

# 統計力学Iおよび熱力学 補習ノート

2004年 4月 22日担当 吉森 明

**注意:** この補習は、主に統計力学IIを受講するために、統計力学Iと熱力学の内容を短期間でまとめたものです。とりあえず、統計力学IIの講義が分かるよう、その関連部分を中心に説明しています。したがって、いくつかの重要な概念を説明していません。また、式の導出などの詳細は省略していますので、後期に必ず統計力学Iを履修しもう1度、勉強して下さい。

## 目次

<b>1</b>	<b>統計力学の目的と確率分布</b>	<b>3</b>
1.1	統計力学の目的	3
1.2	確率分布	3
1.2.1	さいころ	3
1.2.2	確率変数が連続の値をとる場合	3
1.3	位相空間	4
1.4	なぜ確率分布を考えるのか?	5
<b>2</b>	<b>カノニカル分布と熱力学</b>	<b>6</b>
2.1	カノニカル分布	6
2.2	比熱と圧力の計算	8
2.2.1	熱力学量	8
2.2.2	比熱	8
2.2.3	圧力	9
2.3	分配関数とヘルムホルツの自由エネルギー	11
2.3.1	ギブスのパラドックス	12
2.4	エントロピーと増大則	13
<b>3</b>	<b>グランドカノニカル分布</b>	<b>15</b>
3.1	グランドカノニカル分布	15
3.2	化学ポテンシャル	17
3.2.1	性質	17
3.2.2	熱力学との対応	17

3.3	$J$ 関数	19
3.4	熱力学のまとめ	19
<b>4</b>	<b>フェルミ分布とボーズ分布</b>	<b>20</b>
4.1	量子状態	21
4.2	フェルミ粒子とボーズ粒子	22
4.3	状況設定と量子状態の数え方	22
4.4	大分配関数	22

# 1 統計力学の目的と確率分布

目標: 統計力学の目的を理解し、確率を復習して、なぜ物理で確率を考えなければならないかを理解する。

## 1.1 統計力学の目的

1. 微視的な相互作用から熱力学関数を計算  
圧力と比熱を温度と体積の関数として表す。
2. 平衡状態の確率分布を求める。

特に1については、**熱力学**が統計力学と別の体系なので、注意が必要。統計力学で計算したものがちゃんと対応しているか、確認しなければならない。

## 1.2 確率分布

### 1.2.1 さいころ

「1の目が出る確率は1/6。」これを一般化すると、「事象*i*が起こる確率は*P<sub>i</sub>*」。特に事象*i*に確率変数  $X_i$  が定義されている時

$$\text{平均} \quad \langle X \rangle = \sum_i X_i P_i \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \text{分散} \quad \Delta X &= X_i - \langle X \rangle \text{として、} \\ \langle (\Delta X)^2 \rangle &= \langle (X_i - \langle X \rangle)^2 \rangle = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2 \quad (2) \end{aligned}$$

### 1.2.2 確率変数が連続の値をとる場合

例: 針を紙の上に落とす。

紙の上に座標を書いてたて  $dy$  よこ  $dx$  の枠をつくる。  $dxdy$  が充分小さいければ、枠内に針が落ちる確率は、枠の面積  $dxdy$  に比例する。

比例係数を  $\rho(x, y)$  とする

つまり、枠に入る確率は、  $\rho(x, y)dxdy$  で表せる。この  $\rho(x, y)$  を確率分布という。

一般に2つ以上の確率変数  $\{X_\mu\} = \{X_1, X_2, \dots\}$  がある時、 $X_1$ が  $x_1 \sim x_1 + dx_1$  かつ  $X_2$ が  $x_2 \sim x_2 + dx_2 \dots$  となる確率が  $dx_1 dx_2 \dots$  に比例する時、

$$\text{確率} = \rho(x_1, x_2, \dots) dx_1 dx_2 \dots \quad (3)$$

と書いて

$\rho(x_1, x_2, \dots)$  を確率分布あるいは、分布関数という

規格化条件

$$\int \rho(\{x_\mu\}) dx_1 dx_2 \dots = 1 \quad (4)$$

平均:  $f(\{x_\mu\}) = f(\{x_1, x_2, \dots\})$  として、

$$\langle f(\{x_\mu\}) \rangle = \int f(\{x_\mu\}) \rho(\{x_\mu\}) dx_1 dx_2 \dots \quad (5)$$

**宿題1:** 針が  $L \times L$  の正方形の内にまったく同じ確率で落ちる時 ( $\rho(x, y) =$  定数)、原点からの距離  $r = \sqrt{x^2 + y^2}$  についての確率分布を求めよ。  
 $\rho(x, y) \propto \exp[-\alpha(x^2 + y^2)]$  の時はどうか。

☆ 統計力学の目的②について

例えば、1つの粒子の位置と速度の確率分布が求まる。

$$\rho = \rho(\mathbf{r}, \mathbf{v}) \quad (6)$$

### 1.3 位相空間

$N$ 個の粒子があつて3次元だと  $x, y, z$ 成分あり、

$$\begin{aligned} i \text{ 番目の粒子の位置} \quad \mathbf{r}_i &= (x_i, y_i, z_i) \quad i=1, \dots, N \\ i \text{ 番目の粒子の運動量} \quad \mathbf{p}_i &= (p_i^x, p_i^y, p_i^z) \quad i=1, \dots, N \end{aligned}$$

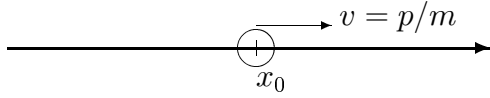
全部で  $6N$ 個の変数。古典力学では、この  $6N$ 個の変数を指定すれば、力学が完全に決まる。

☆  $6N$ 個の数の組を  $\{q_i, p_i\} = \{q_1, \dots, q_{3N}, p_1, \dots, p_{3N}\} = \{x_1, y_1, \dots, z_N, \dots\}$   
 $6N$ 次元の空間(位相空間)を考える。

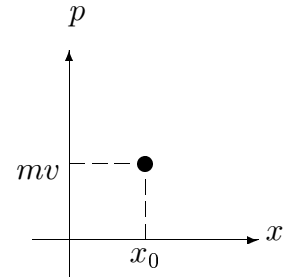
$$\{q_i, p_i\} \longleftrightarrow \text{位相空間内の1点}$$

1粒子1次元の場合は、 $x$  と  $p$  の2次元平面になる。

例: 1個の粒子が1次元上で運動



位相空間では、



エネルギーは、位相空間上の関数で書ける。

例: 単振動

$$H(x, p) = \frac{p^2}{2m} + \frac{kx^2}{2} \quad (7)$$

エネルギーを位相空間上の関数で表した時、その関数のことをハミルトニアンといい、 $H = H(\{q_i, p_i\})$  と書く。

## 1.4 なぜ確率分布を考えるのか?

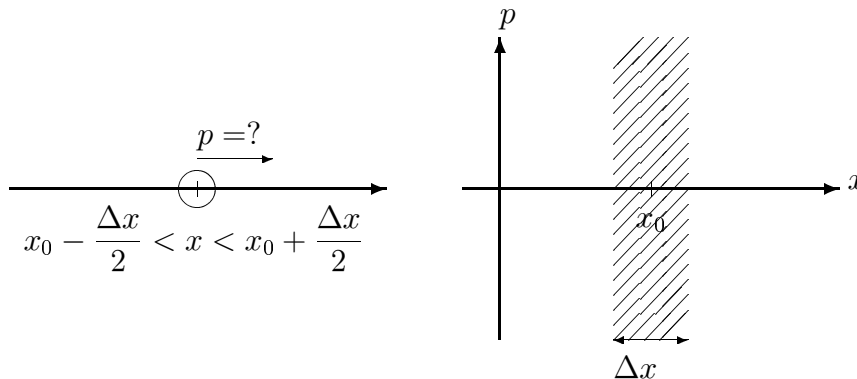
確率分布: 情報をすべて知ることが出来ない時の便法

$6N$ 個の変数をすべて指定するのは無理。ということは、ある系の微視的な状態を知るのは不可能。

微視的な状態がわからないと何も出来ないか? 1点は指定できないけれど、不完全な情報がある時、確率分布  $\rho = \rho(\{q_i, p_i\})$  が使える。

例: 1個の粒子が1次元上で運動

位置だけはかる。運動量は分からない。位置についても精度が悪く、 $\Delta x$ の幅。



完全な情報 = 位相空間の1点が決まる



情報が不足 ← 確率分布

したがって、何がわかっていて何がわかっていないかが重要。

## 2 カノニカル分布と熱力学

目標: カノニカル分布の公式を覚え、熱力学の基礎について理解する。具体的には

- カノニカル分布とは何か、その公式を覚える。導出はしない。
- カノニカル分布から比熱や圧力を計算する。
- 分布関数とヘルムホルツの自由エネルギー、および最小仕事の原理。
- 熱力学と対応させるには分布関数を  $N!$  ( $N$ は粒子数) で割らないといけない。
- エントロピーの定義とエントロピーの増大則

### 2.1 カノニカル分布

温度  $T$  の熱浴と接している系を考える。この状況下で分かっていること

- 熱平衡状態である。熱力学変数(エネルギー、温度、体積、圧力等)が時間変化しない状態。位相空間の点は動く。
- 各粒子は熱浴か系(部分系)かのどちらか所属が決まっている。

$$\begin{array}{ll} \text{部分系} & \{q_l, p_l\} \quad i = 1, \dots, 3n \\ \text{熱浴} & \{q_l, p_l\} \quad i = 3n + 1, \dots, 3N \end{array}$$

- 全系のハミルトニアン

$$H_T(\{q_l, p_l\}) = \underbrace{H(\{q_l, p_l\})}_{\text{系}} + \underbrace{H_B(\{q_l, p_l\})}_{\text{熱浴}} + \underbrace{V(\{q_l, p_l\})}_{\text{相互作用}} \quad (8)$$

$$l = 1, \dots, 3n \quad l = 3n + 1, \dots, 3N \quad l = 1, \dots, 3N$$

ただし、 $V(\{q_l, p_l\}) \sim 0$

- 全系のエネルギーの値:  $H_T(\{q_l, p_l\}) = E_T$

$$\text{系のエネルギー } H \ll \text{全系のエネルギー } E_T \quad (9)$$

### 求めること

系(部分系)が  $\{q_l, p_l\}, l = 1, \dots, 3n$  である確率分布  $\rho_c(\{q_l, p_l\})$  を求める。

答え(導出略)

カノニカル分布の分布関数は、

$$\rho_c(\{q_l, p_l\}) = \frac{1}{Z} e^{-\beta H(\{q_l, p_l\})} \quad (10)$$

ここで、 $Z$ は、規格化条件(4)式を満たすように決める。

$$Z = \int e^{-\beta H(\{q_l, p_l\})} dq_1 dq_2 \cdots dp_1 \cdots \quad (11)$$

また、

$$\beta \equiv \frac{1}{k_B T} \quad (12)$$

$k_B$ は、気体定数  $R$ をアボガドロ数でわったもので、**ボルツマン定数**と呼ばれる。

## 2.2 比熱と圧力の計算

### 2.2.1 熱力学量

熱力学量は、確率分布の平均として考える。

位相空間上の関数として定義されている場合、 $X = X(\{q_i, p_i\})$

$$\langle X \rangle = \int X(\{q_i, p_i\}) \rho(\{q_i, p_i\}) dq_1 dq_2 \cdots dp_1 \cdots \quad (13)$$

☆  $X$  と  $\langle X \rangle$  は、違う？

$X$  がもし各粒子の和で表わされている場合、数学的に

$$\frac{X - \langle X \rangle}{\langle X \rangle} \sim N^{-1/2} \quad (14)$$

となることが示されている。

### 2.2.2 比熱

熱力学には内部エネルギー  $U$  という熱力学量がある。 $U$  を体積一定にして温度で微分すると比熱になるが、ここではそれを直感的に説明しよう。

比熱: 1度温度を上げるのにどれくらい熱が必要かを表わす。

そこから熱を与え時、 $U$  の増え分=熱量に等しいと考えられる。だから、1度温度があがったときに  $U$  がどれくらい増えたかを調べればそれが比熱となる。

体積一定の比熱を定積比熱といい、 $C_V$  とかくと、以上のことから、

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (15)$$

ここで、 $(\cdots)_V$  は体積を一定にして微分することを表わす。つまり、比熱を計算するためには、 $U$  を温度  $T$  の関数として、求めれば良い。

内部エネルギー  $U$  は、名前からも分かるように力学的なエネルギー  $H$  を平均して得られる。

$$U = \langle H \rangle \quad (16)$$

この関係式は決して自明(当たり前)ではない。

$U$  → 熱力学の概念

$H$  → 力学で定義



つまり、(16)式は違う理論体系のものを結び付けている。こういう場合には必ず、 $H$ の平均が熱力学の $U$ の定義を満たしているかどうかを確かめる必要がある。ここではこれ以上説明しないが、 $\langle H \rangle$ が熱力学の内部エネルギーのすべての性質を満たしていることを力学的に証明できる。

(16)式からカノニカル分布を使って、内部エネルギーを計算しよう。

$$U = \frac{1}{Z} \int H(\{q_i, p_i\}) e^{-\beta H(\{q_i, p_i\})} dq_1 dq_2 \cdots dp_1 \cdots \quad (17)$$

$$= \frac{1}{Z} \int -\frac{\partial}{\partial \beta} e^{-\beta H(\{q_i, p_i\})} dq_1 dq_2 \cdots dp_1 \cdots \quad (18)$$

$$= -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \int e^{-\beta H(\{q_i, p_i\})} dq_1 dq_2 \cdots dp_1 \cdots \quad (19)$$

$$= -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} Z \quad (20)$$

$$= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \quad (21)$$

つまり、 $Z$ を $\beta$ の関数で計算できれば、 $U$ も計算できる事が分かる。

$$\boxed{U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z} \quad (22)$$

**宿題2:** 単原子分子の理想気体の $Z$ をもとめ、それから $U$ を計算し、比熱を出しなさい。ただし、ハミルトニアンは、

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m} \quad (23)$$

### 2.2.3 圧力

圧力は単位面積当たりの壁を押す力と考えるが、これをカノニカル分布で計算するためには、位相空間の言葉で表さなければならない。壁と1つの粒子との相互作用を $\phi = \phi(x - L)$ とする。ここで、 $x$ は粒子の $x$ 座標の値、 $L$ は壁の $x$ 座標の値を表す。粒子にかかる力は、

$$-\frac{\partial \phi(x - L)}{\partial x} = \frac{\partial \phi(x - L)}{\partial L} \quad (24)$$

壁を押す力は

$$-\frac{\partial \phi(x - L)}{\partial L} \quad (25)$$

各粒子について足し合せると、壁にかかる力  $F$  は、

$$F = \sum_{i=1}^N -\frac{\partial \phi(x_i - L)}{\partial L} \quad (26)$$

これで、位相空間の関数として表せた。

次は、(13)式を使って、熱力学と対応させる。つまり、

$$\boxed{F \text{ を平均 } \langle F \rangle} \longleftrightarrow \boxed{\text{熱力学変数}} \quad (27)$$

平均をカノニカル分布でとると、

$$\langle F \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N -\frac{\partial \phi(x_i - L)}{\partial L} \right\rangle \quad (28)$$

$$= \frac{1}{Z} \int \sum_{i=1}^N -\frac{\partial \phi(x_i - L)}{\partial L} e^{-\beta H(\{q_i, p_i\})} dq_1 dq_2 \cdots dp_1 \cdots \quad (29)$$

$H(\{q_i, p_i\}) = H_0 + \sum_i^N \phi(x_i - L)$  と書けるから、

$$\langle F \rangle = -\frac{1}{Z} \int \frac{\partial H(\{q_i, p_i\})}{\partial L} e^{-\beta H(\{q_i, p_i\})} dq_1 dq_2 \cdots dp_1 \cdots \quad (30)$$

$$= -\frac{1}{Z} \int -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial L} e^{-\beta H(\{q_i, p_i\})} dq_1 dq_2 \cdots dp_1 \cdots \quad (31)$$

$$= \frac{1}{Z} \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial L} \int e^{-\beta H(\{q_i, p_i\})} dq_1 dq_2 \cdots dp_1 \cdots \quad (32)$$

$$= \frac{1}{\beta Z} \frac{\partial}{\partial L} Z \quad (33)$$

$$= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial L} \ln Z \quad (34)$$

もし、 $Z$  が  $V = SL$  ( $S$  は壁の面積) だけの関数ならば

$$\frac{\partial}{\partial L} \ln Z = \frac{dV}{dL} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z \quad (35)$$

$$= S \frac{\partial}{\partial V} \ln Z \quad (36)$$

したがって、

$$\langle F \rangle = S \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z \quad (37)$$

(27) 式の対応を考えると、 $P = \langle F \rangle / S$  だから、

$$\boxed{P = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z} \quad (38)$$

**宿題3:** 単原子分子の理想気体の圧力を求めなさい。ただし、ハミルトニアンは、(23)式で与えられる。

## 2.3 分配関数とヘルムホルツの自由エネルギー

2.2をまとめると、

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \quad (39)$$

$$P = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z \quad (40)$$

これらの式では、

$$Z = \int e^{-\beta H(\{q_i, p_i\})} dq_1 dq_2 \cdots dp_1 \cdots \quad (41)$$

と

$$\ln Z \quad (42)$$

が特別な役割を果たしている。それらは特別な名前がついていて、

**Z: 分配関数**

**$A = -k_B T \ln Z$ : ヘルムホルツの自由エネルギー**

ヘルムホルツの自由エネルギーを使って、(39)式と(40)式を書きかえると、

$$U = \left( \frac{\partial \beta A}{\partial \beta} \right)_V \quad (43)$$

$$P = - \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_T \quad (44)$$

ここでは、カノニカル分布→分配関数→ヘルムホルツの自由エネルギーという流れで、 $A$ を定義したが、もしカノニカル分布を使わなければどうなるだろう。特に(43)式と(44)式が同時に成り立つような関数 $A$ が存在することは当たり前では無い。(43)式だけとか、(44)式だけのどちらか一方だけならば、積分すればかならず $A$ は得られるが、両方満たしているかどうかはわからない。

熱力学では、まったく違う原理から、(43)式と(44)式が同時に成り立つような関数 $A$ の存在を証明する。つまり、ここでも(16)式の場合と同じ事情があることがわかる。

$$\begin{aligned}
A &\longrightarrow \text{熱力学の概念} \\
-k_B T \ln Z &\longrightarrow \text{統計力学の量}
\end{aligned}$$

この2つの量が等しいことは別に証明しないといけない。ただし、今の場合は、(43)式と(44)式が同時に成り立つような関数が、定数を足す任意性を除いて一意的に決まるので、2つの量が等しいことは直ぐに分かる。しかし、以下に説明するようにヘルムホルツの自由エネルギーは、熱力学で重要な性質があるので、それは統計力学でも満たしていることは望ましい。

☆ 熱力学での  $F$  の重要な性質

**定理:** 等温過程(決まった温度の熱浴を1つだけ使う過程)においては、ある状態Aから別の状態Bにするのに必要な仕事に下限(最小)がある。

この仕事を**最小仕事**とよび、ヘルムホルツの自由エネルギーの差で書ける。

\* 状態Aから状態Bに持って行き方はいろいろあって、熱の交換もあるので、必要な仕事もいろいろな値をとる。

$F = -k_B T \ln Z$ がこの性質を持っていることは、力学的にも証明されている。

### 2.3.1 ギブスのパラドックス

(23)式で表される理想気体は、 $Z = (2\pi m k_B T)^{3N/2} V^N$ だから、

$$A = -\frac{3N}{2} k_B T \ln(2\pi m k_B T) - N k_B T \ln V \quad (45)$$

熱力学の重要な概念として示量性というものがある。

ある物理量  $A$  が示量変数であるとは:  
体積  $V$  を  $\alpha$  倍  $\alpha V$ 、粒子数  $N$  も  $\alpha$  倍  $\alpha N$  にした時、 $A$  も  $\alpha A$  になること。

ヘルムホルツの自由エネルギー  $A$  は、示量変数だが、(45)式はそれを満たしていない。そこで、 $Z$  が  $V^N$  に比例する時、

$$A \longrightarrow A' \equiv A + N k_B T \ln N \quad (46)$$

として、 $A'$ をヘルムホルツの自由エネルギーと呼んでも、今までの議論に問題を起こさない。

$$Z \longrightarrow Z' \equiv \frac{Z}{N^N} \quad (47)$$

とする。ただし、 $N! \xrightarrow{N \rightarrow \infty} N^N$ を使って、

$$Z = \int \frac{e^{-\beta H(\{q_i, p_i\})}}{N!} dq_1 dq_2 \cdots dp_1 \cdots \quad (48)$$

とする方が量子力学とのつながりが良い。さらに、通常、プランク定数  $h$  を使って

$$Z = \int \frac{e^{-\beta H(\{q_i, p_i\})}}{h^{3N} N!} dq_1 dq_2 \cdots dp_1 \cdots \quad (49)$$

と書くことも多い。

## 2.4 エントロピーと増大則

$A$ を温度で微分する。

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = \frac{d\beta}{dT} \left(\frac{\partial \beta A}{\partial \beta}\right)_V \quad (50)$$

$$= -\frac{1}{k_B T^2} \left(-\frac{\beta A}{\beta^2} + \frac{U}{\beta}\right) \quad (51)$$

$$= \frac{A}{T} - \frac{U}{T} \quad (52)$$

次の量を定義する。

$$S \equiv \frac{U}{T} - \frac{A}{T} \quad \text{エントロピー：熱力学の根幹} \quad (53)$$

ここでも、熱力学と統計力学の対応が問題になる。

**熱力学** 閉じた(熱浴に接していない)系に仕事をする。例えば、体積  $V$  が  $V'$ 、温度  $T$  が  $T'$  に変わったとすると、当然エントロピーも  $S = S(T, V)$  から  $S(T', V')$  に値を変える。この時、かならず

$$S(T', V') \geq S(T, V) \quad (54)$$

が熱力学の範囲で示せる。これを**エントロピーの増大則**という。

**統計力学** エントロピーの増大則は、カノニカル分布の時、力学的に証明できる。ただし、カノニカル分布は熱浴に接している場合の分布であるのに、エントロピーの増大則は閉じた系で定式化されていることに注意。

$S$ を $U$ で微分

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial U} \frac{U-A}{T}\right)_V \quad (55)$$

$$= \frac{1}{T} - \frac{\partial T}{\partial U} \left\{ -\frac{1}{T} \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V - \frac{U-A}{T^2} \right\} \quad (56)$$

$$= \frac{1}{T} \quad (57)$$

微分のまとめ

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P \quad (58)$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S \quad (59)$$

この関係式を記号的に

$$dF = -SdT - PdV \quad (60)$$

と書く。また、 $TS = U - F$ だから、

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P \quad (61)$$

さらに、

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad (62)$$

この2つは、

$$dU = TdS - PdV \quad (63)$$

と書ける。

**宿題4:** (61)式を導きなさい。

### 3 グランドカノニカル分布

目標: グランドカノニカル分布と大分配関数を理解して、次のフェルミ分布とボーズ分布につなげる。具体的には、

- グランドカノニカル分布の式
- 粒子数の平均の式
- 化学ポテンシャル
- 大分配関数と  $J$  関数 (グランドポテンシャル)
- カノニカル分布との関係
- $dF = -SdT - PdV + \mu dN$  と  $dJ = -SdT - PdV + Nd\mu$

#### 3.1 グランドカノニカル分布

温度  $T$  の熱浴と接し、さらに、**粒子だめ**と粒子の交換をしている系を考える。この状況下で分からないこと (カノニカル分布に比べて)

- それぞれの粒子が粒子だめにいるか、系 (部分系) にいるかわからない。
- 系 (部分系) にある粒子数  $n$

## 分かっていること

- 熱平衡状態である。
- 全系のハミルトニアン

$$H_T(\{q_l, p_l\}) = \underbrace{H(\{q_l, p_l\})}_{\text{系}} + \underbrace{H_B(\{q_l, p_l\})}_{\text{熱浴 + 粒子だめ}} + \underbrace{V(\{q_l, p_l\})}_{\text{相互作用}} \quad (64)$$

ただし、 $V(\{q_l, p_l\}) \sim 0$  と、 $H(\{q_l, p_l\})$  の具体的な形。

- 全系のエネルギーの値:  $H_T(\{q_l, p_l\}) = E_T \gg$  系のエネルギー  $H$
- 全系の粒子数:  $N \gg$  部分系の粒子数  $n$
- 温度  $T$  と化学ポテンシャル  $\mu$

## 求めること

系(部分系)に粒子が  $n$  個はいついて、かつ、**適当に番号がついてい**て  $\{q_l, p_l\}, l = 1, \dots, 3n$  である確率分布  $\rho_g(\{q_l, p_l\}, n)$  を求める。

答え(導出略)

グランドカノニカル分布の分布関数は、

$$\rho_g(\{q_l, p_l\}) = \frac{1}{\Xi} \frac{e^{-\beta H(\{q_l, p_l\}) + \beta \mu n}}{n! h^{3n}} \quad (65)$$

ここで、

$$\Xi = \sum_{n=0}^N \frac{1}{n! h^{3n}} \int e^{-\beta H(\{q_l, p_l\}) + \beta \mu n} dq_1 dq_2 \cdots dp_1 \cdots \quad (66)$$

ただし、通常は  $N \rightarrow \infty$  として、

$$\Xi = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n! h^{3n}} \int e^{-\beta H(\{q_l, p_l\}) + \beta \mu n} dq_1 dq_2 \cdots dp_1 \cdots \quad (67)$$

分配関数  $Z_n$  を使うと、

$$\Xi = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n! h^{3n}} Z_n e^{\beta \mu n} \quad (68)$$

ここで、

$$Z_n = \frac{1}{n! h^{3n}} \int e^{-\beta H(\{q_l, p_l\})} dq_1 dq_2 \cdots dp_1 \cdots \quad (69)$$



$1/n!$ は、カノニカル分布と違って、熱力学と関係なく必要。  
部分系に  $n$  個はいる確率  $P_n$ は、

$$P_n = \int \rho_g(\{q_l, p_l\}) d\Gamma \quad (70)$$

$$= \frac{Z_n}{\Xi} e^{\beta\mu n} \quad (71)$$

$n$  の平均は、

$$\langle n \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} n P_n \quad (72)$$

$$= -\frac{\partial J}{\partial \mu} \quad (73)$$

ここで、 $J = -k_B T \ln \Xi$ とした。(14)式の議論を使うと、 $\langle n \rangle$ を  $n$ と見なせる。

宿題5: (73)式を導きなさい。

## 3.2 化学ポテンシャル

### 3.2.1 性質

$\beta\mu$ は温度と同じ役割を果たす。

$$-\beta H \longleftrightarrow \beta\mu n \quad (74)$$

熱力学では、粒子数の違う2つの系をくっつけて粒子の行き来ができるようにすると、温度と化学ポテンシャルが等しくなるまで粒子数の行き来がある。

$\mu$ は熱力学の化学ポテンシャルと同じか。

### 3.2.2 熱力学との対応

統計力学に出てくる量と熱力学の量を対応させるには、2つ方法があった。

1. 熱力学量が確率変数(位相空間の関数)であらわされるとき。  
(14)式を使って、平均値と対応させる。

例: 内部エネルギー $U^1$ 、圧力 $P$ 等。

2. 熱力学量が確率変数であらわされないとき。

熱力学の定義または性質を持つ、統計力学の量を探す。

例: ヘルムホルツの自由エネルギー $F$ 、エントロピー $S$ 等。

グランドカノニカル分布では、確率変数として、位相空間の座標の他に、粒子数がある。したがって、粒子数そのものは、1に分類されて、熱力学での粒子数(部分系)を $N$ とすると、

$$N = \langle n \rangle \quad (75)$$

化学ポテンシャルは、位相空間などの確率変数で表せられないので、2に分類される。熱力学における化学ポテンシャルの定義は、

$$\mu_{\text{熱}} \equiv \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{VT} \quad (76)$$

そこで、 $\mu$ を熱力学の意味で化学ポテンシャルというためには、 $\mu = \mu_{\text{熱}}$ を証明しなければならない。

$J$ を微分すると、

$$- \left( \frac{\partial J}{\partial V} \right)_{\mu T} = P = \left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle \quad (77)$$

宿題6: (77)式を導きなさい。

ルジャンドル変換というものがあり、(75)式の $N$ が $\mu$ について連続の時、

$$A_G(N) \equiv J(\mu) + \mu N(\mu) \quad (78)$$

$J(\mu)$ も $N(\mu)$ も $\mu$ の関数だが、(75)式を通して、 $\mu = \mu(N)$ と考えられるので、 $A_G(N)$ は $N$ の関数と見なせる。

$$\left( \frac{\partial A_G}{\partial N} \right)_{TV} = \mu \quad (79)$$

$$\left( \frac{\partial A_G}{\partial V} \right)_{TV} = -P \quad (80)$$

<sup>1</sup>内部エネルギーが本当に位相空間の関数 $H$ で表わされるのかどうかは、当たり前でないと説明した。この場合は2と同様、熱力学の定義に $\langle H \rangle$ に当てはまるかどうか確かめる必要がある。

**宿題7:** (79)式と(80)式を導きなさい。

数学的に  $N \rightarrow \infty$  で  $A_G \rightarrow A$  を示すことが出来る。ただし、 $A = -k_B T \ln Z$  で、

$$Z = \int \frac{e^{-\beta H(\{q_i, p_i\})}}{h^{3N} N!} dq_1 dq_2 \cdots dp_1 \cdots \quad (81)$$

この場合も  $N!$  は、必ず必要。つまり、 $N \rightarrow \infty$  で、

$$\mu_{\text{熱}} = \mu \quad (82)$$

### 3.3 $J$ 関数

定義から

$J$ は、 $T, V, \mu$ の関数  $\longleftrightarrow$   $A$ は、 $T, V, N$ の関数

もし、 $J$ が示量変数ならば、

$$J(T, \alpha V, \mu) = \alpha J(T, V, \mu) \quad (83)$$

ただし、 $J$ が示量変数というのは、熱力学では仮定されることだが、統計力学では仮定されない。実際、成り立たないこともある。(83)式の両辺を $\alpha$ で微分すると、

$$V \frac{\partial J(T, \alpha V, \mu)}{\partial V} = J(T, V, \mu) \quad (84)$$

$\alpha = 1$ にすると、(77)式から

$$J(T, V, \mu) = -PV \quad (85)$$

これは、 $J$ が示量変数という仮定だけから導いた。

### 3.4 熱力学のまとめ

(73)式、(75)式、(77)式をまとめると、

$$\left( \frac{\partial J}{\partial \mu} \right)_{VT} = -N \quad (86)$$

$$\left( \frac{\partial J}{\partial V} \right)_{\mu T} = -P \quad (87)$$

また、(78)式から  $J = A - \mu N$  だから、

$$\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_{V\mu} = -S \quad (88)$$

この3つをあわせて

$$\boxed{dJ = -SdT - PdV - Nd\mu} \quad (89)$$

$A$ については、

$$\left(\frac{\partial A}{\partial N}\right)_{VT} = \mu \quad (90)$$

だから、

$$dA = -SdT - PdV + \mu dN \quad (91)$$

\* さらにギブスの自由エネルギーという熱力学量もある。ここでは、熱力学の定義と性質だけ示しておく。

$$G \equiv A + VT \quad (92)$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN \quad (93)$$

## 4 フェルミ分布とボーズ分布

**目標:** カノニカル分布やグランドカノニカル分布を量子力学に拡張する。  
特に次の式の意味を理解する

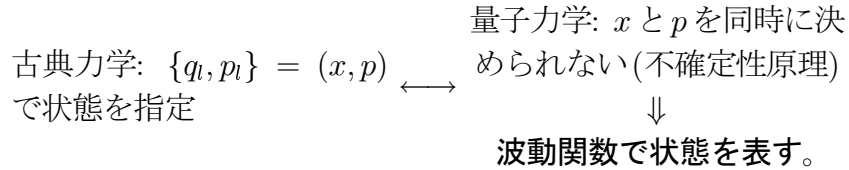
$$\frac{1}{\exp[\beta\{\epsilon_k - \mu\}] \pm 1} \quad (94)$$

具体的には、

- 古典力学と量子力学では知りたいことが違う。
- 量子力学のカノニカル分布の式
- 量子力学では粒子の入れ替えに対して特別な状態しか存在しない。
- フェルミ粒子は、同じ量子状態に2つ以上は入れない。ボーズ粒子はそういう制限はないが古典的な粒子とは違う。
- 相互作用しない同種量子ではグランドカノニカル分布が便利。

## 4.1 量子状態

簡単のために1次元1粒子を考える。



量子力学において、波動関数で表される状態を**量子状態**という。

この量子状態は、波動関数としてエネルギーの固有関数で表されることが知られている。エネルギーの固有関数とは、 $H$ を演算子として、

$$H\phi_k(x) \equiv \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{d}{dx} \right)^2 + V(x) \right] \phi_k(x) = E_k \phi_k(x) \quad (95)$$

の微分方程式を満たす $\phi_k(x)$ のことを指す。ここで $k$ は、**量子数**といわれるもので、

束縛系	離散的: $k = n = 1, 2, 3, \dots$
非束縛系	連続

量子力学におけるカノニカル分布とグランドカノニカル分布は、分かっていることは、ほとんど古典力学と同じだが、求めることが違う。

**カノニカル分布の求めること** 系(部分系)が $\phi_k(x)$ で表される確率 $\rho_c(k)$ 。

**グランドカノニカル分布の求めること** 系(部分系)に粒子が $n$ 個はいついて、 $\phi_k$ で表される確率 $\rho_g(n, k)$ 。

答えは、 $k$ が離散的な時、

$$\rho_c(k) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_k} \quad (96)$$

$$\rho_g(n, k) = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta E_k + \mu n} \quad (97)$$

$$Z = \sum_k \sigma_k e^{-\beta E_k} \quad (98)$$

$$\Xi = \sum_{n, k} \sigma_k e^{-\beta E_k + \mu n} \quad (99)$$

例: 量子力学演習第3回井戸型ポテンシャル 古典力学では、エネルギーは、

$$E = \frac{p_0^2}{2m} \quad (100)$$

$p_0$ は任意で、エネルギーも  $E > 0$  であればどんな値でもとれる。

量子力学では、

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{n\pi}{a} \right)^2 \quad (101)$$

または、

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{2n+1}{2a} \pi \right)^2 \quad (102)$$

しかとれない。たとえば、

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \left( 0.3 \frac{\pi}{a} \right)^2 \quad (103)$$

とかは、許されない。

この場合、分配関数は、

$$Z = \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \exp \left[ -\beta \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{n\pi}{a} \right)^2 \right] + \exp \left[ -\beta \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{2n-1}{2a} \pi \right)^2 \right] \right\} \quad (104)$$

## 4.2 フェルミ粒子とボーズ粒子

## 4.3 状況設定と量子状態の数え方

## 4.4 大分配関数