^* の周りでテイラー展開すると、

$$\sigma(\epsilon, \rho) - \beta\epsilon = \sigma(\epsilon^*, \rho) - \beta\epsilon^* + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \epsilon^2} + \cdots \quad (1.151)$$

となる。ここで、 $\alpha = -\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \epsilon^2}$ とおき、これが正であると仮定する。^{*5}このとき、最大値周りだけが積分に寄与することから、

$$Z_{V,N}(\beta) \simeq \beta V \int_0^\infty d\epsilon \exp(V(\sigma(\epsilon^*, \rho) - \beta\epsilon^*)) \exp\left(-\frac{1}{2}\alpha V(\epsilon - \epsilon^*)^2\right) \quad (1.152)$$

$$= \beta V \exp(V(\sigma(\epsilon^*, \rho) - \beta\epsilon^*)) \sqrt{\frac{2\pi}{\alpha V}} \quad (1.153)$$

となる。これをもちいて、ヘルムホルツ自由エネルギー密度を評価すると、

$$f(\beta, \rho)_V = -\frac{1}{V\beta} \log Z_{V,N}(\beta) \quad (1.154)$$

$$= -\frac{1}{\beta}(\sigma(\epsilon^*, \rho) - \beta\epsilon^*) - \frac{1}{\beta} \log \sqrt{\frac{2\pi}{\alpha V}} \quad (1.155)$$

$$\simeq -\frac{1}{\beta}(\sigma(\epsilon^*, \rho) - \beta\epsilon^*) \quad (1.156)$$

$$= \min_{\epsilon} \left(\epsilon - \frac{\sigma(\epsilon, \rho)}{\beta} \right) \quad (1.157)$$

となる。特に、体積を無限大に取ると、これまでの \simeq の部分が厳密になることが知られており、

$$f(\beta, \rho) = \min_u (u - Ts(u, \rho)) \quad (1.158)$$

となる。したがって、MC で導いたエントロピーと、C で導いたヘルムホルツ自由エネルギーがルジャンドル変換によって結ばれており、同じ熱力学極限を持つことがわかる。すなわち、2つの分布は等価であることがわかる。□

1.7 分布間の関係

統計力学における諸注意や、ちょっとした議論をまとめておく。

1.7.1 独立な部分からなる系

1.7.2 分布間の関係

(1.147) 式から、

$$Z_{V,N}(\beta) = \int_0^\infty dE \frac{d\Omega_{V,N}(E)}{dE} e^{-\beta E} \quad (1.159)$$

である。これは、状態密度をラプラス変換することで、分配関数を得ているということになる。

逆に、逆ラプラス変換により、

$$\frac{d\Omega_{V,N}(E)}{dE} = \frac{1}{2\pi i} \int_{\beta' - i\infty}^{\beta' + i\infty} d\beta e^{\beta E} Z_{V,N}(\beta) \quad (1.160)$$

^{*5} これは、より厳密な証明では必要ないことが知られている。

となる。以上より、

$$\begin{array}{ccc}
 D(E) & \longrightarrow & S(U, V, N) \\
 \uparrow \text{ラプラス変換} & & \uparrow \text{ルジャンドル変換} \\
 Z_{V,N}(\beta) & \longrightarrow & F(T, V, N)
 \end{array}$$

という関係があることがわかる。

ex: N 粒子理想気体

理想気体の分配関数は、(1.89) 式である。これをラプラス逆変換すると、

$$D(E) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\beta' - i\infty}^{\beta' + i\infty} d\beta e^{\beta E} \frac{V^N}{h^{3N} N!} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3N/2} \quad (1.161)$$

となる。この複素積分は、以下の経路を考えると良い。

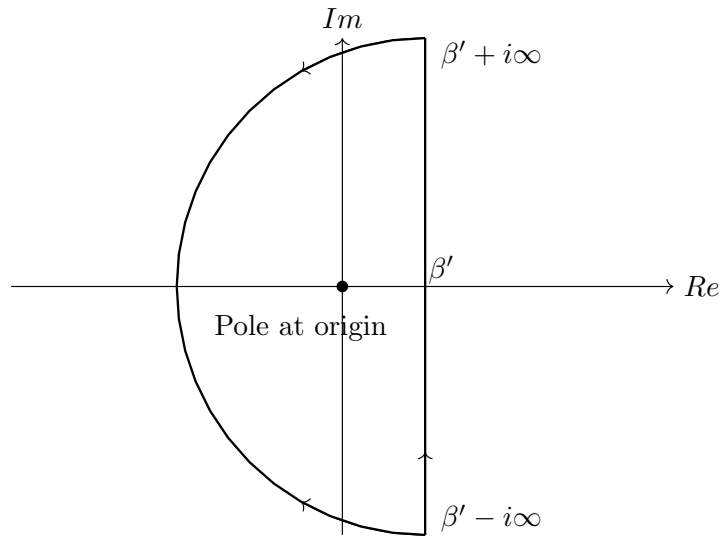


図1 逆ラプラス変換の複素積分の積分経路 C .

このとき、原点が極となっていることがわかる。この経路に沿った線積分に等しいので、留数定

理を用いて、

$$D(E) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\beta' - i\infty}^{\beta' + i\infty} d\beta e^{\beta E} \frac{V^N}{h^{3N} N!} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3N/2} \quad (1.162)$$

$$= \frac{1}{2\pi i} 2\pi i \frac{V^N}{h^{3N} N!} (2\pi m)^{3N/2} \left(\frac{E^{3N/2-1}}{(3N/2-1)!} \right) \quad (1.163)$$

$$= \frac{V^N}{h^{3N} N!} (2\pi m)^{3N/2} \left(\frac{E^{3N/2-1}}{(3N/2-1)!} \right) \quad (1.164)$$

となる。また、(1.9) 式から、

$$\frac{d\Omega}{dE} = \frac{V^N}{h^{3N} N!} (2\pi m)^{3N/2} \left(\frac{E^{3N/2-1}}{(3N/2-1)!} \right) \quad (1.165)$$

である。したがって、たしかに、ラプラス変換逆変換によって状態密度を求めることができた。

1.7.3 母関数との対応

各分布についてのモーメント母関数を考えてみる。

カノニカル分布を考える。カノニカル分布を再掲すると、

$$p_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z(\beta)} \quad (1.166)$$

である。このとき、モーメント母関数は、

$$M(k) = \sum_i \frac{e^{-(\beta-k)E_i}}{Z(\beta)} \quad (1.167)$$

$$= \frac{Z(\beta-k)}{Z(\beta)} \quad (1.168)$$

とかくことができる。これを用いて、 n 次のモーメントは、

$$\langle E^n \rangle = \frac{\partial^n M(k)}{\partial k^n} \Big|_{k=0} \quad (1.169)$$

$$= \frac{1}{Z(\beta)} \frac{\partial^n Z(\beta-k)}{\partial k^n} \Big|_{k=0} \quad (1.170)$$

$$= (-1)^n \frac{1}{Z(\beta)} \frac{\partial^n Z(\beta-k)}{\partial k^n} \Big|_{k=0} \quad (1.171)$$

$$= (-1)^n \frac{Z^{(n)}(\beta)}{Z(\beta)} \quad (1.172)$$

となる。ここで、 $Z^{(n)}(\beta)$ は、 n 階微分である。とくに、1 次のモーメントは、

$$\langle E \rangle = - \frac{1}{Z(\beta)} \frac{\partial Z(\beta-k)}{\partial k} \Big|_{k=0} \quad (1.173)$$

$$= - \frac{\partial}{\partial \beta} \log Z(\beta) \quad (1.174)$$

となる。

この母関数との関連を見ることで、分配関数から熱力学量が出てくる理由が見えてくる。モーメント母関数を用いて計算したときは最後に $k = 0$ としたわけだが、逆に、 $\frac{e^{-\beta E_i}}{Z(\beta)}$ は、はじめから $k = 0$ としたモーメント母関数であると考えることができる。すなわち、

$$M(\beta) = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z(\beta)} \quad (1.175)$$

のように考えることができる。ただし、このときのモーメント関数は、すでに $k = 0$ としているので、最後に値を代入する作業は必要ない。また、 β 微分に分配関数が巻き込まれないように、分配関数を外に出してから計算する必要がある。すなわち、

$$\sum_i e^{-\beta E_i} = Z(\beta) \quad (1.176)$$

を微分して情報をとりだしてから、分配関数で割ってやるという手順が必要である。このとき、(1.176) 式は、モーメント母関数とみなすことができる。

実際に n 次のモーメントを計算すると、

$$\langle E^n \rangle = \frac{1}{Z(\beta)} \frac{\partial^n Z(\beta)}{\partial \beta^n} \quad (1.177)$$

$$= \frac{1}{Z(\beta)} (-1)^n Z^{(n)}(\beta) \quad (1.178)$$

となる。特に、1 次のモーメントは、

$$\langle E \rangle = -\frac{1}{Z(\beta)} \frac{\partial Z(\beta)}{\partial \beta} \quad (1.179)$$

$$= -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z(\beta) \quad (1.180)$$

となる。

まとめると、分配関数は、エネルギーのモーメント母関数とみなすことができ、確率分布の情報を取り出すことができるのである。

ところで、この話を MC にも持ち込めないかを考えてみる。C でみたこととしては、確率分布の規格化定数を母関数として取り扱うことができたということである。

1.7.4 母関数との関係 2

”許された状態”の密度は、

$$w = \sum_i \delta(E - E_i) \quad (1.181)$$

である。このとき、エントロピーが、

$$S = k \log W \quad (1.182)$$

である。これは、 W をモーメント母関数とみなしたときのキュムラント母関数である。^{*6}

また、分配関数は、

$$Z_{V,N}(\beta) = \int_0^\infty dE w e^{-\beta E} \quad (1.183)$$

これと、モーメント母関数の定義 (??) 式を見比べてみると、分配関数は、 w を確率密度とみなしたときの (すなわち、 W を確率とみなしたときの)、エネルギーのモーメント母関数になっていることがわかる。^{*7}

モーメント母関数が求まったので、キュムラント母関数も求まる。キュムラント母関数の定義 (??) 式を見ると、

$$k\Phi = \log Z_{V,N}(\beta) \quad (1.184)$$

なる量がキュムラント母関数である。ここで、左辺の k はボルツマン定数、 Φ はマッシュ関数である。要するに、キュムラント母関数は、完全な熱力学関数に対応する。

キュムラント母関数は、ゆらぎと対応していたのであった。試しに、 $k\Phi$ を β で微分してみると、

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \beta^2} = k\sigma^2 \quad (1.185)$$

となる。この両辺 β^2 をかけると、

$$\beta^2 \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \beta^2} = k\beta^2 \sigma^2 = C_V \quad (1.186)$$

となり、比熱が出てくる。^{*8}

また、グランドカノニカル分布についても考えてみる。グランドカノニカル分布の大分配関数は、

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} Z_{V,N}(\beta) \exp(\beta \mu N) \quad (1.188)$$

である。これは、 Z を確率分布と見たときの、粒子数に対するモーメント母関数である。このときのキュムラント母関数は、

$$kQ = \log \Xi \quad (1.189)$$

^{*6} 何のモーメント母関数なのかは謎だが、カノニカル分布との対応を見てなんとなく書いてみた。

^{*7} ただし、状態密度が確率分布でないから、本当にモーメント母関数であるとはいえないのだが。

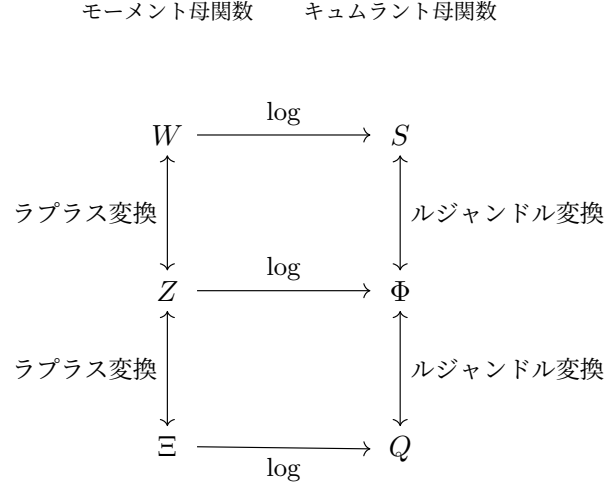
^{*8} この左辺は見慣れないかもしれないが、

$$C(T, V, N) = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \quad (1.187)$$

のマッシュ関数版である。

である。ただし、 Q はクラマース関数。したがって、グランドカノニカル分布の大分配関数は、粒子数のキュムラント母関数である。

以上より、



とも書くことができる。

1.8 分布の他の導出方法

カノニカル分布の導出方法はいろいろある。ここでは、その他の導出方法をいくつかみていく。

カノニカル分布 (状態数の利用)

熱浴の状態密度を D_{bath} 、系の状態密度を D_{sys} 、全系の状態密度を D とする。このとき、着目系のエネルギーが $[E - \Delta E, E]$ である状態数は、

$$D_{\text{sys}}(E)\Delta E D_{\text{bath}}(E_{\text{tot}} - E)\Delta E_{\text{bath}} \quad (1.190)$$

である。ここで、 E_{tot} は、全エネルギーである。このとき、すべての状態数は、

$$\int dE D_{\text{sys}}(E) D_{\text{bath}}(E_{\text{tot}} - E) \Delta E_{\text{bath}} \quad (1.191)$$

である。このとき、エネルギーが E である状態の確率は、

$$p(E) = \frac{D_{\text{sys}}(E) D_{\text{bath}}(E_{\text{tot}} - E) \Delta E_{\text{bath}}}{\int dE D_{\text{sys}}(E) D_{\text{bath}}(E_{\text{tot}} - E) \Delta E_{\text{bath}}} \quad (1.192)$$

である。ここで、

$$D_{\text{bath}}(E_{\text{bath}}) \Delta E_{\text{bath}} = \exp\left(\frac{S_{\text{bath}}(E_{\text{bath}})}{k}\right) \quad (1.193)$$

である。両辺対数をとって微分することで、

$$\frac{\partial D_{\text{bath}}}{\partial E_{\text{bath}}} = \frac{1}{kT} D_{\text{bath}} \quad (1.194)$$

となる。また、熱浴の温度が変化しないこと、すなわち、比熱が無限大になることを仮定して、

$$\frac{\partial T}{\partial E_{\text{bath}}} = 0 \quad (1.195)$$

となる。したがって、 $D_{\text{bath}}(E_{\text{tot}} - E)$ をテイラー展開すると、

$$D_{\text{bath}}(E_{\text{tot}} - E) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(-\frac{1}{kT} \right)^n D_{\text{bath}}(E_{\text{tot}}) \quad (1.196)$$

$$= D_{\text{bath}}(E_{\text{tot}}) \exp(-\beta E) \quad (1.197)$$

となる。したがって、

$$p(E) = \frac{D_{\text{sys}}(E)e^{-\beta E}}{\int dE D_{\text{sys}}(E)e^{-\beta E}} \quad (1.198)$$

$$= \frac{D_{\text{sys}}(E)e^{-\beta E}}{Z} \quad (1.199)$$

となる。ただし、

$$Z = \int dE D_{\text{sys}}(E)e^{-\beta E} \quad (1.200)$$

である。これがカノニカル分布である。

シャノンエントロピーを、拘束条件のもと最大化する方法

エネルギーを一定に保った時の、シャノンエントロピー最大化問題を考える。シャノンエントロピーは確率分布関数の汎関数であるから、変分によって停留点を探す。

$$\tilde{S} = -k_B \sum_i p_i \log p_i - \lambda \left(\sum_i p_i - 1 \right) - \rho \left(\sum_i p_i E_i - U \right) \quad (1.201)$$

である。ここで、 λ と ρ は未定乗数である。微小な確率変分を考えると、

$$\delta \tilde{S} = -k_B \sum_i (p_i + \delta p_i) \log(p_i + \delta p_i) - \lambda \left(\sum_i (p_i + \delta p_i) - 1 \right) - \rho \left(\sum_i (p_i + \delta p_i) E_i - U \right) - \tilde{S} \quad (1.202)$$

$$= -k_B \sum_i \left(\delta p_i \log p_i + (p_i + \delta p_i) \log \left(1 + \frac{\delta p_i}{p_i} \right) \right) - \lambda \left(\sum_i \delta p_i \right) - \rho \left(\sum_i \delta p_i E_i \right) \quad (1.203)$$

となる。ここで、 $\log(1+x) = x + O(x^2)$ であることを用いて、

$$\delta \tilde{S} = -k_B \sum_i (\delta p_i \log p_i + \delta p_i) - \lambda \left(\sum_i \delta p_i \right) - \rho \left(\sum_i \delta p_i E_i \right) \quad (1.204)$$

$$= \sum_i \delta p_i (-k_B \log p_i - k_B - \lambda - \rho E_i) + O(\delta p_i^2) \quad (1.205)$$

となる。したがって、

$$-k_B \log p_i - k_B - \lambda - \rho E_i = 0 \quad (1.206)$$

である。これを变形して、

$$p_i = \exp\left(-1 - \frac{\lambda}{k_B} - \frac{\rho E_i}{k_B}\right) \quad (1.207)$$

ここで、

$$Z = \exp\left(1 + \frac{\lambda}{k_B}\right) \quad (1.208)$$

$$\beta = \frac{\rho}{k_B} \quad (1.209)$$

とおくと、

$$p_i = \frac{\exp(-\beta E_i)}{Z} \quad (1.210)$$

となる。

1.9 典型性に関する追記

特に、孤立量子系の純粋状態^{*9}については、典型性をさらに基礎づけられることが知られている。以下ではその議論をまとめる。

典型的な状態とは、「ある平衡状態に対応する量子状態のほとんどすべてが区別不可能な状態」のことであった。このとき、典型性の要請は以下である。

典型性の要請

ある平衡状態に対応する”許された状態”のほとんどすべては、区別不可能な状態である。平衡状態の性質は、この典型的な状態が共通に持つ性質のことである。

このとき、平衡状態のほうがそうでない状態よりも圧倒的に多いことを前提にしているが、これは極めて非自明な問題である。以下では、平衡状態が「典型的な状態」であることを示す。

1.9.1 準備

エネルギー密度 u および、小さいエネルギー幅 δu を考える。この幅に含まれる固有状態の添え字の集合を

$$\mathcal{J}_{V,u} = \left\{ j \left| u - \delta u < \frac{E_j}{V} < u \right. \right\} \quad (1.211)$$

^{*9} すなわち、系のエネルギー固有値だけで、混合状態を純粋状態まで分解できる系のこと。

とすると、この要素数は

$$D_{V,u} = \Omega_V(Vu) - \Omega_V(V(u - \delta u)) \quad (1.212)$$

とかける。また $\mathcal{H}_{V,u}$ を、 $\mathcal{J}_{V,u}$ に属する $|\psi_j\rangle \in \mathcal{H}_{V,\text{tot}}$ によって張られる $\mathcal{H}_{V,\text{tot}}$ の部分空間とする。

Def: ミクロカノニカル平均

任意の演算子のミクロカノニカル平均は、

$$\langle O \rangle_{V,u}^{\text{mc}} = \frac{1}{D_{V,u}} \sum_{j \in \mathcal{J}_{V,u}} \langle \psi_j | O | \psi_j \rangle \quad (1.213)$$

$$= \text{Tr}[\rho_{V,u}^{\text{mc}} O] \quad (1.214)$$

で定義される。ただし、 $\rho_{V,u}^{\text{mc}}$ は、

$$\rho_{V,u}^{\text{mc}} = \frac{1}{D_{V,u}} \sum_{j \in \mathcal{J}_{V,u}} |\psi_j\rangle \langle \psi_j| \quad (1.215)$$

である。

この量は後で大事になるため、大々的に定義しておいた。

また、射影演算子は、

$$\hat{P}[O \geq o] = \sum_{o_j \geq o} |\psi_j\rangle \langle \psi_j| \quad (1.216)$$

である。

1.9.2 熱力学境界

あるミクロ状態が、漸近極限からずれている部分のヒルベルト空間を考える。

Def: 非平衡射影演算子

ある物理量 M に対して、

$$m(u) = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \langle M \rangle_{V,u}^{\text{mc}} \quad (1.217)$$

を考える。これは、熱力学極限に対応する。このとき、

$$\hat{P}_{\text{neq}} = \hat{P} \left[\left| \frac{M_V}{V} - m(u) \right| \geq \epsilon \right] \quad (1.218)$$

を、非平衡射影演算子という。^a

^a この射影演算子は、 $|\psi\rangle \in \mathcal{H}_{V,\text{tot}}$ に作用する。

要するに、漸近極限をとったときの値と、確率的に得られる値とのずれが、 ϵ 以上であるような状態は、非平衡状態であるとして、射影する演算子である。

ここで、改めて熱平衡を微視的に定義する。熱力学において、平衡状態とは、観測精度の範囲でマクロ物理量が時間変化しない状態のことであった。これを微視的に定義すると以下のようになる。

Def: 熱平衡

正定数 a を任意に選び、固定する。このとき、純粋状態 $\varphi \in \mathcal{H}_{V,u}$ に対して、ある $V > 0$ が存在して、

$$\langle \varphi | \hat{P}_{\text{neq}} | \varphi \rangle \leq e^{-aV} \quad (1.219)$$

が成り立つとき、系は熱平衡にあるという。

要するに、ある体積 V よりも大きい範囲で、非平衡状態を引く確率が圧倒的に小さくなるとき、系は熱平衡にあるという。このとき、あくまでも純粋状態に対する議論であることに注意されたい。

ここで、典型性を論ずるうえで重要となる、熱力学境界について述べる。

Def: 熱力学境界

系がエネルギー状態 u に対して、熱力学境界を満たすとは、ある定数 γ および V_0 が存在して、

$$\left\langle \hat{P}_{\text{neq}} \right\rangle_{V,u}^{\text{mc}} \leq e^{-\gamma V} \quad (1.220)$$

が任意の $V > V_0$ に対して成り立つことである。

ここでは、上での平衡状態の定義とは異なり、ミクロカノニカル平均 (すなわち、混合状態の平均) を用いていることに注意されたい。

1.9.3 熱平衡の典型性

いよいよ典型性について述べる。まず、典型性とは何かを(ざっくりと)述べる。

Def: 典型的

ある性質が、測度を備えた集合 S に対して典型的であるとは、その性質が、 S に属するほとんどの要素に対して成り立つことである。

例えば、 $S = [0, 1]$ が標準ルベーグ測度を備えているとき、無理数であるという性質は典型的である。

さて、以上の準備の下、ミクロカノニカル混合した系について、以下の定理が成り立つ。

Thm: 熱平衡の典型性

$\gamma > \alpha$ で、系が熱力学境界を満たすことを仮定する。このとき、任意の $V \geq V_0$ を固定し、純粋状態 $|\varphi\rangle \in \mathcal{H}_{V,u}$ をランダムに選ぶとき、確率 $1 - e^{-(\gamma-\alpha)V}$ よりも高い確率で、

$$\langle \varphi | \hat{P}_{\text{neq}} | \varphi \rangle \leq e^{-\alpha V} \quad (1.221)$$

が成り立つ。

Prf

$$\text{Prob}(\langle \varphi | P_{\text{neq}} | \varphi \rangle \geq e^{-\alpha V}) = \overline{\langle \chi[\langle \varphi | P_{\text{neq}} | \varphi \rangle \geq e^{-\alpha V}] \rangle} \quad (1.222)$$

$$\leq e^{\alpha V} \overline{\langle \varphi | P_{\text{neq}} | \varphi \rangle} \quad (1.223)$$

$$= e^{\alpha V} \langle P_{\text{neq}} \rangle_{V,u}^{\text{mc}} \quad (1.224)$$

$$\leq e^{-(\gamma-\alpha)V}, \quad (1.225)$$

ここで、

$$\chi[A] = \begin{cases} 1 & A \text{ is true} \\ 0 & A \text{ is false} \end{cases} \quad (1.226)$$

である。

以上の定理から、系が熱力学境界を満たすならば、非常に高い確率で平衡状態が選ばれることがわかる。すなわち、平衡状態は典型的な状態である。

あとは、熱力学境界が成り立つことを示す必要があるが、これは様々な熱力学系について成り立つことが知られている。

1.9.4 等重率の原理の妥当性

平衡統計力学における等重率の原理の妥当性は、上の典型性の表式を見れば明らかである。要するに、典型的な状態はそうでない状態よりも圧倒的に多く (上の定理でいうところの、 $1 - e^{-(\gamma-\alpha)V}$ よりも高い確率)、さらにそれが平衡状態なのだから、等確率で状態を混合したとき、ほぼ確実に平衡状態が選ばれることがわかる。

1.10 密度行列を用いた定式化

密度行列を用いて各分布を表してみる。

1.10.1 密度行列

前景の状態が波動関数 $\Psi(x, q)$ で記述されるとき、その一部の座標 x で記述される部分系のみに注目する。物理量 A の期待値は、

$$\langle A \rangle = \iint dx dq \Psi^*(x, q) \hat{A} \Psi(x, q) \quad (1.227)$$

である。ここで、部分系の密度行列を、

$$\hat{\rho}(x', x) = \int dq \Psi^*(x', q) \Psi(x, q) \quad (1.228)$$

密度行列を用いて、物理量の期待値は、

$$\langle A \rangle = \int dx \hat{A}(x) \hat{\rho}(x', x)|_{x'=x} \quad (1.229)$$

1.11 密度演算子の時間発展

時刻 t における密度演算子を $\rho(t)$ とする。このとき、

$$\hat{\rho}(t) = \sum_i w_i(t) |\psi_i(t)\rangle \langle \psi_i(t)| \quad (1.230)$$

$$= \sum_i w_i(t) e^{-iHt} |\psi_i(0)\rangle \langle \psi_i(0)| e^{iHt} \quad (1.231)$$

$$= e^{-iHt} \hat{\rho}(0) e^{iHt} \quad (1.232)$$

となる。これを微分することにより、

$$\frac{d\hat{\rho}(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [H, \hat{\rho}(t)] \quad (1.233)$$

となる。これは、von Neumann 方程式と呼ばれる。

熱平衡状態において、系は時間変化しない。すなわち、平衡状態の密度演算子を ρ_{eq} とすると、

$$\frac{d\hat{\rho}_{\text{eq}}}{dt} = 0 \quad (1.234)$$

である。したがって、

$$[H, \rho_{\text{eq}}] = 0 \quad (1.235)$$

となり、 $\hat{\rho}_{\text{eq}}$ は H と可換である。このとき、波動関数をエネルギーの固有関数 $\hat{H}|j\rangle = E_j|j\rangle$ で表示すれば、 $\hat{\rho}_{\text{eq}}$ は対角的であればよい。すなわち、

$$\hat{\rho}_{\text{eq}} = \sum_j p_j |j\rangle \langle j| \quad (1.236)$$

であれば、よい。あとは、典型性の仮定を満たすように密度行列を構成すればよい。

1.11.1 ミクロカノニカル分布

対角的かつ典型性を満たす密度行列のうち最もシンプルなものはミクロカノニカル分布である。ミクロカノニカル分布の密度行列は、

$$\hat{\rho}_{\text{mc}} = \frac{1}{\Omega(U, \delta V)} \sum_{U - \delta V < E_i \leq U} |i\rangle \langle i| \quad (1.237)$$

である。行列を成分表示すると、対角成分の、エネルギーが U から $U + \delta U$ の間にある状態のみが $\frac{1}{\Omega(U, \delta V)}$ で、それ以外は 0 である行列である。

1.11.2 カノニカル分布

カノニカル分布の密度行列は、

$$\hat{\rho}_{\text{can}} = \frac{e^{-\beta \hat{H}}}{\text{Tr } e^{-\beta \hat{H}}} \quad (1.238)$$

である。とくに、この整合性は、ミクロカノニカル分布を用いて導出することで確かめられる。

1.11.3 グランドカノニカル分布

グランドカノニカル分布の密度行列は、

$$\hat{\rho}_{\text{gcan}} = \frac{e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})}}{\text{Tr } e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})}} \quad (1.239)$$

である。これも、カノニカル分布を用いて導出することで確かめられる。

1.12 エントロピー