ポイント (11/11 分)

- 内容：教科書 P285～P298。

4 つのアンサンブル

ミクロカノニカル分布

体積 V と粒子数 N が既知で、与えられたマクロ変数 U に対して、ミクロ状態 $|i\rangle$ の出現確率は、

$$
\begin{aligned}
p_i^{\mathrm{MC}}(U) &= \begin{cases} \frac{1}{W(U,\delta)} \simeq \frac{1}{\Omega_{V,N}(U)}, & (U - V\delta < E_i \leq U) \qquad \cdots \text{等重率} \\ 0, & (\text{それ以外}) \end{cases} \\
W(U,\delta) &= \Omega_{V,N}(U) - \Omega_{V,N}(U - V\delta)
\end{aligned}
$$

で与えられる。熱力学極限で対応する完全な熱力学関数は、エントロピー

$$
S[U,V,N] = k_B \log \Omega_{V,N}(U)
$$

である。
[**注**] この確率モデルの念頭に置いている状況は、系の示量変数 U, V, N が既知で、これらをコントロールできるような状況である。示強的な物理量 $T(U,V,N), P(U,V,N), \mu(U,V,N)$ は、完全な熱力学関数 $S[U,V,N]$ から計算される。

カノニカル分布

体積 V と粒子数 N が既知で、与えられた $\beta = 1/kT$ に対して、ミクロ状態 $|i\rangle$ の出現確率は、

$$
\begin{aligned}
p_i^{\mathrm{can}}(\beta) &= \frac{e^{-\beta E_i}}{Z_{V,N}(\beta)}, \\
Z_{V,N}(\beta) &= \sum_i e^{-\beta E_i}
\end{aligned}
$$

で与えられる。熱力学極限で対応する完全な熱力学関数は、Helmholtz の自由エネルギー

$$
F[T;V,N] = -\frac{1}{\beta} \log Z_{V,N}(\beta)
$$

である。
[**注**] この確率モデルの念頭に置いている状況は、系の示強変数 β と示量変数 V, N が既知で、これらをコントロールできるような状況である。示量的な物理量 $U(\beta,V,N)$ と示強的な物理量 $P(\beta,V,N), \mu(\beta,V,N)$ は、完全な熱力学関数 $F[T;V,N]$ から計算される。

グランドカノニカル分布

体積 V が既知で、与えられた $\mu, \beta = 1/kT$ に対して、粒子数が N のミクロ状態 $|i\rangle$ の出現確率は、

$$
\begin{aligned}
p_{N,i}^{\mathrm{GC}}(\beta,\mu) &= \frac{e^{-\beta E_i^{(N)}+\beta\mu N}}{N!\Xi_V(\beta,\mu)}, \\
\Xi_V(\beta,\mu) &= \sum_{N=0}^{\infty}\frac{1}{N!}\sum_i e^{-\beta E_i^{(N)}+\beta\mu N} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z_{V,N}(\beta)
\end{aligned}
$$

で与えられる。熱力学極限で対応する完全な熱力学関数は、グランドポテンシャル

$$
J[V;T,\mu] = -\frac{1}{\beta}\log \Xi_V(\beta,\mu)
$$

である。
[**注**] この確率モデルの念頭に置いている状況は、系の示強変数 β,μ と示量変数 V が既知で、これらをコントロールできるような状況である。示量的な物理量 $U(V;\beta,\mu), N(V;\beta,\mu)$ と示強的な物理量 $P(\beta,V,N)$ は、完全な熱力学関数 $J[T,\mu;V]$ から計算される。

T-P 分布

粒子数 N が既知で、与えられた β, P に対して、体積が V のミクロ状態 $|i\rangle$ の出現確率は、

$$
\begin{aligned}
p_{V,i}^{TP}(\beta) &= \frac{e^{-\beta E_i-\beta PV}dV}{Y_N(\beta,P)}, \\
Y_N(\beta,P) &= \int_0^{\infty} dV \sum_i e^{-\beta E_i-\beta PV} = \int_0^{\infty} dV e^{-\beta PV} Z_{V,N}(\beta)
\end{aligned}
$$

で与えられる。熱力学極限で対応する完全な熱力学関数は、Gibbs の自由エネルギー

$$
G[T,P;N] = -\frac{1}{\beta}\log Y_N(\beta,P)
$$

である。
[**注**] この確率モデルの念頭に置いている状況は、系の示強変数 β, P と示量変数 N が既知で、これらをコントロールできるような状況である。示量的な物理量 $U(\beta,P;N), V(\beta,P;N)$ と示強的な物理量 $\mu(\beta,P;N)$ は、完全な熱力学関数 $G[T,P;N]$ から計算される。

示量-示強変数の対応

conjugate な量 $A, \tilde{A}$ は、分配関数には積 $A\tilde{A}$ ではいる。適切な完全な熱力学関数を A で微分すれば、$\tilde{A}$ が得られるような格好になっている。

- $U \leftrightarrow \beta$(エネルギーと温度),
- $N \leftrightarrow \mu$(粒子数とケミカルポテンシャル),
- $V \leftrightarrow P$(体積と圧力),
- $M \leftrightarrow H$(全磁化と磁場).