ポイント (11/18-12/02 分)

- 内容：教科書 P113〜P141。

4-3:カノニカル分布の基本的な性質

　エネルギー期待値

$$\langle \hat{H} \rangle_\beta^{\mathrm{can}} = \frac{1}{Z(\beta)} \sum_i E_i e^{-\beta E_i} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z(\beta).$$

比熱

$$\begin{aligned} C(T) &= \frac{d}{dT} \langle \hat{H} \rangle_\beta^{\mathrm{can}} = \frac{1}{kT^2} \frac{d^2}{d\beta^2} \log Z(\beta) = \frac{1}{kT^2} (\sigma_\beta^{\mathrm{cen}}[\hat{H}])^2, \\ \sigma_\beta^{\mathrm{cen}}[\hat{H}] &= \sqrt{\langle \hat{H}^2 \rangle_\beta^{\mathrm{can}} - (\langle \hat{H} \rangle_\beta^{\mathrm{can}})^2}. \end{aligned}$$

比熱 $C(T)$ はエネルギーの揺らぎ $\sigma_\beta^{\mathrm{cen}}[\hat{H}]$ と結ばれている（「揺らぎと応答の関係」)。

熱力学とのつながり

　温度 T を制御する設定の熱力学：Helmholtz の自由エネルギー $F_{\mathrm{TD}}[T; V, N]$

- 示量性：$F_{\mathrm{TD}}[T; \lambda V, \lambda N] = \lambda F_{\mathrm{TD}}[T; V, N]$
- 体積依存性： $P(T; V, N) = -\frac{\partial F_{\mathrm{TD}}[T; V, N]}{\partial V}$
- 温度依存性：$U(T; V, N) = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F_{\mathrm{TD}}[T; V, N]}{T} \right)$ （Gibbs-Helmholtz の関係式）

　統計力学の枠内で関数 $F(\beta, V, N)$ を定義する。[1]

$$F(\beta, V, N) := -\frac{1}{\beta} \log Z_{V,N}(\beta)$$

この定義より、次が成立。

- 体積依存性：$P(T; V, N) = -\langle \frac{d\hat{H}(V)}{dV} \rangle_{\beta, V}^{\mathrm{can}} = -\frac{\partial F(\beta; V, N)}{\partial V}$
- 温度依存性：$\langle \hat{H} \rangle_\beta^{\mathrm{can}} = \frac{\partial}{\partial \beta} \{ \beta F(\beta, V, N) \}$

T, V については $F(\beta, V, N)$ と $F_{\mathrm{TD}}[T; V, N]$ は同じ依存性を示す。しかし、これだけでは熱力学的 F_{TD} と統計力学的 F が一致するとは限らない。$F(\beta, V, N)$ に示量性を課すことで、F_{TD} と F を同一視することができる。(5-2-2 のギブスのパラドックス参照)

エントロピー

$$S(\beta, V, N) := -\frac{\partial F(\beta, V, N)}{\partial T}$$

体積を大きくする極限

　健全な系に対して、

$$f(\beta, \rho) := \lim_{V \to \infty} \frac{1}{V} F(\beta, V, N)$$

[1] カノニカル分布では T, V, N が変数となる。T だけが示強変数で V, N は示量変数である。これに対応して、温度を制御する設定の熱力学につながる。

は存在する。ここで $\rho = N/V$。エネルギー密度 $\hat{\epsilon} = \hat{H}/V$ について、

$$\begin{aligned} \langle \hat{\epsilon} \rangle_\beta^{\mathrm{can}} &= \frac{\partial}{\partial \beta}\{\beta f(\beta, \rho)\} + \frac{o(V)}{V}, \\ \sigma_\beta^{\mathrm{can}}[\hat{\epsilon}] &\simeq \frac{1}{\sqrt{V}} \sqrt{-\frac{\partial^2}{\partial \beta^2}\{\beta f(\beta, \rho)\}}. \end{aligned}$$

$\langle \hat{\epsilon} \rangle_\beta^{\mathrm{can}}$ は $V \to \infty$ で確定値をとる。

5-2:理想気体

高温 $\beta E_0 \ll 1$ で、

$$F(\beta; V, N) \simeq -\frac{N}{\beta} \log\left\{ \frac{V}{N} e \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2 \beta} \right)^{3/2} \right\}.$$

これより、

$$\begin{aligned} \langle \hat{H} \rangle_\beta^{\mathrm{can}} &= \frac{\partial}{\partial \beta}\{\beta F(\beta; V, N)\} = \frac{3N}{2\beta}, \\ P(\beta; V, N) &= -\frac{\partial}{\partial V} F(\beta; V, N) = \frac{N}{\beta V}, \quad \text{(状態方程式)} \\ S(\beta; V, N) &= -\frac{\partial}{\partial T} F(\beta; V, N) = Nk \log\left\{ e^{5/2} \left(\frac{mk}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{V T^{3/2}}{N} \right\}. \end{aligned}$$

断熱準静操作ではエントロピーは不変なので、この操作の過程で $VT^{3/2}$ =(一定) という Poisson の関係式が成り立つことが見てとれる。また、$U(\beta; V, N) = 3N/2\beta$ より、

$$S(U, V, N) = Nk \log\left\{ e^{5/2} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{U^{3/2} V}{N^{5/2}} \right\}$$

が得られる（Sackur-Terode 方程式）。[2]

[2] これは、完全な熱力学関数 $S_{\mathrm{TD}}[U, V, N]$ に対応している。カノニカル分布から直接求まるのは $F(\beta; V, N)$ であり、S を示量変数 (U, V, N) の関数として求めるためには一般には Legendre 変換が必要である。一方、ミクロカノニカル分布では $S(U, V, N)$ が直接求まる。