カノニカルアンサンブル

ミクロカノニカルアンサンブルにおいては孤立した系のみでの話でしたが、温度一定の外部の系と接している系ではどのような確率で振舞うのかみていきます。

ある系 A が別の系 B（熱浴）と接触していて外部から遮断されているもの（系 A と熱浴で孤立系を作っている）を用意する。これでどういった状態を作ったのかというと、熱浴 B によって系を熱平衡状態に保っているというものです。熱浴は、注目する系 (系 A) に対してエネルギーが十分大きいと設定し、注目する系とエネルギーのやり取りが行われても熱浴のエネルギーはほとんど変化しないとします。なので、熱浴は巨視的な状態が変わらないです。これが熱浴の定義そのもので、知りたい系と接触して相互作用しているが、エネルギーが変わらない何かしらの系です。何かしらと言っているように熱浴がどんな粒子の集まりだとかそういったことは必要ないです。系 A に対しては体積 V と粒子数 N が与えられているとします。

このときの全系のエネルギーは

$$E_{tot} = E_A + E_B$$

として問題ないとします（細かい相互作用は無視できる）。このとき A の状態を n として A が状態 n のときのエネルギーを E_n とします (ある状態 n でのエネルギーが E_n という意味で、他の状態 l で同じエネルギー $E_l = E_n$ を持つ場合もある)。全体の系は孤立系なので等確率の原理から、実現確率は全て等しいです (A, B の状態 n, m が $(n_1, m_1), (n_1, m_2), (n_2, m_2), \cdots$ となる確率が全て等しい)。なので、A が状態 n になっている状態数を全体の状態数で割れば、状態 n になっている確率が分かります。

A, B という 2 つの系があるので、A がエネルギー E_n を持った状態 n になっている状態数は $1 \times$ (そのときの B の状態数) で与えられます。状態 n は 1 つしかないから状態数は 1 です。注意ですが、エネルギー E_n の状態 n と、エネルギー $E_l = E_n$ の状態 l は区別できる状態なら区別します (エネルギーが同じでも区別できれば異なった可能な状態だから)。

A が状態 n での B の状態数をエネルギー $E = E_{tot} - E_n$ によって $W_B(E)$ とします。このとき、エントロピーは

$$S(E) = k \log W_B(E)$$

と与えられるので、これを使うと状態数は

$$W_B(E) = \exp[\frac{S(E)}{k}]$$

とできます。というわけで、A が状態 n になっている確率 P_n は大まかには

$$P_n \propto W_B(E) = \exp[\frac{S(E)}{k}]$$

となります。これから計算していって、最後に規格化するという流れでも出せますが、全体の状態数で割ることで規格化されている形まで先に持っていきます。

全体の系の状態数 $W(E_{tot})$ は、$W_B(E)$ に対して A の可能な状態の和をとればいいです。これは系 A, B の 2 つがあり、ある A の状態 i における B の状態数は $W_B(E_{tot} - E_i)$ なので、A の可能な状態に対して和を取れば全体の系で可能な状態数になるからです (例えば、A が状態 A_1 のとき B は 5 通り、A_2 のときは 10 通りなら、全部で 15 通り)。よって全体の状態数は

$$W(E_{tot}) = \sum_i W_B(E_{tot} - E_i)$$

i の和は A が可能な状態全てに対してです。これは状態 i でのエネルギー E_i を足すという意味です。よって、A が状態 n になっている確率は

$$P_n = \frac{W_B(E_{tot} - E_n)}{W(E_{tot})} = \frac{W_B(E_{tot} - E_n)}{\sum_i W_B(E_{tot} - E_i)}$$

と書けます。これを

$$P_n = \frac{W_B(E_{tot} - E_n)}{W_B(E_{tot})} \frac{W_B(E_{tot})}{\sum_i W_B(E_{tot} - E_i)}$$

と書き直して、A の状態 i の依存性を持たない部分 (定数になる部分) を省いた

$$\frac{W_B(E_{tot} - E_n)}{W_B(E_{tot})}$$

この部分を見ていきます。省いた部分はこれの和を取ったものなので、後で簡単に出せます。状態数をエンロトピーにすれば

$$\frac{W_B(E_{tot} - E_n)}{W_B(E_{tot})} = \frac{\exp[\frac{S(E_{tot}-E_n)}{k}]}{\exp[\frac{S(E_{tot})}{k}]} = \exp[\frac{S(E_{tot} - E_n)}{k} - \frac{S(E_{tot})}{k}]$$

$E_{tot} \gg E_n$ ということから $S(E_{tot} - E_n)$ を展開すると

$$\begin{aligned} S(E_{tot} - E_n) &\simeq S(E_{tot}) + \frac{\partial S(E)}{\partial E}|_{E=E_{tot}}(-E_n) \\ &= S(E_{tot}) - \frac{E_n}{T} \end{aligned}$$

なので

$$\frac{W_B(E_{tot} - E_n)}{W_B(E_{tot})} \simeq \exp[\frac{S(E_{tot}) - \frac{E_n}{T}}{k} - \frac{S(E_{tot})}{k}] = \exp[-\frac{E_n}{kT}] = \exp[-\beta E_n] \quad (\beta = \frac{1}{kT})$$

となります。

P_n の残っている部分は、これの和なので

$$\frac{W_B(E_{tot})}{\sum_i W_B(E_{tot} - E_i)} = (\sum_i \exp[-\beta E_i])^{-1}$$

よって、確率 P_n は

$$P_n = \frac{\exp[-\beta E_n]}{\sum_i \exp[-\beta E_i]} = \frac{\exp[-\beta E_n]}{Z}$$

$$Z=\sum_i \exp[-\beta E_i]$$

となります。この確率による分布のものをカノニカル分布といい、このような分布をする集合をカノニカルアンサンブル (canonical ensemble) とか、正準集合とかいいます。そして、確率 P_n は、今見ている系がエネルギー E_n を持つ状態 n になる確率に対応するものです。

この確率はちゃんと規格化されていて、

$$\sum_n P_n = 1$$

となっていることはすぐに分かり、Z は確率の規格化の定数です。この Z を分配関数 (partition function) といい、統計力学における重要な量です。全ての状態の和をとるということから状態和と呼んだりもします。Z はこれまでの話から分かると思いますが、Z は T, V, N に依存しています。これはカノニカルアンサンブルは T, V, N によって与えられていることを反映しています (ミクロカノニカルアンサンブルは E, V, N で与えれています)。

Z は可能な全状態に渡って足しあげる形になっているので、これを全エネルギーに渡って積分する形に書き直すことができて

$$Z=\int_0^\infty dE\ \Omega(E,V,N)e^{-\beta E} \qquad (\Omega dE = W)$$

このように書くことができます。Ω は見ている系 (系 A) の状態密度です。これがちゃんと元の形と対応していることを示しておきます。ミクロカノニカルと同じように状態密度を $0 \sim E$ まで積分して

$$W(E,V,N)=\int_0^E dE'\ \Omega(E',V,N)$$

という量を作ります。Ω は W から

$$\Omega(E,V,N)=\frac{dW(E,V,N)}{dE}$$

であることから、

$$\begin{aligned} Z=\int_0^\infty dE\ \Omega(E,V,N)e^{-\beta E} &= \int_0^\infty dE\frac{dW(E,V,N)}{dE}e^{-\beta E} \\ &= \int_0^\infty dW(E,V,N)\ e^{-\beta E} \end{aligned}$$

となります。これは、この種類の積分 (スチルチェス (Stieltjes) 積分) の性質より、積分の dW の W が変数によって離散的 (今の場合ではエネルギーが離散的) になっていると

$$\int_0^\infty dW(E,V,N)\ f(E)\ \Rightarrow\ \sum_i f(E_i)$$

と置き換えられるので、

$$Z=\sum_i e^{-\beta E_n}$$

となり、最初の分配関数に戻ります。

　今の話を使うことで分配関数が位相積分によって書けることも示しておきます。エネルギーが E 以下の状態数 W は位相積分によって

$$W = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \int dp_1 \cdots dp_{3N} \int dq_1 \cdots dq_{3N} \quad (H(q,p) \leq E)$$

$$\Omega(E,V,N) = \frac{dW(E,V,N)}{dE}$$

H は系の持っているエネルギーだとし、上限を E にとることでエネルギー E までの状態数だとしています。これを

$$Z = \int_0^\infty dE\ \Omega(E,V,N) e^{-\beta E}$$

ここに代入すれば

$$\int_0^\infty dE\ \Omega(E,V,N) e^{-\beta E} = \int_0^\infty dE\ e^{-\beta E} \frac{dW(E,V,N)}{dE}$$

部分積分より

$$\begin{aligned} Z &= \int_0^\infty dE\ e^{-\beta E} \frac{dW(E,V,N)}{dE} \\ &= [e^{-\beta E} W]_0^\infty + \beta \int_0^\infty dE\ e^{-\beta E} W \\ &= \Big[e^{-\beta E} \int dp_1 \cdots dp_{3N} \int dq_1 \cdots dq_{3N} \Big]_0^\infty + \frac{\beta}{(2\pi\hbar)^{3N}} \int_0^\infty dE\ e^{-\beta E} \int dp_1 \cdots dp_{3N} \int dq_1 \cdots dq_{3N} \end{aligned}$$

第一項は、$\exp[-\beta E]$ より上限の無限大では 0、下限の 0 ではエネルギーが 0 であるので積分は 0 となるので、消えます。第二項では

$$\int dE\ e^{-\beta E} \int dp_1 \cdots dp_{3N} \int dq_1 \cdots dq_{3N}$$

を

$$\int dp_1 \cdots dp_{3N} \int dq_1 \cdots dq_{3N} \int dE\ e^{-\beta E}$$

このように並び替えます。このとき、積分範囲は入れ替えによって変更されます。今、$dp_1 \cdots dp_{3N} dq_1 \cdots dq_{3N}$ の積分は $H \leq E$ であるために、この入れ替えによって E の積分範囲は下限が落とされて $H \sim \infty$ になり、位相積分は位相空間での全空間に渡るものへと変更されます。よって、第二項は

$$\int_{all} dp_1 \cdots dp_{3N} dq_1 \cdots dq_{3N} \int_H^\infty dE\ e^{-\beta E} = \frac{1}{\beta} \int_{all} dp_1 \cdots dp_{3N} dq_1 \cdots dq_{3N}\ e^{-\beta H}$$

all というのは全空間であることを表わしています。というわけで、分配関数は

$$Z = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \int_{all} dp_1 \cdots dp_{3N} dq_1 \cdots dq_{3N}\ e^{-\beta H(q,p)}$$

このように位相積分によって表現されます。この導出の流れから分かるように (W を位相積分で求めたので粒子は区別できるとしている)、ギブスの補正が必要な場合では右辺に $1/N!$ がつきます（$W \to W/N!$ になるから)。

分配関数の構造が分かりやすい例を見ておきます。まず、粒子が 1 個あり、その粒子はエネルギーが ϵ_1 か ϵ_2 しか取れないとします。そうすると、この系が可能な状態はエネルギー $E_1 = \epsilon_1$ か $E_2 = \epsilon_2$ を持った状態しかないことになります。なので、系の可能な状態 n は E_1 を持つ n_1 と E_2 を持つ n_2 の 2 通りだけです。よって、可能な状態の和を取る分配関数は

$$Z_1 = \sum_i e^{-\beta E_i} = e^{-\beta\epsilon_1} + e^{-\beta\epsilon_2}$$

となります。Z_1 の 1 は 1 個の粒子であることを表しているだけです。

今度は 2 個の粒子による系だとします。そうすると、可能な状態 n は、2 つの粒子が持つエネルギーの組

$$n_1 = (\epsilon_1, \epsilon_1)\ ,\ n_2 = (\epsilon_2, \epsilon_2)\ ,\ n_3 = (\epsilon_1, \epsilon_2)\ ,\ n_4 = (\epsilon_2, \epsilon_1)$$

による 4 個があることになります (n_3 と n_4 は同じエネルギーですが粒子は区別されているので、状態は区別される)。それぞれの可能な状態 $n_1 \sim n_4$ が持つエネルギーは、和を取ればいいだけなので

$$E_1 = \epsilon_1 + \epsilon_1\ ,\ E_2 = \epsilon_2 + \epsilon_2\ ,\ E_3 = \epsilon_1 + \epsilon_2\ ,\ E_4 = \epsilon_2 + \epsilon_1$$

よって、分配関数は

$$Z_2 = \sum_i e^{-\beta E_i} = e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2} + e^{-\beta E_3} + e^{-\beta E_4}$$

となります (Z_2 の 2 は 2 個の粒子であることを表している)。このように可能な状態に対する和として分配関数は求まります。これは

$$\begin{aligned}
Z_2 &= e^{-\beta(\epsilon_1+\epsilon_1)} + e^{-\beta(\epsilon_2+\epsilon_2)} + e^{-\beta(\epsilon_1+\epsilon_2)} + e^{-\beta(\epsilon_2+\epsilon_1)} \\
&= e^{-\beta\epsilon_1}e^{-\beta\epsilon_1} + e^{-\beta\epsilon_2}e^{-\beta\epsilon_2} + e^{-\beta\epsilon_1}e^{-\beta\epsilon_2} + e^{-\beta\epsilon_2}e^{-\beta\epsilon_1} \\
&= (e^{-\beta\epsilon_1} + e^{-\beta\epsilon_2})^2
\end{aligned}$$

と書くこともできます。この結果は粒子数を一般化できて、N 個の粒子とするなら

$$Z_N = (e^{-\beta\epsilon_1} + e^{-\beta\epsilon_2})^N$$

となります。そして、1 個しか粒子がいないときの分配関数を使って

$$Z_N = Z_1^N$$

と書けることも分かります。これは単に分かりやすい例というだけでなく、2 準位系 (粒子の取れる状態が 2 つの系) の例として出てくるものです。

ここまでは見ている系が 1 つだけのものを見てきましたが、複数の系があるとして、それぞれのエネルギーが $E_a, E_b, E_c, \cdots$ と与えられていて

$$E = E_a + E_b + E_c \cdots$$

のようになっているとします。$a, b, c, \cdots$ の各状態を $i, j, k \cdots$ とすると

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{(i,j,k,\cdots)} \exp[-\beta(E_i + E_j + E_k \cdots] \\ &= Z_a Z_b Z_c \cdots \end{aligned}$$

のようになり、各分配関数の積で求まることが簡単に出てきます。$Z_a = Z_b = \cdots$ とすると (同じ系を複数作った場合)、これは先ほどの 2 準位系の話で N 個の粒子としたときと同じ形になっていることも分かります。同じになるのは粒子がお互いに独立だとしているので、まとめて 1 つの系として考えてもバラバラの系で考えても同じだからです。

確率分布が求まったので系の平均エネルギーは

$$< E >= \sum_n E_n P_n$$

で計算できて、これは変形していくと

$$\begin{aligned} < E >= \sum_n E_n \frac{\exp[-\beta E_n]}{Z} &= \frac{1}{Z}\frac{\partial}{\partial \beta}(\sum_n \exp[-\beta E_n]) \\ &= \frac{1}{Z}\frac{\partial}{\partial \beta} Z \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta}(\log Z) \end{aligned}$$

となり、分配関数の微分で求めれることが分かります。もしくは、温度 T の微分で表すと

$$< E >= -\frac{\partial T}{\partial \beta}\frac{\partial}{\partial T}(\log Z) = kT^2 \frac{\partial}{\partial T}(\log Z)$$

になります。微分による変形がよく分からないなら、逆に計算を辿って行けばわかると思います。また、この式と系が複数あるときには分配関数が積で表されたことからわかるように、エネルギーは和を取ればいいことになり

$$< E >=< E_1 > + < E_2 > + \cdots$$

と与えれます。ここで求まった平均エネルギーが熱力学での内部エネルギーに対応すると考えられます。実際に 3 次元での古典的な理想気体で計算してみれば、

$$< E >= \frac{3}{2} NkT$$

といった結果を導くことができます。

このように分配関数から物理量を計算することができて、特に重要なのがヘルムホルツの自由エネルギー F が

$$F(T, V, N) = -kT \log Z(T, V, N)$$

と与えれる点です (統計力学の構造を詳細に理解しようと思わない限り、こう定義したら上手くいった程度の理解で十分です)。熱力学での定義は

$$F = U - TS$$

となっていて、これと今の定義は等価になっています。U は内部エネルギー、T は温度、S はエントロピーです。この 2 つのヘルムホルツの自由エネルギーの定義が等価であることを単純な考えを使って示します。

そのためには上で理想気体を例に示しましたが、平均エネルギー E と内部エネルギー U が等しいことを要求するだけです (平均エネルギーを単に E とします)。熱力学において、エントロピーはヘルムホルツの自由エネルギーの全微分

$$dF = -PdV - SdT$$

から、V を固定した偏微分によって

$$S = -(\frac{\partial F}{\partial T})_V$$

と求められます。今は V は固定されているので、添え字の V は省いていきます。これを使うと内部エネルギーははヘルムホルツの自由エネルギーから

$$\begin{aligned}
F &= U - TS \\
&= U + T\frac{\partial F}{\partial T} \\
\frac{U}{T} &= \frac{\partial F}{\partial T} - \frac{F}{T} \\
&= T\frac{\partial}{\partial T}\frac{F}{T} \\
U &= T^2\frac{\partial}{\partial T}\frac{F}{T}
\end{aligned}$$

と求まることが分かります。これと分配関数による E の式と $F = -\beta \log Z$ を使うと

$$E = kT^2\frac{\partial}{\partial T}(\log Z) = kT^2\frac{\partial}{\partial T}\frac{F}{kT} = T^2\frac{\partial}{\partial T}\frac{F}{T} \quad (F = -\beta \log Z)$$

となり、同じ式になります。よって、平均エネルギーと内部エネルギーが等しいと考えることで、自由エネルギーの定義は等価になっていると言えます (下の補足も参照)。他にもヘルムホルツの自由エネルギーを体積で微分すると圧力が求まるという熱力学での関係を再現できます。

このようにヘルムホルツの自由エネルギーが分配関数から分かるので、熱力学の関係式を使うことでで内部エネルギー、エントロピーが求まり、さらにエネルギーがわかれば比熱もわかるので必要な物理量を求めることができるようになります。

熱力学の関係を使って求まる関係をまとめると

$$
\begin{aligned}
E &= -\frac{\partial}{\partial \beta}(\log Z) = F + TS \\
F &= -kT \log Z = E - TS \\
S &= -\frac{\partial F}{\partial T} \\
C &= \frac{\partial E}{\partial T} \\
P &= -\frac{\partial F}{\partial V}
\end{aligned}
$$

となっています (P は圧力 ,C は定積比熱)。これらはカノニカルアンサンブルで求まる量としてよく出てくるので覚えておくと便利です。

エントロピー S が $F = -\beta \log Z$ の T 微分で求まることを示しておきます。そのために、エントロピーが確率 P_n によって

$$
S = -k \sum_n P_n \log P_n \tag{1}
$$

と与えられるとします。そうすると、確率 P_n を分配関数にすることで

$$
\begin{aligned}
S =& -k \sum_n P_n \log \frac{e^{-\beta E_n}}{Z} \\
=& -k \sum_n P_n(-\beta E_n - \log Z) \\
=& k \log Z + k\frac{1}{kT} \sum_n P_n E_n \\
=& k \log Z + \frac{1}{T} < E > \\
=& k \log Z + kT\frac{d}{dT}(\log Z)
\end{aligned}
$$

そして、F の T 微分は

$$
\frac{\partial F}{\partial T} = -k \log Z - kT\frac{d}{dT}(\log Z)
$$

となっているので、エントロピーは

$$
S = -\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{E - F}{T}
$$

となって、ヘルムホルツの自由エネルギーの T 微分で求まります。(1) でエントロピーを与えて問題ないことは、熱力学において、F の全微分 (V, N が一定) が

$$
dF = -SdT
$$

となっていることから

$$\frac{\partial F}{\partial T} = -S$$

という関係が出てくることから言えます (より細かいことは「情報エントロピーとの関係」を見てください)。

いろいろとカノニカルアンサンブルでの関係を見てきましたが、分配関数を求めるだけでもろもろの物理量が求まるというわかりやすい性質をもっているためにミクロカノニカルアンサンブルに比べて大抵の問題に対して簡単になっています。ミクロカノニカルとカノニカルの大まかな違いは、ミクロカノニカルはエネルギーを指定して与えれているのに対して、カノニカルは様々なエネルギーを取ることができ、温度 T は指定されているという点です。エネルギーが一定という条件をなくすことによって計算が簡単になっているとも言えます。

統計力学では $T \to \infty$ や $T \to 0$ の極限を取ることが多々あるので、それの例として分配関数に対して $T \to 0$ の極限を取ってみます。分配関数は

$$Z = \sum_i \exp[-\beta E_i] = \exp[-\beta E_1] + \exp[-\beta E_2] + \cdots$$

となっていますが、エネルギーの最低値を E_{min} として

$$Z = W_{min} \exp[-\beta E_{min}] + \exp[-\beta E_1] + \cdots = W_{min} \exp[-\beta E_{min}] + \sum_n \exp[-\beta E_n]$$

と書くことにします。W_{min} は E_{min} となる状態数で、第二項は E_{min} とならない状態に対する和です。これは

$$W_{min} \exp[-\beta E_{min}] + \sum_n \exp[-\beta E_n] = e^{-\beta E_{min}} \big(W_{min} + \sum_n \exp[-\beta(E_n - E_{min})]\big)$$

と変形できます。E_{min} は最低値だとしているので $E_n - E_{min} > 0$ です。

ここで $T \to 0$ の極限を取ると、これは $\beta \to \infty$ のことなので、括弧内の第二項は $E_n - E_{min} > 0$ から W_{min} より無視できるほどに小さくなります。このことを使えば、例えば $\log Z$ とすると、$T \to 0$ で

$$\begin{aligned}
\log Z =& \log \big[e^{-\beta E_{min}} (W_{min} + \sum_n \exp[-\beta(E_n - E_{min})])\big] \\
\Rightarrow& \log[e^{-\beta E_{min}} W_{min}] \\
=& -\beta E_{min} + \log W_{min} \qquad (\log e^x = x\ ,\ \log(xy) = \log x + \log y)
\end{aligned}$$

となります (2 行目で $T \to 0$ にしている)。また、E_{min} となる状態の確率 P_{min} は $T = 0$ において

$$P_{min} = \frac{e^{-\beta E_{min}}}{Z} \ \Rightarrow \ \frac{e^{-\beta E_{min}}}{e^{-\beta E_{min}} W_{min}} = \frac{1}{W_{min}}$$

となって、最低値を取る状態数の逆数となります。状態が E_{min} でない E_n となる確率は $T = 0$ において

$$P_n = \frac{e^{-\beta E_n}}{Z} \ \Rightarrow \ \frac{e^{-\beta E_n}}{e^{-\beta E_{min}} W_{min}} = \frac{e^{-\beta(E_n - E_{min})}}{W_{min}} = 0$$

となって、0 になります。よって、$T = 0$ においてはエネルギーが最低値となる状態しか実現しません。エネルギーが最低値となる状態は基底状態、それより大きなエネルギーを持った状態は励起状態と呼ばれます。なので、$T = 0$(絶対零度) では基底状態になっていると言えます。

・**調和振動子の場合**

- **古典的な調和振動子**

1 個の古典的な 1 次元調和振動子による系を計算してみます。古典論での調和振動子のエネルギーは連続値なので位相積分で考えることになり、分配関数を

$$Z = \frac{1}{2\pi\hbar}\int dp\int dq\exp[-\frac{H(p,q)}{kT}]$$

とします。

1 個の 1 次元調和振動子の場合を計算するので、1 次元調和振動子のハミルトニアン (エネルギー)

$$H(p,q) = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2q^2}{2}$$

を使います。これを分配関数に入れて

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{2\pi\hbar}\int\int dpdq\exp[-\beta(\frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2q^2}{2})] \quad (\beta = \frac{1}{kT}) \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar}\int dp\exp[-\beta\frac{p^2}{2m}]\int dq\exp[-\beta\frac{m\omega^2q^2}{2}] \end{aligned}$$

これは両方ともガウス積分

$$\int dx\exp[-ax^2] = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

の形をしているので

$$Z = \frac{1}{2\pi\hbar}\sqrt{\frac{2m\pi}{\beta}}\sqrt{\frac{2\pi}{\beta m\omega^2}} = \frac{kT}{\hbar\omega}$$

となります。

これを同じ振動数を持つ N 個の調和振動子による系 (調和振動子はお互いに影響しあわない) とするなら、分配関数のエネルギーが N 個の調和振動子によるものだとして

$$Z_N = \frac{1}{(2\pi\hbar)^N}\int dp_1\cdots dp_N\int dq_1\cdots dq_N\exp[-\beta\sum_{i=1}^{N}H(p_i,q_i)]$$

とすればいいです。右辺を見てみると

$$\begin{aligned} Z_N &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^N}\int dp\cdots dp_N\int dq\cdots dq_N\exp[-\beta\sum_{i=1}^{N}H(p_i,q_i)] \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar}\int dp_1\int dq_1\exp[-\beta H(p_1,q_1)]\cdots\frac{1}{2\pi\hbar}\int dp_N\int dq_N\exp[-\beta H(p_N,q_N)]\cdots \\ &= Z_1\cdots Z_N = \qquad Z^N \end{aligned}$$

となっているので、これは調和振動子 1 個の系を N 個用意したものと同じになります (調和振動子はお互いに影響を与えないとしているので、N 個をまとめて 1 つの系にするのと、1 個の系が N 個あるとするのは同じ)。というわけで、調和振動子 1 個での分配関数 Z を Z^N にすればいいだけです。

N 個の調和振動子による分配関数が求まったので平均エネルギー、ヘルムホルツの自由エネルギー、エントロピー、比熱を求められて

$$
\begin{aligned}
E &= -\frac{\partial \log Z^N}{\partial \beta} = -N\frac{\partial \log(\frac{kT}{\hbar\omega})}{\partial \beta} = N\frac{\partial \log(\frac{\hbar\omega}{kT})}{\partial \beta} = N\frac{\partial \log \beta\hbar\omega}{\partial \beta} = N\frac{\hbar\omega}{\beta\hbar\omega} = NkT \\
F &= -kT\log Z^N = -NkT\log(\frac{kT}{\hbar\omega}) \\
S &= -\frac{\partial F}{\partial T} = Nk\log(\frac{kT}{\hbar\omega}) + NkT\frac{\partial}{\partial T}\log(\frac{kT}{\hbar\omega}) = Nk\log(\frac{kT}{\hbar\omega}) + NkT\frac{\hbar\omega}{kT}\frac{k}{\hbar\omega} = Nk\big(\log(\frac{kT}{\hbar\omega}) + 1\big) \\
C &= \frac{\partial E}{\partial T} = Nk
\end{aligned}
$$

- **量子論での調和振動子**

量子論での調和振動子のエネルギーは

$$
E = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega
$$

と与えられているので、分配関数は位相積分でなく和によって

$$
\begin{aligned}
Z &= \sum_{n=0}^{\infty}\exp[-\beta(n + \frac{1}{2})\hbar\omega] \\
&= \exp[-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega]\sum_{n=0}^{\infty}\exp[-n\beta\hbar\omega]
\end{aligned}
$$

Σ の部分は見てわかるとおり

$$
\begin{aligned}
\sum_{n=0}^{\infty}e^{-n\beta\hbar\omega} &= 1 + e^{-\beta\hbar\omega} + e^{-2\beta\hbar\omega} + e^{-3\beta\hbar\omega} + \cdots \\
&= 1 + e^{-\beta\hbar\omega} + (e^{-\beta\hbar\omega})^2 + (e^{-\beta\hbar\omega})^3 + \cdots
\end{aligned}
$$

という無限等比数列になっているので、等比数列の和の公式

$$
\sum_{k=0}^{n} ar^k = \frac{a(1 - r^{n+1})}{1 - r} \quad (r \neq 1\ ,\ -1 < r < 1)
$$

において、n が無限大で 0 に収束することを踏まえることで ($\beta\hbar\omega = 0$ でないなら $e^{-\beta\hbar\omega} < 1$)

$$\sum_{n=0}^{\infty} \exp[-n\beta\hbar\omega] = \lim_{n\to\infty} \frac{1-e^{-n\beta\hbar\omega}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}} = \frac{1}{1-e^{-\beta\hbar\omega}}$$

といったわけで分配関数は

$$Z = \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}}$$

N 個あるとするなら、これを N 乗すればいいです。

ただこの形だとエントロピーとかを求めるための微分が面倒なので、ちょっと変形させて

$$Z = \frac{e^{\beta\hbar\omega/2}e^{-\beta\hbar\omega/2}}{e^{\beta\hbar\omega/2}(1-e^{-\beta\hbar\omega})} = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega/2}-e^{-\beta\hbar\omega/2}} = \frac{1}{2\sinh(\beta\hbar\omega/2)}$$

このように双曲線関数を使った形に書き換えると微分が格段に簡単になります。微分を実行していくと

$$E = -\frac{\partial}{\partial\beta}\log Z = \frac{\partial}{\partial\beta}\log\left(2\sinh(\frac{\beta\hbar\omega}{2})\right) = \frac{2\cosh(\frac{\beta\hbar\omega}{2})}{2\sinh(\frac{\beta\hbar\omega}{2})}\frac{1}{2}\hbar\omega = \frac{1}{2}\hbar\omega\coth(\frac{\beta\hbar\omega}{2})$$

$$F = -kT\log Z = kT\log\left(2\sinh(\frac{\beta\hbar\omega}{2})\right)$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = -k\log\left(2\sinh(\frac{\beta\hbar\omega}{2})\right) + kT\frac{2\cosh(\frac{\beta\hbar\omega}{2})}{2\sinh(\frac{\beta\hbar\omega}{2})}\frac{1}{2}\frac{\hbar\omega}{kT^2}$$

$$= -k\log\left(2\sinh(\frac{\beta\hbar\omega}{2})\right) + \frac{1}{2}\frac{\hbar\omega}{T}\coth(\frac{\beta\hbar\omega}{2})$$

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T}\frac{1}{2}\hbar\omega\coth(\frac{\beta\hbar\omega}{2})$$

$$= \frac{\hbar\omega}{2}\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\cosh(\frac{\beta\hbar\omega}{2})}{\sinh(\frac{\beta\hbar\omega}{2})}\right)$$

$$= \frac{\hbar\omega}{2}\left(-\frac{\sinh(\frac{\beta\hbar\omega}{2})}{\sinh(\frac{\beta\hbar\omega}{2})}\frac{\hbar\omega}{2kT^2} + \frac{\cosh(\frac{\beta\hbar\omega}{2})}{\sinh^2(\frac{\beta\hbar\omega}{2})}\cosh(\frac{\beta\hbar\omega}{2})\frac{\hbar\omega}{2kT^2}\right)$$

$$= \frac{\hbar\omega}{2}\left(-\frac{\hbar\omega}{2kT^2} + \frac{\cosh^2(\frac{\beta\hbar\omega}{2})}{\sinh^2(\frac{\beta\hbar\omega}{2})}\frac{\hbar\omega}{2kT^2}\right)$$

$$= -\frac{\hbar\omega}{2}\frac{\hbar\omega}{2kT^2}\left(1-\frac{\cosh^2(\frac{\beta\hbar\omega}{2})}{\sinh^2(\frac{\beta\hbar\omega}{2})}\right)$$

$$= -\frac{(\hbar\omega)^2}{4kT^2}\left(\frac{\sinh^2(\frac{\beta\hbar\omega}{2})-\cosh^2(\frac{\beta\hbar\omega}{2})}{\sinh^2(\frac{\beta\hbar\omega}{2})}\right)$$

$$= k(\frac{\hbar\omega}{2kT})^2\frac{1}{\sinh^2(\frac{\beta\hbar\omega}{2})}$$

ここで求まったものの高温極限（$T\to\infty$）をとってみます

$$
\begin{aligned}
&Z = \frac{1}{2\sinh(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega)} \ \Rightarrow \ \frac{1}{\beta\hbar\omega} \\
&E = \frac{1}{2}\hbar\omega\coth(\frac{\beta\hbar\omega}{2}) \ \Rightarrow \ \frac{1}{2}\hbar\omega\frac{2}{\beta\hbar\omega} = kT \\
&S = -k\log\left(2\sinh(\frac{\beta\hbar\omega}{2})\right) + \frac{1}{2}\frac{\hbar\omega}{T}\coth(\frac{\beta\hbar\omega}{2}) \\
&\qquad \Rightarrow \ -k\log(\beta\hbar\omega) + \frac{\hbar\omega}{T}\frac{2}{\beta\hbar\omega} \simeq -k\log(\beta\hbar\omega) = k\log(\frac{kT}{\hbar\omega}) \\
&C = \frac{k(\frac{\hbar\omega}{2kT})^2}{\sinh^2(\frac{\beta\hbar\omega}{2})} \ \Rightarrow \ \frac{k(\frac{\hbar\omega}{2kT})^2}{(\frac{\beta\hbar\omega}{2})^2} = k(\frac{\hbar\omega}{2kT})^2(\frac{2kT}{\hbar\omega})^2 = k
\end{aligned}
$$

古典論では

$$
\begin{aligned}
&Z = \frac{1}{\beta\hbar\omega} \\
&E = kT \\
&S = k(\log(\frac{kT}{\hbar\omega}) + 1) \simeq k\log(\frac{kT}{\hbar\omega}) \\
&C = Nk
\end{aligned}
$$

なので高温で一致しています。

今度は低温極限をとります（$T \to 0$ ，$\beta \to \infty$）

$$Z = \frac{e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}} \ \Rightarrow \ e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}$$

$$E = \frac{1}{2}\hbar\omega\coth(\frac{\beta\hbar\omega}{2}) = \frac{1}{2}\hbar\omega\frac{e^{\frac{\beta\hbar\omega}{2}}+e^{\frac{-\beta\hbar\omega}{2}}}{e^{\frac{\beta\hbar\omega}{2}}-e^{\frac{-\beta\hbar\omega}{2}}} \ \Rightarrow \ \frac{1}{2}\hbar\omega$$

$$\begin{aligned}
S &= -k\log\big(2\sinh(\frac{\beta\hbar\omega}{2})\big) + \frac{1}{2}\frac{\hbar\omega}{T}\coth(\frac{\beta\hbar\omega}{2}) \\
&= -k\log(e^{\frac{\beta\hbar\omega}{2}}-e^{\frac{-\beta\hbar\omega}{2}}) + \frac{1}{2}\frac{\hbar\omega}{T}\frac{e^{\frac{-\beta\hbar\omega}{2}}(e^{\beta\hbar\omega}+1)}{e^{\frac{-\beta\hbar\omega}{2}}(e^{\beta\hbar\omega}-1)} \\
&= -k\log\big(e^{\frac{\beta\hbar\omega}{2}}(1-e^{-\beta\hbar\omega})\big) + \frac{1}{2}\frac{\hbar\omega}{T}\frac{(e^{\beta\hbar\omega}+1)}{(e^{\beta\hbar\omega}-1)} \\
&= -k\frac{\beta\hbar\omega}{2} - k\log(1-e^{-\beta\hbar\omega}) + \frac{1}{2}\frac{\hbar\omega}{T}\frac{(e^{\beta\hbar\omega}+1)}{(e^{\beta\hbar\omega}-1)} \\
&= -k\log(1-e^{-\beta\hbar\omega}) - \frac{\hbar\omega}{2T}\frac{(e^{\beta\hbar\omega}-1)}{(e^{\beta\hbar\omega}-1)} + \frac{1}{2}\frac{\hbar\omega}{T}\frac{(e^{\beta\hbar\omega}+1)}{(e^{\beta\hbar\omega}-1)} \\
&= -k\log(1-e^{-\beta\hbar\omega}) + \frac{\hbar\omega}{T}\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega}-1} \\
&\quad \Rightarrow \ -k\log 1 + \frac{\hbar\omega}{T}e^{-\beta\hbar\omega} = \frac{\hbar\omega}{T}e^{-\beta\hbar\omega} \ \Rightarrow \ 0
\end{aligned}$$

$$C = \frac{k(\frac{\hbar\omega}{2kT})^2}{\sinh^2(\frac{\beta\hbar\omega}{2})} = \frac{k(\frac{\hbar\omega}{2kT})^2}{(e^{\frac{\beta\hbar\omega}{2}}-e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}})^2} \ \Rightarrow \ k(\frac{\hbar\omega}{2kT})^2 e^{-\beta\hbar\omega} \ \Rightarrow \ 0$$

これで量子論においては絶対零度でエントロピー、比熱は 0 になったので熱力学の第三法則を満たしていることになります。ちなみに、最後の 2 つは

$$\frac{\hbar\omega}{kT} = \beta\hbar\omega = x$$

とすれば、余計な係数は無視して

$$\lim_{x\to\infty} xe^{-x} = \lim_{x\to\infty}\frac{x}{e^x} \ , \ \lim_{x\to\infty} x^2e^{-x} = \lim_{x\to\infty}\frac{x^2}{e^x}$$

と書けて、これはロピタルの定理（「$'$」は x 微分）

$$\lim_{x\to\infty}\frac{f(x)}{g(x)} = \lim_{x\to\infty}\frac{f'(x)}{g'(x)} = \lim_{x\to\infty}\frac{f''(x)}{g''(x)} = \cdots$$

を使うことで

$$\lim_{x\to\infty}\frac{x}{e^x} = \lim_{x\to\infty}\frac{1}{e^x} = 0 \ , \ \lim_{x\to\infty}\frac{x^2}{e^x} = \lim_{x\to\infty}\frac{2x}{e^x} = \lim_{x\to\infty}\frac{2}{e^x} = 0$$

となるからです。これは発散速度の例でよく目にする

$$\lim_{x\to\infty}\frac{x^n}{e^x}=0$$

のことで、x^n より e^x のほうが $x\to\infty$ で早く無限大に近づくというだけです。

古典論と量子論での両方を見てきましたがここで少しまとめてみます

量子論における高温領域で古典論近似が上手いことできており、その理由は高温になることで量子論でのエネルギーの量子化、零点振動というものが消されてしまうからです。零点振動を無視できるというのはエネルギーの式を exp の形に変えてやればわかります。

さらに古典論で低温にもっていったときに比熱、エントロピーが 0 にならなかったのが量子論では 0 になっていることが確認できました。これが意味していることは低温になることで量子論による効果が表面に出始めるということです。つまり、高温では熱運動による支配が強く、低温では熱運動が弱くなっていきこうした量子効果による影響が無視できなくなるということです (古典論は高温でのみ有効)。

・補足

ヘルムホルツの自由エネルギー $F=-\beta\log Z$ が熱力学での定義 $F=U-TS$ と対応していることを別の方向から示します。まず、確率分布の性質を見ていきます。2 つの系 A,B があり、全体の系 $A+B$ は孤立系だとします (等確率の原理が使える)。A はエネルギー E_A、B はエネルギー E_B を持つとします。そうすると、それぞれの状態密度を Ω_A,Ω_B とすれば、A がエネルギー E_A、B がエネルギー E_B を持つ全体の状態密度 Ω はそれぞれの状態数の積でいいので

$$P(E_A)=\frac{W_A(E_A)W_B(E-E_A)}{W(E)}$$

と書けます。ここで、一般的に粒子数 N か体積 V が十分大きいとき状態数は

$$W\sim\exp[N\sigma(\frac{E}{N})],\ \exp[V\sigma(\frac{E}{V})]\quad(\sigma>0\ ,\ \sigma'>0\ ,\ \sigma''<0)$$

という振る舞いをすることが示されています。実際に具体的に求まる状態数から似たような振る舞いを見ることができます (これの一般的な証明は複雑なので省きます)。「$'$」は変数による微分です。このため、E の増加に対して状態数 $W(E)$ は急激に増加します。これに対して、$W(E_1-E)$ は E の増加によって急激に減少していきます。というわけで、$W_A(E_A)$ と $W_B(E-E_A)$ の積である確率 $P(E_A)$ はどこかの値を頂点にする山の形をした関数になります (E の増加によって $W(E)$ が支配的な領域から $W(E_1-E)$ が支配的な領域に移る)。その頂点となる E_A を E^* とします。

N が大きいとして $W(E)$ を E で微分してみると

$$\frac{dW}{dE}\sim\frac{d}{dE}(N\sigma(\frac{E}{N}))e^{N\sigma}=\sigma'e^{N\sigma}\ ,\ \frac{d^2W}{dE^2}\sim(\frac{\sigma''}{N}+\sigma'^2)e^{N\sigma}\sim\sigma'^2e^{N\sigma}$$

という急激な傾きの変化をしているのが分かるので、この山は E^* 付近で急激に増加して減少する鋭い頂点を持つことが分かります ($W(E_1-E)$ ではマイナスになるから減少する)。確率 $P(E_A)$ が E^* で急激に最大値を持つということは、実現されるエネルギーは E^* にほぼなると言えます (エネルギーを測定したら E^* 付近の値ばかり観測される)。なので、E^* は平均エネルギーと同じだと見なせます。面倒なので詳細は省きますが確率論の考えを使うと (標準偏差とか分散のあたり)、E の値は E^* から大体 $1/\sqrt{N}$ 程度の範囲に収まります。

これで準備ができたので、ヘルムホルツの自由エネルギーの形を求めます。エントロピーはボルツマンの関係によって与えられ、状態数 W は状態密度 Ω によって $W=\Omega\Delta E$ と与えられるので

$$S(E,V,N)=k\log W=k\log(\Omega\Delta E)$$

確率の規格化である分配関数が状態密度を使うと

$$Z(T,V,N)=\int_0^\infty dE\ \Omega(E,V,N)e^{-\beta E}$$

であったことからも分かるように、エネルギー E になる確率 $P(E)$ は

$$P(E)=\frac{1}{Z}\Omega(E,V,N)e^{-\beta E}$$

で与えられます。そうすると

$$S(E,V,N)=k\log(ZP(E)e^{\beta E}\delta E)$$

と書けます。
　ここで、粒子数 N は十分大きく、エネルギーは E^* だとして

$$S(E^*,V,N)=k\log(ZP(E^*)e^{\beta E^*}\delta E)=k(\log Z+\log[P(E^*)\delta E]+\log e^{\beta E^*})$$

とします。これの各項の大体の大きさを比べてみます。$\log Z$ は

$$E=-\frac{\partial}{\partial\beta}(\log Z)$$

なので、大体 βE です。$E=E^*$ はほぼ観測される値なので平均エネルギーと見なせます。そうすると、上での理想気体の例から分かるように、粒子数とエネルギーを含んでいるはずなので、大体 $E\sim NT$ 程度だとして

$$\log Z\sim\beta E\sim N$$

$\log e^{\beta E^*}$ も同じで $\beta E^*\sim N$ となります。残っている確率部分は $P(E^*)$ は E^* で急激に鋭くなる関数なので、山の幅を ΔE とした

$$P(E^*)\Delta E$$

は $P(E)$ を E で積分したものとほぼ同じになっていると考えられます (底辺 ΔE、高さ $P(E^*)$ の三角形、もしくは長方形の面積が可能な E の範囲の積分と大体同じになると考える)。よって、$P(E)$ を可能な E の範囲で積分したものは確率の規格化なので 1 になることから

$$P(E^*)\Delta E\sim 1$$

$$P(E^*)\sim\frac{1}{\Delta E}$$

となります。そうすると

$$\log[P(E^*)\delta E]\sim\log[\frac{\delta E}{\Delta E}]$$

δE はミクロカノニカルで言えば、系のエネルギー幅に対応するものなので、そんなに大きく取れません。なので、$\delta E/\Delta E$ が極端に大きな値になるとは考えられません (その上対数を取っている)。よって、この項は無視できると考えれば

$$S(E^*, V, N) = k \log Z(T, V, N) + \frac{E^*}{T}$$

ちなみに、E^* は T, V, N で決まる量なので (分配関数は T, V, N を変数に持ち、それに対応する確率を最大にする E^* だから)、左辺のエントロピーの変数は本質的には T, V, N です。これを

$$k \log Z(T, V, N) = S(T, V, N) - \frac{E^*(T, V, N)}{T}$$

と変形すれば、これは熱力学でのヘルムホルツの自由エネルギーの定義

$$F(T, V, N) = U(T, V, N) - TS(T, V, N)$$

を書き換えた

$$-\frac{F(T, V, N)}{T} = S(T, V, N) - \frac{U(T, V, N)}{T}$$

と対応しているのが分かります。よって、ヘルムホルツの自由エネルギーを

$$F(T, V, N) = -\beta^{-1} \log Z(T, V, N)$$

と定義すれば、熱力学の関係を満たすことができます。