§28.

(bath) 注目系以外の系

E, E': 物体, 環境体 のエネルギー
$d\Gamma, d\Gamma'$: dE に対する量子状態の数 $\left(d\Gamma = \frac{d\Gamma(E)}{dE} dE \right.$, $\Gamma(E)$: E以下の状態数)

ミクロカノニカル分布: $dw = \text{Const.}\,\delta(E + E' - \underbrace{E^{(0)}}_{\text{閉じた系のエネルギー}})\, d\Gamma d\Gamma'$

やりたいこと: 注目系が $E = E_n$ の Q. state. にある全系のカクリツ w_n をみつける.
(bathはマクロに記述できるとしてよい)

$d\Gamma = 1$. $E = E_n$ として $d\Gamma'$ で積分すればよい

$\therefore w_n = \text{const.} \int \delta(E_n + E' - E^{(0)})\, d\Gamma'$

$$d\Gamma' = \frac{d\Gamma'(E')}{dE'} dE'$$

$S = \ln \Delta\Gamma$ により $\overset{\text{bathの}}{\text{エントロピー}}$を導入して, $\frac{d\Gamma'}{dE'}(E') = \frac{e^{S'(E')}}{\Delta E'}$ とここでおきかえ.

よって,

$$w_n = \text{const.} \int \frac{e^{S'}}{\Delta E'} \delta(E' + E_n - E^{(0)})\, dE'$$

$$= \text{const.} \left(\frac{e^{S'(E')}}{\Delta E'} \right) \Bigg|_{E' = E^0 - E_n}.$$

注目系はbathより十分小さいから, $E_n \ll E^{(0)}$ として, $\Delta E'$ において $E' \simeq E^{(0)}$

また,

$$S'(E') = S'(E^{(0)} - E_n) \simeq S'(E^{(0)}) - E_n \frac{dS'}{dE}(E^{(0)}) = S'(E^{(0)}) - E_n \frac{1}{T}$$

と展開.

よって, $\boxed{w_n = A e^{-\frac{E_n}{T}}}$: カノニカル分布 (Gibbs分布)

(ii) 規格化定数Aを定める.

：確率の規格化により定める.

$\sum_n w_n = 1.$ $\quad \sum_n A e^{-\frac{E_n}{T}} = 1$ $\quad \therefore \boxed{\frac{1}{A} = \sum_n e^{-\frac{E_n}{T}}}$

(iii) カノニカル分布での物理量fの平均値

$$\bar{f} = \sum_n w_n f_{nn} = \frac{\sum_n f_{nn} e^{-\frac{E_n}{T}}}{\sum_n e^{-\frac{E_n}{T}}}$$

(iv) 古典統計における表式

$\rho(p,q) = A e^{-\frac{E(p,q)}{T}}$ $\quad$ ($E(p,q)$：エネルギー)

・規格化定数

$\int \rho \, dp dq = A \int e^{-\frac{E}{T}} dp dq = 1$ より定める.

(v) カノニカル分布の適用ハンイ

・部分系（もちろんok）

・閉じた物体：カノニカル分布ではEの平均が非ゼロ.

一方，閉じた物体はEのゆらぎゼロ

カノニカルでエネルギー値の平均的ゆらぎがマクロな物体では

ムシできるほど小さいからつかえる.

§29.

Maxwell分布

$E = K(p) + U(q)$ とかけるとき、Gibbs分布は
(古典的物体)

$$dw = Ae^{-\frac{K}{T}-\frac{U}{T}}\,dp\,dq. = A\,\underbrace{e^{-\frac{K(p)}{T}}dp}_{\frac{dw_p}{a}}\;\underbrace{e^{-\frac{U(q)}{T}}dq.}_{\frac{dw_q}{b}}$$

とかける. (a, b は規格化でさだめられる)

※ dw_p は q に無関係だから、どんな物体にも使える.

$$dw_p = a\,e^{-\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2mT}}\,dp_x\,dp_y\,dp_z$$

・a を定める. 積分して、

$$1 = a\left(\sqrt{2mT\pi}\right)^3 \quad \therefore\ a = \frac{1}{(2m\pi T)^{3/2}}$$

である.

$$\therefore\ dw_p = \frac{1}{(2m\pi T)^{3/2}}\exp\left(-\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2mT}\right)dp_x\,dp_y\,dp_z$$

$$\boxed{dw_v = \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{m}{2T}\left(v_x^2+v_y^2+v_z^2\right)\right)dv_x\,dv_y\,dv_z}$$

: Maxwell分布.

Rmk. 各速度が独立した分布である.

(0, 3)
(4, 6)

・K.E.の平均値 $\qquad \frac{1}{2a}\sqrt{\frac{\pi}{a}}$

(0, 4)
(4, 6)

$$\overline{v_x^2} = \sqrt{\frac{m}{2\pi T}}\int_{-\infty}^{\infty} v_x^2\,e^{-\frac{m}{2T}v_x^2}\,dv_x = \sqrt{\frac{m}{2\pi T}}\cdot\frac{2T}{2m}\sqrt{\frac{2\pi T}{m}} = \frac{T}{m}$$

より、$\overline{K} = \frac{1}{2m}\left(\overline{v_x^2}+\overline{v_y^2}+\overline{v_z^2}\right) = \frac{1}{2m}\,\frac{3T}{m} = \frac{3}{2}T$

したがって、物体中の全粒子の平均K.E.は $\frac{3}{2}NT$ である.

§30.

◎ 振動子のアクリッツ分布.

$E(p,q) = \frac{1}{2}\sum_\alpha (p_\alpha^2 + \omega_\alpha^2 q_\alpha^2)$ （q_α：基準座標，$p_\alpha = \dot{q}_\alpha$）

量子系では $E = \sum_\alpha \hbar\omega_\alpha (n_\alpha + \frac{1}{2})$

・古典系での扱い…

$dw_q = A e^{-\frac{\omega^2}{2T}q^2} dq$

$1 = A\sqrt{\frac{2\pi T}{\omega^2}}$ ∴ $A = \frac{\omega}{\sqrt{2\pi T}}$ より $dw_q = \frac{\omega}{\sqrt{2\pi T}} e^{-\frac{\omega^2}{2T}q^2} dq$

・量子系での扱い…

$\psi_n(q)$ ： $\varepsilon_n = \hbar\omega(n+\frac{1}{2})$ に対応する定常状態のw.f.

$w_n = a e^{-\frac{\varepsilon_n}{T}}$ とかけるから，

$dw_n = a\, dq \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon_n}{T}} \psi_n^2$

具体的な計算をする．$dw_q = \rho_q dq$ とおくと，

$\rho_q = a\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon_n}{T}} \psi_n^2$

∴ $\frac{d\rho_q}{dq} = 2a\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon_n}{T}} \psi_n \frac{d\psi_n}{dq}$

ここで，

$\frac{d\psi_n}{dq} = \frac{i}{\hbar}\hat{p}\psi_n = \frac{i}{\hbar}(p_{n-1,n}\psi_{n-1} + p_{n+1,n}\psi_{n+1})$

$= \frac{\omega}{\hbar}(q_{n-1,n}\psi_{n-1} - q_{n+1,n}\psi_{n+1})$

だから，

$\frac{d\rho_q}{dq} = \frac{2a\omega}{\hbar}\left(\sum_{n=1}^{\infty} q_{n-1,n}\psi_n\psi_{n-1} e^{-\frac{\varepsilon_n}{T}} - \sum_{n=0}^{\infty} q_{n+1}\psi_n\psi_{n+1} e^{-\frac{\varepsilon_n}{T}}\right)$

$\varepsilon_{n+1} = \varepsilon_n + \hbar\omega$, $q_{n+1,n} = q_{n,n+1}$, $q_{-1,0} = 0$ より, 第1項を$n \to n+1$として,

$$\frac{d\rho_q}{dq} = -\frac{2a\omega}{\hbar}\left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{T}}\right)\sum_{n=0}^{\infty} q_{n,n+1}\psi_n\psi_{n+1}e^{-\frac{\varepsilon_n}{T}} \quad -①$$

また,

$$q\rho_q = a\left(1 + e^{-\frac{\hbar\omega}{T}}\right)\sum_{n=0}^{\infty} q_{n,n+1}\psi_n\psi_{n+1}e^{-\frac{\varepsilon_n}{T}} \quad -②$$

となる

$$\left(\because\ \hat{q}\rho_q = \hat{q}\, a\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon_n}{T}}\psi_n^2 = a\left(\sum_{n=1}^{\infty} q_{n-1,n}\psi_n\psi_{n-1}e^{-\frac{\varepsilon_n}{T}} + \sum_{n=0}^{\infty} q_{n+1,n}\psi_n\psi_{n+1}e^{-\frac{\varepsilon_n}{T}}\right)\right.$$

$$\left. = a\left(1 + e^{-\frac{\hbar\omega}{T}}\right)\sum_{n=0}^{\infty} q_{n,n+1}\psi_n\psi_{n+1}e^{-\frac{\varepsilon_n}{T}}.\right)$$

$\frac{①}{②}$ より.

$$\frac{d\rho_q}{dq}\Big/ q\rho_q = \frac{-1}{a}\cdot\frac{2a\omega}{\hbar}\tanh\left(\frac{\hbar\omega}{2T}\right). \quad \therefore \frac{d\rho_q}{dq} = -\frac{2\omega}{\hbar}\tanh\left(\frac{\hbar\omega}{2T}\right)q\rho_q \quad -③$$

③を解くと, $\rho_q = \text{const.}\ \exp\left[\frac{-\omega}{\hbar}\tanh\left(\frac{\hbar\omega}{2T}\right)\cdot q^2\right]$.

したがって

$dw_q = \text{const.}\exp\left[-\frac{\omega}{\hbar}\tanh\left(\frac{\hbar\omega}{2T}\right)q^2\right]dq$ より. 両辺積分して

$$1 = \text{Const.}\sqrt{\frac{\hbar\pi}{\omega\tanh\left(\frac{\hbar\omega}{2T}\right)}} \quad \therefore \text{const.} = \sqrt{\frac{\omega}{\hbar\pi}\tanh\left(\frac{\hbar\omega}{2T}\right)}$$

よって, $\boxed{\rho_q = \sqrt{\frac{\omega}{\hbar\pi}\tanh\left(\frac{\hbar\omega}{2T}\right)}\exp\left[-\frac{\omega q^2}{\hbar}\tanh\left(\frac{\hbar\omega}{2T}\right)\right]}$

- 古典極限 $T \gg \hbar\omega$: $\tanh\left(\frac{\hbar\omega}{2T}\right) \simeq \frac{\hbar\omega}{2T}$ として.
  $\rho_q \simeq \sqrt{\frac{\omega}{\hbar\pi}\cdot\frac{\hbar\omega}{2T}}\exp\left[-\frac{\omega q^2}{\hbar}\cdot\frac{\hbar\omega}{2T}\right] = \frac{\omega}{\sqrt{2\pi T}}e^{-\frac{\omega^2q^2}{2T}}$ として, 一致.

- 低温極限 $T \ll \hbar\omega$: $\tanh\left(\frac{\hbar\omega}{2T}\right) \simeq 1$ として,
  $\rho_q \simeq \sqrt{\frac{\omega}{\hbar\pi}}\, e^{-\frac{\omega q^2}{\hbar}}$
  として, 振動子の G.S. の座標のアプリオリ分布へ移行
  ∵ $T \ll \hbar\omega$ では励起しない.

- 振動子の運動量分布.

: $q \to \frac{p}{\omega}$ でおきかえればよい.

$$dw_p = \sqrt{\frac{1}{\pi\hbar\omega}\tanh\left(\frac{\hbar\omega}{2T}\right)}\ \exp\left(-\frac{p^2}{\hbar\omega}\tanh\left(\frac{\hbar\omega}{2T}\right)\right)dp$$

$$\left(dq = \frac{1}{\omega}dp\right).$$

・古典極限では

$$dw_p \simeq \sqrt{\frac{\omega}{\pi\hbar\omega}\frac{\hbar\omega}{2T}}\ e^{-\frac{p^2}{\hbar\omega}\cdot\frac{\hbar\omega}{2T}}dp = \frac{1}{\sqrt{2\pi T}}e^{-\frac{p^2}{2T}}dp$$

として Maxwell 分布に一致.

$\boxed{\text{問1.}}$

§31.

● Gibbs分布におけるHelmholtz自由E.

$S = -\langle \ln w_n \rangle$　（$\langle \cdot \rangle$は平均値）

とかける。いま、Gibbs分布を用いると、$w_n = A e^{-\frac{\varepsilon_n}{T}}$より、

$$S = -\langle \ln A + \ln e^{-\frac{\varepsilon_n}{T}} \rangle = -\ln A + \frac{\bar{E}}{T} \quad (\langle \varepsilon_n \rangle = \bar{E}).$$

$$\therefore \ln A = \frac{\bar{E}}{T} - S = \frac{1}{T}(\bar{E} - ST)$$

$\bar{E}$は熱力学的エネルギーだから、$F := \bar{E} - ST$はHelmholtz自由Eである。

よって、$w_n = e^{\frac{F - \varepsilon_n}{T}}$とかける。

規格化条件は

$$\sum_n w_n = e^{\frac{F}{T}} \sum_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{T}} = 1 \quad \therefore F = -T \ln \sum_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{T}}$$

ここで、$Z := \sum_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{T}}$：分配関数であるから、$F = -T \ln Z$

また、$Z = \mathrm{Tr}\, e^{-\frac{\hat{H}}{T}}$とかける。

・古典的な場合：phase spaceの各々の量子状態に$\underbrace{(2\pi\hbar)^s}_{\text{体積}}$（$s$：自由度）が対応するから、

$$S = -\langle \ln [(2\pi\hbar)^s \rho] \rangle = -\int \rho_c \ln [(2\pi\hbar)^s \rho_c]\, dp\, dq.$$

とかける　よって、$\rho_c (2\pi\hbar)^s = \exp\left[\frac{F - E}{T}\right]$と考えればよい。

Rmk）古典的には$\Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) \xrightarrow{\text{(原子入れかえ)}} \Gamma(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, \mathbf{p}_2, \mathbf{p}_1)$は別の点だが、
物理的には同じ状況 ⇝ 1回ずつ数えなきゃいけない。
量子力学的には、原子の入れかえではまったく同じ状態になる
（エントロピーの相加性を保つため）。

物理的に異なる点のみを積分する。

$\therefore F = -T \ln \left(\int' \exp\left[-\frac{E}{T}(p, q) \right] d\Gamma \right)$

ただし $d\Gamma = \frac{1}{(2\pi\hbar)^s} dp\,dq$

・$\int'$ の実行の処方箋

ex) Nコの同一種原子体 : $\int' \cdots d\Gamma = \frac{1}{N!} \int \cdots d\Gamma$

ex) 〃 分子〃

→ 分子全体の重心座標 : 独立に積分
原子の分子内座標 : 存在しうるところで積分

→ 3の項を $N!$ でわる。

$\boxed{\text{問1}}$

P.E. が座標の n 次同次関数のときの F の形

$Z = \int' \exp\left[\frac{-K+U}{T} \right] d\Gamma$ $\qquad$ n 次同次関数 $U(\lambda q) = \lambda^n U(q)$

$q \to \lambda q$, $p \to \lambda^{\frac{n}{2}} p$ とする。 $\qquad \exp\left(\frac{-K-U}{T} \right)$

$\therefore \frac{-K-U}{T} \to -\frac{\lambda^n (K+U)}{T}$ より、$T \to \lambda^n T$ とすれば $\checkmark$ は不変

積分ハンイは1次元につき $\frac{1}{\lambda}$ になる $\leadsto V \to \lambda^3 V$ とすればよい。

F.Z. $Z \to \lambda^{3N(1+\frac{n}{2})} Z$ になる

$V \to \lambda^3 V$, $T \to \lambda^n T$ において。

これをみたす $Z(V, T)$ の形として、$Z = T^{3N(\frac{1}{2}+\frac{1}{n})} f(VT^{-\frac{3}{n}})$

(f は1変数関数)

よって、自由Eとして、

$F = -T \ln Z = -T \left\{ 3N\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{n}\right) \ln T + \ln f(VT^{-\frac{3}{n}}) \right\}$

$= -3\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{n}\right) NT \ln T + NT \varphi\left(\frac{VT^{-\frac{3}{n}}}{N} \right)$

$\left(N\varphi\left(\frac{VT^{-\frac{3}{n}}}{N} \right) := -\ln f(VT^{-\frac{3}{n}}) \right)$

問2 P.E.が $\mathfrak{g}$ の n 次同次関数のときのマクロ物体に対するヴィリアル定理

$$\frac{d}{dt}\left(\sum \mathbf{r}\cdot\mathbf{p}\right) = \sum \frac{\partial K}{\partial \mathbf{p}}\cdot\mathbf{p} + \sum \mathbf{r}\cdot\dot{\mathbf{p}} = 2K(p) + \sum \mathbf{r}\cdot\dot{\mathbf{p}}$$

$\left(\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \frac{\mathbf{p}}{m},\ K = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}\right.$ より，$\left.\frac{\partial K}{\partial \mathbf{p}} = \frac{\mathbf{p}}{m} = \dot{\mathbf{r}}\right)$

物体中の粒子は有界な速度で有限領域をうごくから，$\overline{\frac{d}{dt}\left(\sum \mathbf{r}\cdot\mathbf{p}\right)} = 0$.

$\left(\because\ \overline{f} = \lim_{\tau\to\infty}\frac{1}{\tau}\int_0^\tau \frac{dF}{dt}dt = \lim_{\tau\to\infty}\frac{1}{\tau}\left(F(\tau)-F(0)\right) = 0\right)$

よって，$2K + \langle \sum \mathbf{r}\cdot\dot{\mathbf{p}}\rangle = 0$

ここで，

$$\langle \sum \mathbf{r}\cdot\dot{\mathbf{p}}\rangle = -\langle \sum \mathbf{r}\cdot\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}}(\mathfrak{g})\rangle \underbrace{-P\oint \mathbf{r}\cdot d\mathbf{f}}_{\text{表面にかかる力}} = -nU - 3PV$$

$\left(\oint \mathbf{r}\cdot d\mathbf{f} = \int_V \mathrm{div}\,\mathbf{r}\, dV\right)$

よって，$2K - nU - 3PV = 0$

$E = K + U$ より，$2K - n(E-K) - 3PV = 0$

$$\therefore\ \boxed{(n+2)K = nE + 3PV}$$

§32. 熱力学的摂動論

⑪ 摂動

$E(p,q) = E_0(p,q) + V(p,q)$ ($V(p,q)$:小さい項)

とかけるとき、自由エネルギーは

$$e^{-\frac{F}{T}} = \int' \exp\left[-\frac{E_0(p,q)+V(p,q)}{T}\right] d\Gamma$$

$$\simeq \int' \exp\left[e^{-\frac{E_0}{T}}\left(1-\frac{V}{T}+\frac{V^2}{2T^2}\right) d\Gamma\right.$$

対数をとる。

$$F \doteqdot F_0 + \underbrace{\int'\left(V-\frac{V^2}{2T}\right)\exp\left[\frac{F_0-E_0}{T}\right] d\Gamma}$$

無摂動Gibbs分布での V の平均

$$+\frac{1}{2T}\left\{\int' V \exp\left[\frac{F_0-E_0}{T}\right] d\Gamma\right\}^2$$

$$= F_0 + \overline{V} - \frac{1}{2T}\overline{V^2} + \frac{1}{2T}(\overline{V})^2 = F_0 + \overline{V} - \frac{1}{2T}\langle(V-\overline{V})^2\rangle$$

($\because \langle(V-\overline{V})^2\rangle = \langle V^2 - 2V\overline{V} + \overline{V}^2\rangle = \overline{V^2} - \overline{V}^2$ を用いた)

∴ 自由Eの1次近似は平均値、2次は負でゆらぎになる。

⑫ 摂動がつかえる条件

$\overline{V} \propto N$, $\langle(V-\overline{V})^2\rangle \propto N$ であるから、$\frac{\overline{V}}{N} \ll T$ であればよい。

§34. 回転している物体に対するGibbs分布

・物体とともに回転する系

$$\rho = (2\pi\hbar)^{-s} \exp\left[\frac{F'-E'}{T}\right]$$ （F', E'：この系での自由E, E）

ここで、$E'(p,q) = E_0(p,q) - \vec{\Omega}\cdot M$ （$\vec{\Omega}$：角速度，M：角運動量）

より、

$$\boxed{\rho = (2\pi\hbar)^{-s} \exp\left[\frac{F'-E_0+\vec{\Omega}\cdot M}{T}\right]}$$

である。

；もっとかきかえよう

$$E' = \sum \frac{mv'^2}{2} - \frac{1}{2}\sum m(\vec{\Omega}\times r)^2 + U$$

$\sum \frac{mv'^2}{2} + U =: E_0(v', r)$ とおくと，$E' = E_0 - \frac{1}{2}\sum m(\vec{\Omega}\times r)^2$

だから，

$$\rho = (2\pi\hbar)^{-s} \exp\left\{\frac{1}{T}\left[F' - E_0 + \frac{1}{2}\sum m(\vec{\Omega}\times r)^2\right]\right\}$$

とかける。phase spaceの微小体積は $dx_1 dy_1 dz_1 \cdots dp_{1x}' dp_{1y}' dp_{1z}' \cdots$ であるが，$p' = mv' + m(\vec{\Omega}\times r)$ である。よって，$dp' = m\,dv'$
（rとpは独立にとっているから，$dr = 0$としてよい）。

よって，確率分布は

$$dw = C\exp\left[\frac{F'}{T} - \frac{1}{T}\left[E_0 - \sum\frac{m}{2}(\vec{\Omega}\times r)^2\right]\right] dx_1 dy_1 dz_1 \cdots dv_{1x}' dv_{1y}' \cdots$$

である。

§35. 粒子数がかわりうるGibbs分布

Def.

部分系：ある一定の体積 v' に含まれる系の部分

- N：v' 中に存在する粒子数.
- $w_{n,N}$：物体が N コの粒子を含み, E_n の状態にあるカクリツ.

$$w_{n,N} = \text{const.}\ \exp\left[S'(E^{(0)} - E_{nN}, N^{(0)} - N)\right].$$

(N：注目系の粒子数)

S' を E_{nN}, N のべキに展開.

$$S'(E^{(0)} - E_{nN}, N^{(0)} - N) \simeq S'(E^{(0)}, N^{(0)}) \underbrace{-\frac{E_{nN}}{T}}_{\frac{\partial S}{\partial E} dE} + \underbrace{\frac{\mu N}{T}}_{\frac{\partial S}{\partial N} dN}$$

$$\underbrace{\frac{\partial S}{\partial E}}_{=\frac{1}{T}} \ \underbrace{dE}_{=-E_{nN}} \qquad \underbrace{\frac{\partial S}{\partial N}}_{-\frac{\mu}{T}} \ (-N)$$

Rmk

平衡条件より. $T_s = T_b$, $\mu_s = \mu_b$ である
(system, bath).

よって, $w_{nN} = A e^{(\mu N - E_{nN})/T}$ とかける.

物体のエントロピーは

$$S = -\langle \ln w_{nN} \rangle = -\ln A - \frac{\mu \bar{N}}{T} + \frac{\bar{E}}{T}$$

より. $T \ln A = \bar{E} - TS - \mu \bar{N} =: \Omega$ (Ω：グランドポテンシャル)

とかける. したがって.

$$w_{nN} = \exp\left(\frac{\Omega + \mu N - E_{nN}}{T}\right)$$ ：グランドカノニカル分布.

⑪ 規格化条件

$$\sum_N \sum_n w_{nN} = e^{\frac{\Omega}{T}} \sum_N \left(e^{\frac{\mu N}{T}} \sum_n e^{-\frac{E_{nN}}{T}} \right) = 1.$$

よって. $\underset{(T,\mu,V)}{\Omega} = -T \ln \left[\sum_N \left(e^{\frac{\mu N}{T}} \sum_n e^{-\frac{E_{nN}}{T}} \right) \right]$

として, グランドポテンシャルが求められる.

⑪ 古典統計

$dw_N = \rho_N \, dp^{(N)} dq^{(N)}$ とまとめられる.

ただし $\rho_N = (2\pi\hbar)^{-s} \exp \left[\frac{\Omega + \mu N - E_N(p,q)}{T} \right]$. である.

また. $\Omega = -T \ln \left[\sum_N e^{\frac{\mu N}{T}} \int' e^{-E_N(p,q)/T} \, d\Gamma_N \right.$.

§36. Gibbs分布から熱力学関係式を求める

- Liouvilleの定理から、

$\ln w_n = \alpha + \beta E_n$ とかける.

すなわち $w_n = \exp(\alpha + \beta E_n) = \exp\left(\frac{F - E_n}{T}\right)$ であるから、

$\beta = -\frac{1}{T}$; $\alpha = \frac{F}{T}$

とすればGibbs分布と一致する.

また、βは与えられた閉じた系の部分系に対し等しい.

$T > 0$ より. $\beta < 0$ である.

別解): K.E.より. E_nは大きくなれるが、$\sum w_n = 1$ であるから

発散しないためには $\beta < 0$ であることが必要.

- 定量関係

$$\sum_n \overset{w_n}{\overset{\shortparallel}{\exp\left[\frac{F - E_n(\lambda_1, \lambda_2 \cdots)}{T}\right]}} = 1$$

を微分. ($\lambda_1, \lambda_2 \cdots$ は注目系が置かれている外部環境のパラメタ).

$$\sum_n w_n \left(\frac{dF}{T} - \frac{1}{T}\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} d\lambda - \frac{F - E_n}{T^2} dT\right) = 0$$ (かんたんのため λは1つとした)

$$\therefore dF \sum_n w_n = d\lambda \sum_n w_n \frac{\partial E_n}{\partial \lambda} + \frac{dT}{T}\left(F - \sum_n w_n E_n\right)$$

$\overline{\frac{\partial E_n}{\partial \lambda}} := \sum_n w_n \frac{\partial E_n}{\partial \lambda}$, $\bar{E} := \sum_n w_n E_n$ と置くと、

$$dF = \overline{\frac{\partial E_n}{\partial \lambda}} d\lambda + \frac{dT}{T}\underbrace{(F - \bar{E})}_{= -TS} = -S dT + \overline{\frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda}} d\lambda$$

である. これは自由Fの一般形. $\boxed{\left(dF = -S dT + \overline{\frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda}} d\lambda\right)}$

Rmk

Ωの表式も同様に求められる.