

注意これは講義ノートではありません。計算のややこしいところだけをメモしたものです。

1-A ミクロカノニカル集合を使った例「 N 個の $S=1/2$ スピン」

・磁場ゼロの場合：一つのスピンの状態は $\uparrow\downarrow$ の二通りなので全状態数は 2^N $\overbrace{\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow}^{N\text{個}}$
 $\therefore S = k_B \log 2^N = k_B N \log 2$ 温度に拠らない定数 熱力学第三法則 $S(T=0)=0$

・磁場 B がある場合： \uparrow の個数 $= n_+$ \downarrow の個数 $= n_-$ とする ($N = n_+ + n_-$)

エネルギー $E \equiv \mu_B B \cdot (n_+ - n_-) = -(2n_+ - N)\mu_B B$

ある E での状態数は、 ${}_N C_M = N!/n_+!(N-n_+)!$ 個であるから、エントロピーは、

$S = k_B \log({}_N C_{n_+}) = k_B (\log N! - \log n_+! - \log(N-n_+)!)$ となり、Stirling の公式を使えば、
 $\approx k_B (N \log N - n_+ \log n_+ - (N-n_+) \log(N-n_+))$ と近似され、

$\therefore \frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{\partial S}{\partial n_+} \frac{\partial n_+}{\partial E} = (-\log n_+ - 1 + \log(N-n_+) + 1) \frac{k_B}{-2\mu_B B} = \frac{-k_B}{2\mu_B B} \log \left(\frac{E/\mu_B B + N}{-E/\mu_B B + N} \right)$

と、 E と T の関係式が得られる。



1-B Stirling の公式

非常に大雑把には、 $N! = N(N-1)\dots 1 \approx NN\dots N = N^N$ という近似で、 $\log N! \sim N \log N$

もう少し正確な式の導出 Γ 関数を下のように定義すると Γ 関数 階乗とわかる。

$\Gamma(M+1) = \int_0^\infty e^{-t} t^M dt = -e^{-t} t^M \Big|_0^\infty - \left(\int_0^\infty -e^{-t} M t^{M-1} dt \right) = 0 + M \int_0^\infty e^{-t} t^{M-1} dt = M \Gamma(M)$

よって、 $\Gamma(M+1) = \int_0^\infty e^{-t+M \log t} dt$ を計算すればよい。

ここで積分下限 $0: e^{0+M \log 0} \sim e^{-\infty} \sim 0$, 積分上限 $: e^{-\infty+M \log \infty} \sim e^{-\infty} \sim 0$
 効くのは「途中のみ」 $-t + M \log t$ は $t = M$ で極大

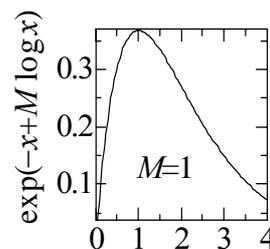
この極大の周りで $f(t) = -t + M \log t$ をテイラー展開して 2 次まで取ると、

$-t + M \log t \equiv f(t) = f(M) + \frac{1}{2}(t-M)^2 f''(M) + \dots = -M + M \log M - \frac{1}{2}(t-M)^2 / M + \dots$

となるので、これを指数関数の肩に乗せると、(定数) + (ガウス積分) になるので、

$\Gamma(M+1) \approx e^{-M+M \log M} \cdot \int_0^\infty \exp\left(-\frac{(z-M)^2}{2M}\right) dz = e^{-M+M \log M} \cdot \sqrt{2\pi M}$

よって、 $\log \Gamma(M+1) \approx -M + M \log M + O(\log M)$



1-C ミクロカノニカルのエントロピー $S = k_B \log W$ の一般化

一般化された式： $S = -k_B \sum_i P_i \log P_i$ 但し、 P_i は各状態の起こる確率

導出 出発点：ミクロカノニカルでは $P_i = W^{-1} =$ 定数「等重率の原理」

$S = 1 \cdot k_B \log W = \sum_i P_i \cdot k_B \log W = \sum_i P_i \cdot k_B \log(1/P_i) = -k_B \sum_i P_i \log P_i$; Shannon entropy

1-D カノニカル集合

温度 T の熱浴と接した集団、色々なエネルギーを持つ状態が確率 $P_i \propto e^{-\beta E_i}$ で混じっている

$P_i \propto e^{-\beta E_i}$ の導出 エントロピーを最大にする分布 $\{P_i\}$ を探す

$S = -k_B \sum_i P_i \log P_i$ の極値を、束縛条件 $E = \sum_i E_i P_i$ 及び $1 = \sum_i P_i$ のもとで探す

「ラグランジュの未定乗数法」を使えばよい

$f(P_1, P_2, P_3, \dots, \lambda_0, \lambda_E) = -k_B \sum_i P_i \log P_i + \lambda_E \left(E - \sum_i E_i P_i \right) + \lambda_0 \left(1 - \sum_i P_i \right)$

の極値を束縛条件無しで探せばよいだけ。簡単に λ_E 、 λ_0 、各 P_i で偏微分して、
 $\partial f / \partial P_i = -k_B (\log P_i + 1) + \lambda_E \cdot (-E_i) + \lambda_0 \cdot (-1) = 0$
 $\therefore \log P_i = -(-\lambda_E E_i - \lambda_0) / k_B - 1 = -\lambda_E E_i / k_B + C$; 但し、 $C \equiv (-\lambda_0 / k_B - 1)$
 ここで $A \equiv e^C$ 、 $\lambda_E \equiv 1/T$ と書けば $P_i = A e^{-E_i / k_B T}$ を得る。

1-E カノニカル集合の分配関数と熱力学

分配関数の定義 $Z = \sum_i e^{-\beta E_i}$ $F = -k_B T \log Z$ 熱力学

統計力学と熱力学を結ぶ重要な公式 $F = -k_B T \log Z$ の導出 (右辺の括弧の中を比較しよう)

熱 $E = TS + (E - TS) = -T^2 \left(\frac{-S}{T} - \frac{F}{T^2} \right) - T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right)$ 注) $\frac{\partial F}{\partial T} = -S$

統 $E = \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} = \frac{-\frac{\partial}{\partial \beta} \sum_i e^{-\beta E_i}}{Z} = -\frac{\partial \log Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} (-k_B \log Z)$

1-F カノニカル分配関数の中身 $Z = \sum_i e^{-\beta E_i}$ の中身を具体的に調べてみる ——— E_3
——— E_2
——— E_1
○ ○ ○ ○ E_0

T=0の極限: $\beta \sim \infty$ $Z = \sum_i e^{-\beta E_i}$ のうち、もっとも小さな E_0 のみが効く

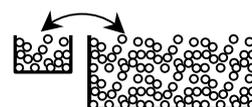
少しでも大きな E を持つ他の状態の寄与は、限りなく小さい
 $Z \cong e^{-\beta E_0}$ より、 $F = -k_B T \log Z = -k_B T \cdot (-\beta E_0) = E_0$ すべての粒子は基底状態
 $S = -\partial F / \partial T = -\partial E_0 / \partial T = 0$ すべての粒子は基底状態であるから、状態数=1

T=∞の極限: $\beta \sim 0$ $Z = \sum_i e^{-\beta E_i} = \sum_i 1 = M$ 但し M は E が取り得る値の数 —○— E_3
—○— E_2
—○— E_1
—○— E_0

$F = -k_B T \log M$, $S = -\partial F / \partial T = k_B \log M$ どの E の状態も等しくとり得る

1-G グランドカノニカル集合: 温度 T の熱浴、化学ポテンシャル μ の粒子溜と接した集団
 エネルギー E_i , 粒子数 N_i を持つ状態 i の実現確率は $P_i \propto e^{-\beta(E_i - \mu N_i)}$

但し、 $\sum_i P_i = 1$, $\sum_i E_i P_i = E$, $\sum_i N_i P_i = N$



$P_i \propto e^{-\beta(E_i - \mu N_i)}$ の導出 ラグランジュの未定乗数法を使う

$S = -k_B \sum_i P_i \log P_i$ を $\sum_i P_i = 1$, $\sum_i E_i P_i = E$, $\sum_i N_i P_i = N$ の元で最大にすればよい

$f(\{P_i\}, \lambda_0, \lambda_E, \lambda_N) = S + \lambda_0 \left(1 - \sum_i P_i \right) + \lambda_E \left(E - \sum_i E_i P_i \right) + \lambda_N \left(N - \sum_i N_i P_i \right)$ を偏微分すると、

$\partial f / \partial P_i = -k_B (\log P_i + 1) + \lambda_0 \cdot (-1) + \lambda_E (-E_i) + \lambda_N (-N_i) = 0$ より、

$\therefore P_i = \exp(-(\lambda_0 + \lambda_E E_i + \lambda_N N_i) / k_B - 1)$ となる。

ここで、 $\lambda_E = 1/T$ 及び $\lambda_N = -\mu/T$ と置けば、 $P_i \propto e^{-(E_i - \mu N_i) / k_B T}$ を得る。

1-H 大分配関数と熱力学 $PV = k_B T \log \Xi$

導出 $P_i = e^{-(E_i - \mu N_i) / k_B T} / Z_G$ をエントロピーの一般表式 $S = -k_B \sum_i P_i \log P_i$ の、対数の中の P_i に代入すると、平均値の計算 ($\sum_i P_i E_i$ 等) がでてきて、 $S = (E - \mu N) / T - k_B \log Z_G$ となる。

これを熱力学の式 $\mu N = G = F + PV = E - TS + PV$ に代入すればよい。