11　その他のアンサンブル

11.1　グランド・カノニカル・アンサンブル

　仕切り壁が熱も通せば粒子も通す場合はどうなるか
μ, V, T の等しい n^{tot} 個の部分系が透熱的で粒子を通す壁でつながっている
各部分系で粒子数が N の時に取りうるエネルギー準位 E_{N1}，E_{N2}，E_{N3}，$\cdots$
粒子数が N の時の各エネルギー準位の縮退度 ω_{N1}，ω_{N2}，ω_{N3}，$\cdots$
n^{tot} 個の部分系の中で粒子数が N でエネルギー準位が E_{Nj} であるものの数 n_{Nj}
ある n_{Nj} の組に対して，どの部分系がどの準位になりうるかという場合の数

$$W = \frac{(\sum_N \sum_j n_{Nj})!}{\prod_N \prod_j n_{Nj}!} \prod_N \prod_j \omega_{Nj}^{n_{Nj}} \tag{11.1}$$

次の束縛条件の下で W が最大になる n_{Nj} の組をもとめる（N^{tot} は全系の粒子数）

$$\sum_N \sum_j n_{Nj} = n^{\mathrm{tot}} \tag{11.2}$$

$$\sum_N \sum_j E_{Nj} n_{Nj} = E^{\mathrm{tot}} \tag{11.3}$$

$$\sum_N \sum_j n_{Nj} N = N^{\mathrm{tot}} \tag{11.4}$$

次のように Lagrange の未定係数法を使う

$$\frac{\partial \log W}{\partial n_{Nj}} - \alpha - \beta E_{Nj} - \gamma N = 0 \tag{11.5}$$

n_{Nj}/n^{tot} が，ある部分系の粒子数が N でエネルギー準位が E_j である確率 P_j になる

$$P_{Nj} = \frac{\omega_{Nj} e^{-\beta E_{Nj}} e^{-\gamma N}}{\Xi} \tag{11.6}$$

$$\Xi = \sum_N \sum_j \omega_{Nj} e^{-\beta E_{Nj}} e^{-\gamma N} \tag{11.7}$$

熱力学との関係を調べるため，次の関係に注意する

$$\langle E \rangle = \sum_N \sum_j P_{Nj} E_{Nj} \tag{11.8}$$

$$\langle N \rangle = \sum_N \sum_j P_{Nj} N \tag{11.9}$$

$$p = \sum_N \sum_j P_{Nj} \left(-\frac{\partial E_{Nj}}{\partial V} \right)_{N,\mu} \tag{11.10}$$

カノニカル・アンサンブルの場合と同様の方法で

$$d\langle E \rangle = \sum_N \sum_j E_{Nj} dP_{Nj} + \sum_N \sum_j P_{Nj} dE_{Nj} \tag{11.11}$$

エネルギー準位は V のみで決まるとすれば

$$d\langle E \rangle = -\frac{1}{\beta} \sum_N \sum_j (\gamma N + \log P_{Nj} + \log \Xi) dP_{Nj} + \sum_N \sum_j P_{Nj} \left(\frac{\partial E_{Nj}}{\partial V} \right)_N dV \tag{11.12}$$

ここで次の関係に注意し，

$$d\langle N\rangle = \sum_N \sum_j N dP_{Nj} \tag{11.13}$$

次の関数を定義する

$$f = \sum_N \sum_j P_{Nj} \log P_{Nj} \tag{11.14}$$

すると

$$d\langle E\rangle = -\frac{1}{\beta} df - pdV - \frac{\gamma}{\beta} d\langle N\rangle \tag{11.15}$$

熱力学より

$$dU = TdS - pdV + \mu dN \tag{11.16}$$

比較すると

$$\beta = \frac{1}{k_{\mathrm{B}}T} \tag{11.17}$$

$$S = -k_{\mathrm{B}} \sum_N \sum_j P_{Nj} \log P_{Nj} \tag{11.18}$$

$$\gamma = -\frac{\mu}{k_{\mathrm{B}}T} \tag{11.19}$$

これより，グランド・カノニカル・アンサンブルと熱力学との関係

$$pV = k_{\mathrm{B}}T \log \Xi \tag{11.20}$$

11.2　カノニカル・アンサンブルとグランド・カノニカル・アンサンブルの熱力学的同等性

グランド分配関数は $\lambda = e^{\mu/k_{\mathrm{B}}T} = e^{-\gamma}$ として次のように書ける

$$\Xi = \sum_N Q_N \lambda^N \tag{11.21}$$

$$Q_N = \sum_j \omega_{Nj} e^{-E_{Nj}/k_{\mathrm{B}}T} \tag{11.22}$$

そして，ある部分系の粒子数が N である確率は次のように書ける

$$P_{Nj} = \sum_j P_{Nj} = \frac{Q_N \lambda^N}{\Xi} \tag{11.23}$$

ここで，密度温度一定で部分系のサイズを無限大にするような極限（熱力学極限）を考える。

$$t_N = Q_N \lambda^N \tag{11.24}$$

の内で最大のものを t_N^* とする。最大確率分布の話を思い出すと，全ての可能な状態に関する和は，確率が最大であるような項だけで置き換えることができる。

$$\sum_N t_N \simeq t_N^* \tag{11.25}$$

従って，熱力学極限で次のようになる。

$$\log \Xi = \log t_N^* = \log Q_{N^*} + \frac{N^*\mu}{k_{\mathrm{B}}T} = \frac{pV}{k_{\mathrm{B}}T} \tag{11.26}$$

また，熱力学との関係を考えると

$$pV = k_\mathrm{B}T\log\Xi = k_\mathrm{B}T\log Q_{N^*} + N^*\mu \tag{11.27}$$

ところで，

$$N\mu - pV = G - pV = A \tag{11.28}$$

なので

$$A = -k_\mathrm{B}T\log Q_{N^*} \tag{11.29}$$

カノニカル・アンサンブルと同じ結果が得られる。定義から明らかなように，Q_N は粒子数 N の時のカノニカル分配関数である。つまり「熱力学極限」ではカノニカル・アンサンブルとグランド・カノニカル・アンサンブルは一致する

11.3　カノニカル・アンサンブルの復習

N, V, T の等しい n^tot 個の部分系が透熱壁でつながっている
各部分系の取りうるエネルギー準位 E_1，E_2，E_3，$\cdots$
各エネルギー準位の縮退度 ω_1，ω_2，ω_3，$\cdots$
n^tot 個の部分系の中でエネルギー準位が E_j であるものの数 n_j
ある n_j の組に対して，どの部分系がどの準位になりうるかという場合の数

$$W = \frac{(\sum_j n_j)!}{\prod_j n_j!}\prod_j \omega_j^{n_j} \tag{11.30}$$

次の束縛条件の下で W が最大になる n_j の組をもとめる

$$\sum_j n_j = n^\mathrm{tot} \tag{11.31}$$

$$\sum_j E_j n_j = E^\mathrm{tot} \tag{11.32}$$

n_j/n^tot が，ある部分系が E_j の準位にいる確率 P_j になる

$$P_j = \frac{\omega_j e^{-E_j/k_\mathrm{B}T}}{Q} \tag{11.33}$$

$$Q = \sum_j \omega_j e^{-E_j/k_\mathrm{B}T} \tag{11.34}$$

熱力学との関係は

$$A = -k_\mathrm{B}T\log Q \tag{11.35}$$

11.4　マイクロカノニカル・アンサンブル

部分系の仕切りが透熱的でなく断熱的であればどうなるのか
N, V, E の等しい n^tot 個の部分系が断熱壁でつながっている
各部分系の取りうるエネルギー準位は厳密に E のみ
そのエネルギー準位の縮退度を Ω とする
先験的等確率の原理より，部分系がある一つの状態（準位ではない）を取る確率は $1/\Omega$

熱力学との関係は

(11.36) $$S = k_{\mathrm{B}} \log \Omega$$

11.5 カノニカル・アンサンブルとマイクロカノニカル・アンサンブルの熱力学的同等性

今度はカノニカル・アンサンブルで密度温度一定のまま部分系のサイズを無限大にする

(11.37) $$t_E = \omega_j e^{-E_j/k_{\mathrm{B}}T}$$

の内で最大のものを t_E^* とすれば $\sum_j t_E \simeq t_E^*$ となり

(11.38) $$\log Q = \log t_E^* = \log \omega_{j^*} - \frac{E_{j^*}}{k_{\mathrm{B}}T} = -\frac{A}{k_{\mathrm{B}}T}$$

であり

(11.39) $$S = \frac{U-A}{T} = k_{\mathrm{B}} \log \omega_{j^*}$$

つまり「熱力学極限」ではマイクロ・カノニカル・アンサンブルとカノニカル・アンサンブルは一致する

演習問題

11-1. グランド・カノニカル・アンサンブルについて。

(1) 粒子数の分散 σ_N^2 が次のように書けることを示せ。

$$\sigma_N^2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = k_B T \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{V,T}$$

(2) 次の関係式を熱力学的に証明せよ。

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{V,T} = -\frac{V^2}{N^2} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{N,T}$$

(3) 次の式で定義される等温圧縮率 κ_T は σ_N^2 とどのような関係にあるか。

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{N,T}$$

11-2. マイクロ・カノニカル・アンサンブルについて。

(1) 系の縮退度が Ω である時、系が個々の状態を取る確率 P_j を求めよ。

(2) $S = -k_B \sum_{j=1}^{\Omega} P_j \log P_j$ である時、エントロピーは Boltzmann の公式を満たすことを示せ。