

グランドカノニカルアンサンブル

グランドカノニカルアンサンブルの基本的な部分について見ていきます。導出の流れはカノニカルアンサンブルと同じなので、「カノニカルアンサンブル」でした話はある程度省略しています。

カノニカルアンサンブルは、ある見ている系 A を熱浴 B にくっつけて考えることで熱平衡にしましたが、ここではさらに粒子の源となる系 (粒子浴) をくっつけることで熱平衡になっていると考えます。粒子浴は何かというと、熱浴でのエネルギーのやり取りを粒子のやり取りに置き換えたもので、見ている系と粒子のやり取りをするものです。そして熱浴と同じように、見ている系と粒子のやり取りを行っても粒子浴はその系よりも大量の粒子を持っているので巨視的には何も変わらないというように設定します。この熱粒子浴 (熱浴と粒子浴) と見ている系が接触していて、全体としては孤立系となっているとします。これからは単に熱浴と言ってしまう。

考え方はカノニカルアンサンブルに粒子数が変化するというを加えればいいだけです。カノニカルアンサンブルと同じで全体の系のエネルギーは系 A のエネルギーを E_A 、熱浴 B のエネルギーを E_B として

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

そして全粒子数 N_{tot} は、見ている系の粒子数を N_A 、熱浴の粒子数を N_B として

$$N_{tot} = N_A + N_B$$

熱浴のエネルギー E_B と粒子数 N_B は変化しないとします。

エントロピーはエネルギーだけでなく粒子数も変数と持つことになるので

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

これより、状態数は

$$W(E, N) = \exp\left[\frac{S(E, N)}{k}\right]$$

と書けます。

全体の系は孤立系なので等確率の原理を使います。系 A が状態 n になっているとして、そのときのエネルギーを E_n 、粒子数を N_n とします (たとえ同じエネルギーと粒子数を持っていても区別できるなら異なった状態です)。このときの全体の系の状態数を $W(E_{tot}, N_{tot})$ 、熱浴 B の状態数を

$$W_B(E_{tot} - E_n, N_{tot} - N_n)$$

とします。カノニカルアンサンブルのときと同じように考えると (適当に選んだ A の可能な状態 n は当然 1 個に決まるので、状態数は 1)、これから全体の状態数は

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

と書けます (系 A が可能な全ての状態に対して和を取れば全体の状態数になります)。 i は A が可能な状態 i に対する添え字で、状態 i でのエネルギーが E_i 、粒子数が N_i という意味です。

というわけで、系 A が状態 n となる確率は

$$P_n \propto W_B(E_{tot} - E_n, N_{tot} - N_n)$$

となります。これを全体の状態数で割って確率を規格化して

$$\begin{aligned} P_n &= \frac{W_B(E_{tot} - E_n, N_{tot} - N_n)}{W(E_{tot}, N_{tot})} \\ &= \frac{W_B(E_{tot} - E_n, N_{tot} - N_n)}{W_B(E_{tot}, N_{tot})} \frac{W_B(E_{tot}, N_{tot})}{W(E_{tot}, N_{tot})} \\ &= \frac{W_B(E_{tot} - E_n, N_{tot} - N_n)}{W_B(E_{tot}, N_{tot})} \frac{W_B(E_{tot}, N_{tot})}{\sum_i W_B(E_{tot} - E_i, N_{tot} - N_i)} \end{aligned}$$

この E_n を含んでいる

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

を計算します。これは

$$\begin{aligned} \frac{W_B(E_{tot} - E_n, N_{tot} - N_n)}{W_B(E_{tot}, N_{tot})} &= \frac{\exp[S(E_{tot} - E_n, N_{tot} - N_n)/k]}{\exp[S(E_{tot}, N_{tot})/k]} \\ &= \exp\left[\frac{S(E_{tot} - E_n, N_{tot} - N_n)}{k} - \frac{S(E_{tot}, N_{tot})}{k}\right] \end{aligned}$$

$E_{tot} \gg E_n, N_{tot} \gg N_n$ ということからエントロピーを展開すると

$$\begin{aligned} S(E_{tot} - E_n, N_{tot} - N_n) &= S(E_{tot}, N_{tot}) + \frac{\partial S(E, N)}{\partial E} \Big|_{E=E_{tot}} (-E_n) + \frac{\partial S(E, N)}{\partial N} \Big|_{N=N_{tot}} (-N_n) \\ &= S(E_{tot}, N_{tot}) - \frac{E_n}{T} + \frac{\mu N_n}{T} \end{aligned}$$

ここで化学ポテンシャルの関係

$$\frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\mu}{T}$$

を使っています。よって

$$\begin{aligned}
& \exp\left[\frac{S(E_{tot} - E_n, N_{tot} - N_n)}{k} - \frac{S(E_{tot}, N_{tot})}{k}\right] \\
&= \exp\left[\frac{S(E_{tot}, N_{tot}) - \frac{E_n}{T} + \frac{\mu N_n}{T}}{k} - \frac{S(E_{tot}, N_{tot})}{k}\right] \\
&= \exp\left[\frac{-E_n + \mu N_n}{kT}\right] \\
&= \exp[-\beta(E_n - \mu N_n)] \quad (\beta = \frac{1}{kT}) \\
P_n &\propto \exp[-\beta(E_n - \mu N_n)]
\end{aligned}$$

このようになり、これに従う分布がグランドカノニカル分布で、その集合をグランドカノニカルアンサンブル (grand canonical ensemble) と呼びます。もしくは大正準分布と呼んだりもします。

規格化部分は、これの和なので

$$\frac{W_B(E_{tot}, N_{tot})}{\sum_i W_B(E_{tot} - E_i, N_{tot} - N_i)} = \left(\sum_i \exp[-\beta(E_i - \mu N_i)]\right)^{-1}$$

と求められます。というわけで、系 A が状態 n になっている確率は

$$\begin{aligned}
P_n &= \frac{\exp[-\beta(E_n - \mu N_n)]}{\sum_i \exp[-\beta(E_i - \mu N_i)]} = \frac{\exp[-\beta(E_n - \mu N_n)]}{\Xi(T, V, \mu)} \\
\Xi(T, V, \mu) &= \sum_i \exp[-\beta(E_i - \mu N_i)]
\end{aligned}$$

となって、規格化定数 Ξ のことを大分配関数 (grand partition function) と言います。 $\Xi(T, V, \mu)$ と書いていることから分かるように、粒子数が固定されていないことから化学ポテンシャルが入ってきます。これはカノニカルアンサンブルにおいては T, V, N を指定することで求まったのに対して、グランドカノニカルアンサンブルでは N が一定の条件を外すことで T, V, μ になったと言えます。グランドカノニカルアンサンブルは粒子数が変化するとしていますが、粒子数を固定することもできます。これは単純に粒子数を N_i とせず、全ての可能な状態で N になっているとすればいいだけです。

今求まったのは状態に対する和ですが、別の形にすることもできます。状態 n でなく、系 A の粒子数で区別します。そうすると系 A が粒子数 N を持っているとして (最初の N_A を N としている)、そのときのエネルギーを $E_i(N)$ とします。添え字の i は粒子数 N のときに可能なエネルギーのどれかであることを表します。このように設定すると、粒子数 N でエネルギー $E_i(N)$ となる系 A の状態を数えていくこととなります。なので、ある粒子数 N での可能なエネルギー $E_i(N)$ の個数を求めれば、それが系 A が粒子数 N のときの可能な状態の数 (状態数) となります。よって、これを可能な N に対して行なって、全て足せば状態数 W となります。

この読み替えを行うには、可能な状態の和だったものを、粒子数 N で可能なエネルギー E_i の和にし、それを可能な粒子数の範囲で和を取ったものにすればいいです。つまり

$$\begin{aligned}
\Xi(T, V, \mu) &= \sum_n \exp[-\beta(E_n - \mu N_n)] \\
&\Rightarrow \sum_{N=1}^{N_{max}} \sum_i \exp[-\beta(E_i(N) - \mu N)]
\end{aligned}$$

とすればいいです。 $N = 1$ のときに可能なエネルギー $E_i(N = 1)$ の和を取って、 $N = 2$ のときに可能なエネルギー $E_i(N = 2)$ の和を取って、としたものの和を取っています (同じ i にしていますが、 N が異なれば i の上限も変わります)。つまり、これは先に粒子数を与えて、そのときの可能なエネルギーの和を取ったものを、系 A が取れる最大の粒子数まで行っています。なので、 A の可能な状態を指定して和を取ったものと同じ意味になります (系 A の可能な状態の個数の数え方が違うだけ)。よって、確率 (粒子数 N でエネルギーが E_n となる確率) と大分配関数は

$$P_n(N) = \frac{\exp[-\beta(E_n(N) - \mu N)]}{\Xi(T, V, \mu)}$$

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_{N=1}^{\infty} \sum_i \exp[-\beta(E_i(N) - \mu N)]$$

と書くことが出来ます。 N の範囲を無限大まで取っているのは便宜的なものです。取れる理由は単純です。グランドカノニカルにおいては、粒子数 N は固定されていないので平均値 $\langle N \rangle$ があります。そうすると、「カノニカルアンサンブル」での補足で確率は平均エネルギーで最も高くなり、そこから離れると急激に小さくなるというのに触れましたが、それと同じよう、平均値 $\langle N \rangle$ から離れると急激に確率が小さくなるからです。このため、粒子数を無限大にしても平均値から離れている部分は確率として無視できると考えられます。

この形にすると、粒子数とエネルギーに対する和が分離しているので、カノニカルアンサンブルでの分配関数

$$Z(T, V, N) = \sum_i \exp[-\beta E_i]$$

を使って書くことが出来ます。与えられている粒子数が N だということを明確にするために

$$Z_N = \sum_i \exp[-\beta E_i(N)]$$

と書くことにすれば ($E_i(N)$ は粒子数 N での可能なエネルギー)、大分配関数が

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_{N=1}^{\infty} Z_N e^{\beta \mu N}$$

と書けることが分かります。和は

$$\sum_{N=1}^{\infty} Z_N e^{\beta \mu N} = Z_1 e^{\beta \mu} + Z_2 e^{2\beta \mu} + \dots = \sum_i \exp[-\beta E_i(1)] e^{\beta \mu} + \sum_i \exp[-\beta E_i(2)] e^{2\beta \mu} + \dots$$

のようになっています。

もしくは、エネルギーと粒子の状態を描いて和を取らずに分けて和を取っても同じように分配関数で書けます。この場合は

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_i \exp[-\beta(E_i - \mu N_i)]$$

$$\Rightarrow \sum_i \sum_j \exp[-\beta(E_{ij} - \mu N_i)] = \sum_i Z_{N_i} \exp[\beta \mu N_i]$$

となるだけです。 E_{ij} は粒子数が N_i の状態におけるエネルギー E_j という意味です。これは単なる和の書き換えでしかないので、確率と大分配関数は

$$P_n = \frac{\exp[-\beta(E_n - \mu N_n)]}{\Xi(T, V, \mu)}$$

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_i Z_{N_i} \exp[\beta \mu N_i]$$

となります。

大分配関数の関係を導いていきます。対数をとって β で微分することで

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \beta} \log \Xi &= \frac{1}{\Xi} \frac{\partial}{\partial \beta} \Xi \\ &= \frac{\sum_n (-E_n + \mu N_n) \exp[-\beta(E_n - \mu N_n)]}{\sum_n \exp[-\beta(E_n - \mu N_n)]} \end{aligned}$$

この式は平均の式そのものなので

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \log \Xi = - \langle E \rangle + \mu \langle N \rangle \quad (1)$$

となります。 μ で微分すると

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \mu} \log \Xi &= \frac{\sum_n \beta N_n \exp[-\beta(E_n - \mu N_n)]}{\sum_n \exp[-\beta(E_n - \mu N_n)]} \\ &= \beta \langle N \rangle \end{aligned}$$

次に新しく

$$J(T, V, \mu) = kT \log \Xi(T, V, \mu)$$

というのを作ります。この J は「熱力学の関係」のところでも示した J と同じものです (ただし符号が逆になっています。 $J = -kT \log \Xi$ とすれば符号もあいます)。そうすると

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \beta} \log \Xi &= \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{J}{kT} \\ &= \frac{\partial T}{\partial \beta} \frac{\partial}{\partial T} \frac{J}{kT} \\ &= -kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \frac{J}{kT} \\ &= -kT^2 \left(\frac{1}{kT} \frac{\partial J}{\partial T} - kT \log \Xi \frac{1}{kT^2} \right) \\ &= -T \frac{\partial J}{\partial T} + kT \log \Xi \\ &= -T \frac{\partial J}{\partial T} + J \end{aligned}$$

これと (1) によって

$$\begin{aligned} -\langle E \rangle + \mu \langle N \rangle &= -T \frac{\partial J}{\partial T} + J \\ \langle E \rangle &= -J + T \left(\frac{\partial J}{\partial T} \right)_{V, \mu} + \mu \langle N \rangle \end{aligned}$$

平均エネルギー $\langle E \rangle$ は熱力学での内部エネルギー U と考えられ、平均粒子数 $\langle N \rangle$ は熱力学で使われる粒子数 N と考えられるので、熱力学での関係

$$U = TS - PV + \mu N$$

との比較によって

$$J = PV$$

$$kT \log \Xi = PV$$

ということになり、これは「熱力学の関係」のところで出てきたものと一致します。これによって、圧力 P 、エントロピー S 、粒子数 N は

$$P = \left(\frac{\partial J}{\partial V} \right)_{T, \mu}$$

$$N = \left(\frac{\partial J}{\partial \mu} \right)_{T, V}$$

$$S = \left(\frac{\partial J}{\partial T} \right)_{V, \mu}$$

で求まることになります。また、ヘルムホルツの自由エネルギーは

$$F = \langle E \rangle - TS = -PV + \mu N = -J + \mu N$$

となります。見てきたようにグランドカノニカルアンサンブルでは J が大事な量になっていることがわかります。この J をグランドポテンシャルと呼んだりもしています。 J の関係はクラマース関数を利用して求めることもできます。

・補足

グランドカノニカルの場合、明確に粒子が区別できるとして (上では可能な状態の和の意味で粒子の区別できないを判別するようになっていた) ギブスの補正を入れるとき、その入り方が最後に粒子数の階乗で割るといいう形にならないのでそれを見ておきます。設定は上でのものと同じです。全体の系のエネルギーは系 A のエネルギーを E_A 、熱浴 B のエネルギーを E_B として

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

全粒子数 N_{tot} は、系 A の粒子数を N_A 、系 B の粒子数を N_B として

$$N_{tot} = N_A + N_B$$

熱浴のエネルギー E_B と粒子数 N_B は変化しないとします。

全体の系が可能な状態数 $W(E_{tot}, N_{tot})$ は A が可能な状態 i に対する和として

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

と書けます (今は粒子が区別できるときに可能な状態の和)。ここで粒子が区別できることからの寄与の一部を明確にします。

今は系 A, B の粒子数の和 N_{tot} が与えられていて、粒子は区別できるとするので、可能な状態 n には、同じ粒子数 N_n 、エネルギー E_n を持つが区別される状態が、粒子を A に N_n 個、 B に $N_B = N_{tot} - N_n$ 個に分ける場合の数だけあります。例えば、番号が 1 から 5 まで付けられている 5 個の粒子があって、そのうちの 3 個を A に配るとき、1, 2, 3 の粒子を配った場合、2, 3, 5 の粒子を配った場合での状態は区別されるということです。これはよくある場合の数の問題なので (N_{tot} 個の中から N_n 個取り出す場合の数)、状態 n には

$$\frac{N_{tot}!}{N_n!(N_{tot} - N_n)!}$$

だけ分配の仕方によって区別される状態があることになります。なので、和からこれを分離させて

$$W = \sum_i \frac{N_{tot}!}{N_i!(N_{tot} - N_i)!} W_B(E_{tot} - E_i, N_{tot} - N_i)$$

と書き直します。このときの A の可能な状態 i の和には、粒子の分配の仕方によって区別される状態は省かれています (状態 n の状態数は 1 だったのが、分配の仕方によって区別される状態を足し合わせて $N_{tot}!/N_i!(N_{tot} - N_i)!$ になった)。ここでギブスの補正の考えを使って、 W_B は $(N_{tot} - N_i)!$ で割ったものに定義しなおすことで

$$W = \sum_i \frac{N_{tot}!}{N_i!} \frac{W_B(E_{tot} - E_i, N_{tot} - N_i)}{(N - N_i)!} \Rightarrow W = \sum_i \frac{N_{tot}!}{N_i!} W_B(E_{tot} - E_i, N_{tot} - N_i)$$

とします。

というわけで、系 A が状態 n となる確率は

$$P_n \propto \frac{N_{tot}!}{N_n!} W_B(E_{tot} - E_n, N_{tot} - N_n)$$

となります。これを全体の系が可能な状態数 $W(E_{tot}, N_{tot})$ で割って確率を規格化して

$$\begin{aligned}
P_n &= \frac{N_{tot}! W_B(E_{tot} - E_n, N_{tot} - N_n)}{N_n! W(E_{tot}, N_{tot})} \\
&= \frac{N_{tot}! W_B(E_{tot} - E_n, N_{tot} - N_n)}{N_n! W_B(E_{tot}, N_{tot})} \frac{W_B(E_{tot}, N_{tot})}{W(E_{tot}, N_{tot})} \\
&= \frac{1}{N_n!} \frac{W_B(E_{tot} - E_n, N_{tot} - N_n)}{W_B(E_{tot}, N_{tot})} \frac{W_B(E_{tot}, N_{tot})}{\sum_i W_B(E_{tot} - E_i, N_{tot} - N_i)/N_i!}
\end{aligned}$$

$1/N_n!$ は

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

この計算に影響しないので、上での結果がそのまま使えます。規格化部分も単に

$$\frac{W_B(E_{tot}, N_{tot})}{\sum_i W_B(E_{tot} - E_i, N_{tot} - N_i)/N_i!} = \left(\sum_i \frac{1}{N_i!} \exp[-\beta(E_i - \mu N_i)] \right)^{-1}$$

となります。というわけで、系 A が状態 n になっている確率は

$$\begin{aligned}
P_n &= \frac{1}{N_n!} \frac{\exp[-\beta(E_n - \mu N_n)]}{\sum_i \exp[-\beta(E_i - \mu N_i)]/N_i!} = \frac{1}{N_n!} \frac{\exp[-\beta(E_n - \mu N_n)]}{\Xi(T, V, \mu)} \\
\Xi(T, V, \mu) &= \sum_i \frac{1}{N_i!} \exp[-\beta(E_i - \mu N_i)]
\end{aligned}$$

粒子数の和による形にも同じように変形できて

$$\begin{aligned}
P_n(N) &= \frac{1}{N!} \frac{\exp[-\beta(E_n(N) - \mu N)]}{\Xi(T, V, \mu)} \\
\Xi(T, V, \mu) &= \sum_{N=1}^{\infty} \frac{1}{N!} \sum_i \exp[-\beta(E_i(N) - \mu N)]
\end{aligned}$$

と書くことができます。

カノニカルアンサンブルでの分配関数を

$$Z_N = \frac{1}{N!} \sum_i \exp[-\beta E_i(N)]$$

と書くことにすれば (大分配関数にはギブスの補正を入れたので分配関数も $N!$ で割っています)、大分配関数は

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_{N=1}^{\infty} Z_N e^{\beta \mu N}$$

となり、和は

$$\sum_{N=1}^{\infty} Z_N e^{\beta\mu N} = Z_1 e^{\beta\mu} + Z_2 e^{2\beta\mu} + \dots = \frac{1}{1!} \sum_i \exp[-\beta E_i(1)] e^{\beta\mu} + \frac{1}{2!} \sum_i \exp[-\beta E_i(2)] e^{2\beta\mu} + \dots$$

のようになっています。

エネルギーと粒子の状態を揃えて和を取らずに分けて和を取るなら

$$\begin{aligned} \Xi(T, V, \mu) &= \sum_i \frac{1}{N_i!} \exp[-\beta(E_i - \mu N_i)] \\ &\Rightarrow \sum_i \sum_j \frac{1}{N_i!} \exp[-\beta(E_{ij} - \mu N_i)] = \sum_i Z_{N_i} \exp[\beta\mu N_i] \end{aligned}$$

となるので、確率と大分配関数は

$$\begin{aligned} P_n &= \frac{1}{N_n!} \frac{\exp[-\beta(E_n - \mu N_n)]}{\Xi(T, V, \mu)} \\ \Xi(T, V, \mu) &= \sum_i Z_{N_i} \exp[\beta\mu N_i] \end{aligned}$$

となります。