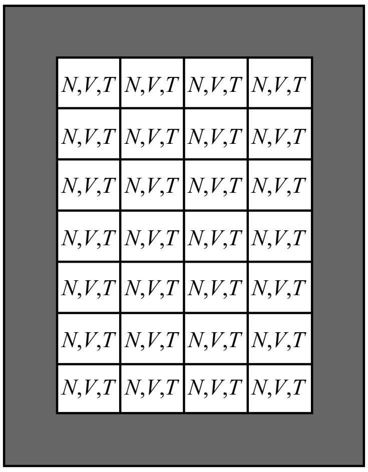
5　カノニカル・アンサンブル

5.1　アンサンブル

粒子数 N, 体積 V, 温度 T が決まった系があるとする（閉じた系）。この系の平均エネルギーとはなにか？

- 時間平均
  長時間にわたって系のエネルギーを測定し続け，各測定点の平均を求める
- アンサンブル平均
  同じ N, V, T の系を大量に用意して，それぞれの系の値の平均を求める。

この二つは等しいと考え，アンサンブルの考え方に従って系の性質を計算する。では，アンサンブルとはなにか？



外の仕切りは断熱壁，中の仕切りは透熱壁で，部分系（小部屋）の数は n^{tot} である。各部分系は（量子的）エネルギー準位 E_1, E_2, $E_3, \cdots$, $E_j, \cdots$ を持つ。n^{tot} 個の部分系のうちでエネルギー準位が E_j である部分系の数を n_j とすれば，次の条件が成り立つ。

(5.1)
$$\sum_j n_j = n^{\mathrm{tot}}$$

全体が断熱壁で囲まれているということは，全系のエネルギーの総和は E^{tot} で常に一定である。

(5.2)
$$\sum_j n_j E_j = E^{\mathrm{tot}}$$

このような条件を満たす部分系の集団をカノニカル・アンサンブルという。

アンサンブルについて，非常に重要な仮定を置く。すなわち，断熱壁で囲まれた全体系（孤立系）で可能なすべての状態は等しい確率で現れるとする。これを「先験的等確率の原理」という。

さて，可能な n_j の組あわせを無限次元のベクトルとして $\vec{n} = (n_1, n_2, \cdots, n_j, \cdots)$ と書くことにする。ある $\vec{n}$ に対して，具体的にどの系が E_j の準位になるかという場合の数 $\Omega(\vec{n})$ が決まる。個々の部分系がとるエネルギー準位の可能な全ての組み合わせの数を Ω^{tot} とすれば

(5.3)
$$\Omega^{\mathrm{tot}} = \sum \Omega(\vec{n})$$

ここで，$\sum$ は可能なすべての $\vec{n}$ についてとる。個々の部分系がとるエネルギー準位の可能な全ての組み合わせのなかで，E_1 の準位にあるのもが n_1, E_2 の準位にあるのもが n_2, $\cdots$ であるような組み合わせの数が $\Omega(\vec{n})$ である。先験的当確率の原理から， Ω^{tot} 個の組み合わせは全て同じ確率で現れる。すると，ある $\vec{n}$ が

現れる確率 $P(\vec{n})$ は次のように書けるはずである。

$$P(\vec{n}) = \frac{\Omega(\vec{n})}{\Omega^{\mathrm{tot}}} \tag{5.4}$$

従って，各 n_j の平均は

$$\langle n_j \rangle = \frac{\sum \Omega(\vec{n}) n_j}{\Omega^{\mathrm{tot}}} \tag{5.5}$$

ある部分系が E_j の状態を取る確率 P_j は

$$P_j = \frac{\langle n_j \rangle}{n^{\mathrm{tot}}} = \frac{\sum \Omega(\vec{n}) n_j}{n^{\mathrm{tot}} \Omega^{\mathrm{tot}}} \tag{5.6}$$

式 (5.5) と式 (5.6) でも，式 (5.3) と同様に，$\sum$ は可能なすべての $\vec{n}$ についてとる。

E_j の状態で，エネルギーの関数であるようなある物理量 A の値が A_j であるとすると，A の平均は

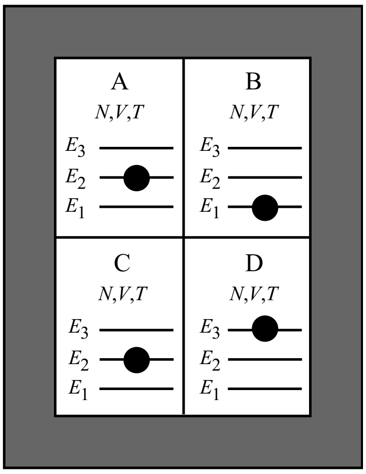
$$\langle A \rangle = \sum_j A_j P_j \tag{5.7}$$

特にエネルギーそのものの平均が熱力学的な内部エネルギー U である。

$$U = \langle E \rangle = \sum_j E_j P_j \tag{5.8}$$

5.2 具体例

N, V, T の等しい 4 つの系 A, B, C, D があるとする。



$$n^{\mathrm{tot}} = 4 \tag{5.9}$$

系のエネルギー準位は次の 3 つだけであるとする。

$$E_1 = 1, \quad E_2 = 2, \quad E_3 = 3 \tag{5.10}$$

そして次の条件を課す。

$$E^{\mathrm{tot}} = 8 \tag{5.11}$$

すると，可能な n_j の組 $\vec{n}$ は次の 3 種類のみである

$$n_1 = 1,\ n_2 = 2,\ n_3 = 1, \qquad \Omega = \frac{4!}{1!2!1!} = 12 \tag{5.12}$$

$$n_1 = 2,\ n_2 = 0,\ n_2 = 2, \qquad \Omega = \frac{4!}{2!0!2!} = 6 \tag{5.13}$$

$$n_1 = 0,\ n_2 = 4,\ n_0 = 0, \qquad \Omega = \frac{4!}{0!4!0!} = 1 \tag{5.14}$$

Ω は場合の数で，可能なすべての $\vec{n}$ について $\sum$ をとれば

$$\sum \Omega(\vec{n}) = 19 \equiv \Omega^{\mathrm{tot}} \tag{5.15}$$

n_1 の平均は

$$\langle n_1 \rangle = 1 \times \frac{12}{19} + 2 \times \frac{6}{19} + 0 \times \frac{1}{19} = \frac{24}{19} \tag{5.16}$$

同様にして

$$\langle n_2 \rangle = 2 \times \frac{12}{19} + 0 \times \frac{6}{19} + 4 \times \frac{1}{19} = \frac{28}{19} \tag{5.17}$$

$$\langle n_3 \rangle = 1 \times \frac{12}{19} + 2 \times \frac{6}{19} + 0 \times \frac{1}{19} = \frac{24}{19} \tag{5.18}$$

すると

$$\sum_{j=1}^{3} = 4 = n^{\mathrm{tot}} \tag{5.19}$$

系 A が E_1 の状態にある確率は

$$P_1 = \frac{\langle n_1 \rangle}{n^{\mathrm{tot}}} = \frac{24}{76} \tag{5.20}$$

同様にして

$$P_2 = \frac{28}{76} \tag{5.21}$$

$$P_3 = \frac{24}{76} \tag{5.22}$$

$$\sum_{j=1}^{3} P_j = 1 \tag{5.23}$$

エネルギーの平均値は

$$\langle E \rangle = 1 \times \frac{24}{76} + 2 \times \frac{28}{76} + 3 \times \frac{24}{76} = 2 \tag{5.24}$$

5.3 最大確率分布

n^{tot} が非常に大きい時には，前節のように $\vec{n}$ を具体的に計算することは不可能である。その代わりに，便利な性質を使うことができる。$\Omega(\vec{n})$ が最大になるような $\vec{n}$ を $\vec{n}^* = (n_1^*, n_2^*, \cdots)$，そのときの $\Omega(\vec{n}^*)$ を Ω^* と書くことにする。n^{tot} が非常に大きい場合，式 (4.25) で示したように，次の近似が成り立つ。

$$\log \Omega^{\mathrm{tot}} = \log \Omega^* \tag{5.25}$$

つまり，近似的に

$$\Omega^{\mathrm{tot}} = \Omega^* \tag{5.26}$$

また $\Omega(\vec{n} \neq \vec{n}^*) \ll \Omega^*$ なので

$$\Omega(\vec{n} \neq \vec{n}^*) = 0 \tag{5.27}$$

すると，式 (5.6) の P_j の計算は次のように近似できることになる。

$$P_j = \frac{\sum \Omega(\vec{n}) n_j}{n^{\mathrm{tot}} \Omega^{\mathrm{tot}}} = \frac{\Omega^* n_j^*}{n^{\mathrm{tot}} \Omega^*} = \frac{n_j^*}{n^{\mathrm{tot}}} \tag{5.28}$$

つまり，本当に全ての $\vec{n}$ の組み合わせの数を計算する必要はなく，$\Omega(\vec{n})$ が最大になるようなたった一種類の $\vec{n}$ を求めれば事足りる。

では，$\vec{n}^*$ を求めるにはどうすればよいか？最大値を求めるのだから，単純にいえば，微分してゼロになるような場合を求めればよい。対数関数は単調増加関数であるので，x の最大値は $\log x$ の最大値でもある。これを利用して，次の条件を満たすような $\vec{n}$ を求める。

$$d \log \Omega = \frac{\partial \log \Omega}{\partial n_1} dn_1 + \frac{\partial \log \Omega}{\partial n_2} dn_2 + \cdots = 0 \tag{5.29}$$

話を簡単にするために，部分系が単独でとりうるエネルギー準位の数を J 個であるとしよう（本当は無限個あってかまわない)。

$$d \log \Omega = \sum_{j=1}^{J} \frac{\partial \log \Omega}{\partial n_j} dn_j = 0 \tag{5.30}$$

もしも $n_1 \sim n_J$ を全て独立に変化させることができるなら，$d \log \Omega$ がゼロになるためには，dn_j の係数がそれぞれ全てゼロでなければならない。

$$\frac{\partial \log \Omega}{\partial n_j} = 0 \tag{5.31}$$

しかし，この場合 n_j は全てを独立に変化させられるわけではなく，式 (5.1), (5.2) という 2 つの条件を同時に満たす必要がある。

言い方を変えれば，Ω が最大になるような $\vec{n}$ を決めるには，$n_1^* \sim n_J^*$ の J 個の未知数を決定する必要がある。しかし，式 (5.31) を用いたのでは，さらに式 (5.1), (5.2) という 2 つの条件を別個に満たす必要があるので，J 個の未知数を決めるための方程式の数が $(J+2)$ 個になってしまう。未知数の数より方程式の数が多いので，全ての n_j^* を矛盾なく決定することは一般には不可能である。

そこで，式 (5.1), (5.2) という 2 つの条件を，あらかじめ式 (5.30) の中に組み込んでしまうことにする。それが，Laglange の未定係数法と呼ばれる方法で，束縛条件がある場合に最大値を求めるためによく用いられる。

式 (5.1), (5.2) の 2 つの条件は，微分形でかけば次のようなる。

$$dn^{\mathrm{tot}} = \sum_j dn_j = 0 \tag{5.32}$$

$$dE^{\mathrm{tot}} = \sum_j E_j dn_j = 0 \tag{5.33}$$

ゼロは何倍してもゼロであることを利用して，次のように書く。

$$0 = dn^{\mathrm{tot}} = \alpha dn^{\mathrm{tot}} \tag{5.34}$$

$$0 = dE^{\mathrm{tot}} = \beta dE^{\mathrm{tot}} \tag{5.35}$$

ここで α, β は任意の定数で，未定係数と呼ばれる。

式 (5.34), (5.35) を，通常の微分式 (5.30) に加えるというのが，Laglange の未定係数法の基本的なアイディアである。

$$(5.36)\qquad \begin{aligned} 0 &= d\log\Omega - \alpha dn^{\mathrm{tot}} - \beta dE^{\mathrm{tot}} \\ &= \left(\frac{\partial\log\Omega}{\partial n_1} - \alpha - \beta E_1\right) dn_1 + \left(\frac{\partial\log\Omega}{\partial n_2} - \alpha - \beta E_2\right) dn_2 + \cdots \\ &\quad + \left(\frac{\partial\log\Omega}{\partial n_J} - \alpha - \beta E_J\right) dn_J \end{aligned}$$

これ以降は式 (5.36) のみを考えれば，式 (5.1), (5.2), (5.30) という 3 つの条件を同時に考慮したのと同じ意味になる。

さて，この方法では α, β を任意に選べるというのが重要なポイントである。そこで，次の 2 つの式を満たすように α, β を選ぶ。

$$(5.37)\qquad \frac{\partial\log\Omega}{\partial n_1} - \alpha - \beta E_1 = 0$$

$$(5.38)\qquad \frac{\partial\log\Omega}{\partial n_2} - \alpha - \beta E_2 = 0$$

ただし微分の値は $n_1 = n_1^*,\ n_2 = n_2^*$ の位置で計算する。

式 (5.37), (5.38) を式 (5.36) に入れる。

$$(5.39)\qquad \begin{aligned} 0 &= \left(\frac{\partial\log\Omega}{\partial n_3} - \alpha - \beta E_3\right) dn_3 + \left(\frac{\partial\log\Omega}{\partial n_4} - \alpha - \beta E_4\right) dn_4 + \cdots \\ &\quad + \left(\frac{\partial\log\Omega}{\partial n_J} - \alpha - \beta E_J\right) dn_J \end{aligned}$$

この式は n_1^*, n_2^* とは無関係で，$n_3^* \sim n_J^*$ の $(J-2)$ 個の未知数を決定するための方程式になっている。ところで，いまの問題では $(J-2)$ 個の dn_j ならば独立に変化させることができる。$dn_3 \sim dn_J$ を独立に変化させても式 (5.39) が成立するためには，dn_j の係数が全てゼロでなければならない。

$$(5.40)\qquad \frac{\partial\log\Omega}{\partial n_j} - \alpha - \beta E_j = 0, \quad j = 3, 4, \cdots, J$$

式 (5.37), (5.38) と式 (5.40) とは，全く異なった根拠に基づいて導かれたが，同じ形をしている。従って，結局 $1 \sim J$ の全ての j に関して次の方程式が満たされれば，Ω が最大になる。

$$(5.41)\qquad \frac{\partial\log\Omega}{\partial n_j} - \alpha - \beta E_j = 0, \quad j = 1, 2, \cdots, J$$

この式を書き下した時点では，α, β は任意ではないことに注意すること。α, β は条件に従って決定されなければならない。

さて次の関係を思い出そう。

$$(5.42)\qquad \Omega(\vec{n}) = \frac{n^{\mathrm{tot}}!}{\Pi_j n_j!}$$

$$(5.43)\qquad \begin{aligned} \log\Omega(\vec{n}) &\simeq n^{\mathrm{tot}}\log n^{\mathrm{tot}} - n^{\mathrm{tot}} - \sum_j (n_j \log n_j - n_j) \\ &= n^{\mathrm{tot}}\log n^{\mathrm{tot}} - \sum_j n_j \log n_j \end{aligned}$$

さらに，次の関係に注意する。

$$(5.44)\qquad \frac{\partial n^{\mathrm{tot}}}{\partial n_j} = \frac{\partial\left(\sum_i n_i\right)}{\partial n_j} = 1$$

　これらの式を式 (5.41) に代入すると，次の関係を導くことが出来る。

$$\log n^{\mathrm{tot}} - \log n_j^* - \alpha - \beta E_j = 0 \tag{5.45}$$

$$n_j^* = n^{\mathrm{tot}} e^{-\alpha} e^{-\beta E_j} \tag{5.46}$$

この式を式 (5.1) の条件に入れると

$$\sum_j n_j^* = n^{\mathrm{tot}} e^{-\alpha} \sum_j e^{-\beta E_j} = n^{\mathrm{tot}} \tag{5.47}$$

これから α の意味を示すことができる。

$$e^{\alpha} = \sum_j e^{-\beta E_j} \equiv Q \tag{5.48}$$

この式で定義される Q を分配関数（状態和，カノニカル分配関数）とよぶ。統計力学と熱力学とを結びつける基本的関数である。

　また全エネルギーに関する条件に入れると

$$\sum_j n_j^* E_j = \frac{n^{\mathrm{tot}}}{Q} \sum_j E_j e^{-\beta E_j} = E^{\mathrm{tot}} \tag{5.49}$$

より

$$\langle E \rangle = \frac{E^{\mathrm{tot}}}{n^{\mathrm{tot}}} = \frac{\sum E_j e^{-\beta E_j}}{Q} \tag{5.50}$$

また，ある部分系が E_j の状態にある確率は

$$P_j = \frac{n_j^*}{n^{\mathrm{tot}}} = \frac{e^{-\beta E_j}}{Q} \tag{5.51}$$

これらの式は β の意味を考察する際に重要になる。

演習問題

5-1. $f(x,y) = x^2 + y^2$ であるとき，$x + y = c$ という束縛条件の下で $f(x,y)$ の最小値とその最小値を与える x, y を求めよ。ただし c は定数である。

5-2. $F = \displaystyle\sum_{j=1}^{J} x_j^2$ であるとき，$F = \displaystyle\sum_{j=1}^{J} x_j = c$ という束縛条件の下で F の最小値とその最小値を与える x_j を求めよ。ただし c は定数である。