講義用資料
作成 10/12/2000、最新版 10/16/2003

グランドカノニカル分布とその意味

田崎晴明[1]

カノニカル分布とグランドカノニカル分布の関連を詳しく論じる。無限体積の極限では、これらの分布から得られる熱力学関数 $f(\beta,\rho)$ と $p(\beta,\mu)$ が、Legendre 変換で正確に結ばれることを示す。つまり、**二つの分布は同じ熱力学に対応する**。これを用いて、（カノニカル分布で計算すべき）体積・密度一定の系の平衡状態での物理量の期待値が、グランドカノニカル分布の期待値によって正確に評価できることをみる。

このような「カノニカル分布とグランドカノニカル分布の同値性」は、統計力学における重要な（そして実用的にも意味のある）結果なのだが、ほとんどの物理の教科書でごく簡単に（しかも曖昧に）しか扱われていない[2]。しかし、これらは平衡統計物理への数学的なアプローチにおいては標準的な結果である。

ここでは、これらの数理的なアプローチを念頭におきつつ、物理として重要な点をできるだけはっきりと述べたい。

誤りや不明瞭な点についてご指摘いただければ幸いである。

1　グランドカノニカル分布

1.1　導出

省略。

1.2　定義

粒子数が変化しうる量子系をとり、その定常状態に $i=1,2,\ldots,n$ と名前をつける。状態 i におけるエネルギーを E_i、粒子数を N_i とする。この系が、逆温度 β、化学ポテンシャル μ の「熱浴・粒子浴」に接して平衡にある[3]。

この際、系を観測したとき状態 i が見出される確率は、

$$p_i=\frac{\exp[-\beta(E_i-\mu N_i)]}{\Xi(\beta,\mu)} \tag{1.1}$$

[1] http://www.gakushuin.ac.jp/~881791/, hal.tasaki@gakushuin.ac.jp

[2] 二つの分布に関連があることを述べているものの、熱力学との関連（つまり物理的応用）にまったく触れていない本もある。久保演習書 5.14 節には、たしかに、これらの内容が述べられているのだが、説明はきわめて短く、初学者が物理的内容を把握するのは困難に思える。

[3]「熱浴・粒子浴」に相当する系の状態密度を $\mathcal{D}_N(E)$ と表すと、講義でみたように、$\beta=\partial\log\mathcal{D}_N(E)/\partial E$, $\mu=-\beta^{-1}\partial\log\mathcal{D}_N(E)/\partial N$ である。孤立系のエントロピーの統計力学における表式が $S(E,N)=k\log\mathcal{D}_N(E)$ だったから、これは熱力学における $T^{-1}=\partial S/\partial E$ および $\mu=-T\partial S/\partial N$ と一致している。

である。ここで、**大分配関数** (grand partition function) $\Xi(\beta,\mu)$ を

$$\Xi(\beta,\mu)=\sum_{i=1}^{n}\exp[-\beta(E_i-\mu N_i)] \tag{1.2}$$

と定義した。さらに、任意の物理量 A の**グランドカノニカル分布での期待値**を、

$$\langle A\rangle_{\beta,\mu}^{\mathrm{GC}}=\sum_{i=1}^{n}A_i\,p_i=\frac{\sum_{i=1}^{n}A_i\exp[-\beta(E_i-\mu N_i)]}{\Xi(\beta,\mu)} \tag{1.3}$$

と定義する。A_i は状態 i における物理量 A の値である。

1.3 基本的な期待値についての関係

いつものように素直に微分してやると、

$$\langle N\rangle_{\beta,\mu}^{\mathrm{GC}}=\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\mu}\log\Xi(\beta,\mu) \tag{1.4}$$

が出てくる。(やってみよう。)

また

$$\frac{\partial}{\partial\beta}\log\Xi(\beta,\mu)=-\langle E\rangle_{\beta,\mu}^{\mathrm{GC}}+\mu\,\langle N\rangle_{\beta,\mu}^{\mathrm{GC}} \tag{1.5}$$

が示される。これを整理して、(1.4) を使えば、

$$\langle E\rangle_{\beta,\mu}^{\mathrm{GC}}=-\frac{\partial}{\partial\beta}\log\Xi(\beta,\mu)+\frac{\mu}{\beta}\frac{\partial}{\partial\mu}\log\Xi(\beta,\mu) \tag{1.6}$$

が得られる。

最後に、圧力を表す物理量 $\tilde{p}$ を、以前と同様に(形式的に)、

$$\tilde{p}_i=-\frac{\partial}{\partial V}E_i \tag{1.7}$$

(V は体積)により定義すると、

$$\langle\tilde{p}\rangle_{\beta,\mu}^{\mathrm{GC}}=\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\log\Xi(\beta,\mu) \tag{1.8}$$

が得られる。

1.4　グランドカノニカル分布の意味と使い方（その１）

導出で見たように、**外の環境とエネルギーと粒子の双方をやりとりできる系の平衡状態の表現**とみるのがもっとも自然である。完全に密閉されていない容器内の気体、清浄表面への希ガス分子の吸着など、そのようにモデル化できる現実的な状況はしばしばある。β と μ は外の環境の逆温度と化学ポテンシャルであり、このような状況を特徴づける自然なパラメターといえる。

これ以外の「意味と使い方（その２）」があるというところが面白いのだが、それを見るためには、熱力学を経由する必要がある。

2　熱力学的考察

2.1　完全な熱力学関数 $J[T,\mu;V]$

単一容器のなかの流体系の熱力学を考える。記法は、すべて私の講義（本）に従う。

平衡状態を $(T;V,N)$ と表示し、Helmoholtz の自由エネルギーを $F[T;V,N]$ とする。$F[T;V,N]$ は V と N について下に凸であった。Legendre 変換（本の 8 章、および付録 G, H を参照）によって、変数を N から μ に変更したい。$\partial F[T;V,N]/\partial N=\mu(T;V,N)$ を思いだし、処方箋に従って、

$$J[T,\mu;V]=\min_N\{F[T;V,N]-\mu N\} \tag{2.1}$$

によって新たな完全な熱力学関数を定義する。この関数は、大正準ポテンシャル、グランドポテンシャルなどと呼ばれる。（この名称は、(2.9) を見ると納得できるだろう。）一般論から明らかなように、この逆変換は、

$$F[T;V,N]=\max_\mu\{J[T,\mu;V]+\mu N\} \tag{2.2}$$

である。

(2.1) で最小値を与える N が一つに決まるとき、それを $N(T,\,\mu;V)$ と書く。これは、

$$\mu(T;V,N)=\mu \tag{2.3}$$

を N について解いた解に他ならない。これを用いて、 $J[T,\mu;V]$ の略式の定義

$$J[T,\mu;V]=F[T;V,N(T,\,\mu;V)]-\mu N(T,\,\mu;V) \tag{2.4}$$

が得られる。これを用いて、熱力学の本の 8 章にあるような計算を行なうと、

$$\frac{\partial}{\partial T}J[T,\mu;V]=-S(T,\mu;V) \tag{2.5}$$

$$\frac{\partial}{\partial \mu}J[T,\mu;V]=-N(T,\mu;V) \tag{2.6}$$

$$\frac{\partial}{\partial V}J[T,\mu;V]=-p(T,\mu;V)=-p(T,\mu) \tag{2.7}$$

が得られる。（やってみよう。）(2.7) の最後で V 依存性を落としたのは、圧力が示強的だからである。

さらに、 $F = U - TS$ を思い出すと、(2.5), (2.6) より、エネルギーの表式

$$\begin{aligned} U(T,\mu;V) &= J[T,\mu;V] + T\,S(T,\mu;V) + \mu\,N(T,\mu;V) \\ &= J[T,\mu;V] - T\frac{\partial J[T,\mu;V]}{\partial T} - \mu\frac{\partial J[T,\mu;V]}{\partial \mu} \end{aligned} \tag{2.8}$$

が得られる。これは、 $J[T,\mu;V]$ に関する Gibbs-Helmholtz の関係式と呼ぶべきであろう。

2.2 $J[T,\mu;V]$ と大分配関数

唐突ではあるが

$$J[T,\mu;V] = -\frac{1}{\beta}\log\Xi(\beta,\mu) \tag{2.9}$$

とおいてみよう。ここで、左辺には T、右辺には β が現れたが、このようなときにはつねに両者は $\beta = 1/(kT)$ で結ばれていることにする。この表式を統計力学における (1.4), (1.6), (1.8) の関係に代入して整理すると、ただちに熱力学における (2.8), (2.6), (2.7) が得られる。（やってみよう。）

つまり、(2.9) が熱力学関数 $J[T,\mu;V]$ の統計力学的な表現を与えていることがわかる。

2.3 $p(T,\mu)$ と $f(T,\rho)$

再び熱力学に戻る。熱力学関数 $J[T,\mu;V]$ は示量的、つまり、任意の $\lambda > 0$ について

$$J[T,\mu;\lambda V] = \lambda J[T,\mu;V] \tag{2.10}$$

を満たす。例によって両辺を λ で微分し、 $\lambda = 1$ とすれば、

$$\frac{\partial J[T,\mu;V]}{\partial V} = \frac{J[T,\mu;V]}{V} \tag{2.11}$$

となる。ここで、(2.7) を使うと、

$$p(T,\mu) = -\frac{J[T,\mu;V]}{V} \tag{2.12}$$

が得られる。つまり、完全な熱力学関数 $J[T,\mu;V]$ は、圧力に体積をかけたもの（にマイナスの符号をつけたもの）に他ならなかった。

せっかくなので Legendre 変換 (2.1) を $p(T,\mu)$ を主役にして書き直しておこう。まず、単位体積あたりの Helmoholtz の自由エネルギーを

$$f(T,\frac{N}{V}) = \frac{1}{V}F[T;V,N] = F[T;1,\frac{N}{V}] \tag{2.13}$$

と定義する。ここで、 F の示量性を用いた。(2.12) の関係と Legendre 変換 (2.1) から、

$$
\begin{aligned}
p(T,\mu) &= -\frac{1}{V}\min_N\{F[T;V,N]-\mu N\} \\
&= \max_N\{\mu\frac{N}{V}-\frac{1}{V}F[T;V,N]\} \\
&= \max_\rho\{\mu\rho - f(T,\rho)\}
\end{aligned}
\tag{2.14}
$$

が得られる。対応する逆変換は、

$$
f(T,\rho) = \max_\mu\{\mu\rho - p(T,\mu)\} \tag{2.15}
$$

である。

3　グランドカノニカル分布とカノニカル分布の同値性

3.1　何を示したいか

ある物理系において、たとえば Helmholtz の自由エネルギー $f(T,\rho)$ を、統計力学のモデル計算に基づいて求めたいとする。このためには、

- カノニカル分布でモデル化し、分配関数 $Z(\beta)$ を求める。
- そこから、通常の処方箋で、 $F[T;V,N]$ を求める。
- V で割って $f(T,\rho)$ を求める。

という手続きを踏むのが自然だろう。

しかし、Legendre 変換のことを思い出すと、

- グランドカノニカル分布でモデル化し、(1.2) により $\Xi(\beta,\mu)$ を求める。
- (2.9) により $J[T,\mu;V]$ を求める。
- (2.12) により $p(T,\mu)$ を求める。
- Legendre 変換 (2.15) により $f(T,\rho)$ を求める。

という道もありそうだ。

二つの方法があるのは便利だ。しかし、**二つの方法で計算した $f(T,\rho)$ が一致するという保証はあるのだろうか？**　これは決して自明ではない。だが、もし両者が一致しないなら、統計力学と熱力学の体系は整合していないことになってしまう。それでは大いに困る。

もちろん、統計力学はうまくできていて、上の二つの方法で求めた $f(T,\rho)$ は一致する。その事実を示すのが、この節の目標である。これによって、一見すると異なった物理を与えるように見える**カノニカル分布とグランドカノニカル分布が（無限体積の極限では）同じひとつの熱力学に対応している**ことが示される。

3.2 主要な結果

体積 V、粒子数 N の量子系における分配関数を

$$Z_{V,N}(\beta) = \sum_{i=1}^{n} e^{-\beta E_i} \tag{3.1}$$

と定義する。和は、V, N を固定した際の、すべての定常状態についてとる。さらに、無限体積極限での単位体積あたりの（カノニカル分布における）Helmholtz の自由エネルギーを

$$f(\beta,\rho) = -\lim_{V\nearrow\infty} \frac{1}{\beta V} \log Z_{V,N}(\beta) \tag{3.2}$$

と定義する。ただし、極限のなかの N は、$N/V \to \rho$ となるように V に連動させて変化させる[4]。$f(\beta,\rho)$ は有限で、ρ について下に凸と仮定する[5]。

つぎに、同じ系の大分配関数を

$$\Xi_V(\beta,\mu) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z_{V,N}(\beta) \tag{3.3}$$

と定義する。((3.1) を代入すれば、たしかに (1.2) が得られる。）そして、(2.9) と (2.12) を念頭において、グランドカノニカル分布における圧力を、

$$p(\beta,\mu) = \lim_{V\nearrow\infty} \frac{1}{\beta V} \log \Xi_V(\beta,\mu) \tag{3.4}$$

とする。

結果 [カノニカル分布とグランドカノニカル分布の同値性] 上で定義した $f(\beta,\rho)$ と $p(\beta,\mu)$ は、Legendre 変換

$$p(\beta,\mu) = \max_{\rho}\{\mu\rho - f(\beta,\rho)\} \tag{3.5}$$

$$f(\beta,\rho) = \max_{\mu}\{\mu\rho - p(\beta,\mu)\} \tag{3.6}$$

によって結ばれている。

3.3 グランドカノニカル分布の意味と使い方（その２）

上の結果を導く前に、これが意味するところを考えておこう。

[4]たとえば、$N = [\rho V]$ とすればよい。($[x]$ は実数 x を越えない最大の整数。)

[5]物理的に自然なモデルの Helmohltz の自由エネルギーはこのような性質を自動的に満たすことが知られている。(しかし、数学的な証明は決して簡単ではない。)

既に述べたように、上の結果は、**カノニカル分布もグランドカノニカル分布も同じ熱力学に対応する**ことを示している。グランドカノニカル分布は、決して系と環境が粒子とエネルギーをやりとしている状況**のみ**で有効というわけではないのである。これから見るように、きちんと考えさえすれば、閉じた系（ただし、十分に大きな系）が環境とエネルギーだけをやりとしているという状況に使うこともできる。そういう状況では素直にカノニカル分布を使えばいいと思うだろうが、グランドカノニカル分布の方が計算しやすい問題もある。（これから扱う量子理想気体。）この汎用性は、実際問題として、便利なのだ。

ある量子系の逆温度 β、密度 $\rho(= N/V)$ における（カノニカル分布の）平衡状態での諸物理量の期待値に関心があるとする。これを**グランドカノニカル分布経由**で求めるには、以下のようにすればよい。逆温度 β と化学ポテンシャル μ についてのグランドカノニカル分布を考える。この際、逆温度 β は元来の問題のものと等しくとる。化学ポテンシャル μ は、もとの問題にないパラメターである。(3.4) により圧力 $p(\beta, \mu)$ を求める。そして、Legendre 変換 (3.6) により Helmholtz の自由エネルギー $f(\beta, \rho)$ を求める。ここから、示量性によって、 $F[T; V, N]$ が求まる。$F[T; V, N]$ は完全な熱力学関数だから、熱力学的な量はすべて計算できる。

ただし、このやり方はいかにも仰々しい。実際問題としては、以下のようにすればいい。

まず、何らかの方法でグランドカノニカル分布における密度 $\rho_{\mathrm{gc}}(\beta, \mu)$ を求める[6]。たとえば、まず圧力 $p(\beta, \mu)$ を求め、(1.4) を念頭に、

$$\rho_{\mathrm{gc}}(\beta, \mu) = \frac{\partial}{\partial \mu} p_{\mathrm{gc}}(\beta, \mu) \tag{3.7}$$

とすればよい。そして、問題のはじめに与えられた定数の密度 ρ を右辺におき

$$\rho_{\mathrm{gc}}(\beta, \mu) = \rho \tag{3.8}$$

という関係を考える。これを μ についての方程式とみなし、その解を $\mu_{\mathrm{c}}(\beta, \rho)$ と書く[7]。$\mu_{\mathrm{c}}(\beta, \rho)$ は、Legendre 変換 (3.6) で最大値を達成する μ の値でもある。よって、 (3.6) は、

$$f(\beta, \rho) = \rho \mu_{\mathrm{c}}(\beta, \rho) - p_{\mathrm{gc}}(\beta, \mu_{\mathrm{c}}(\beta, \rho)) \tag{3.9}$$

となる。

あとは、この $f(\beta, \rho)$ を微分して、物理量を求めればよい。少しやってみよう。

---

[6]本節の以下の議論で、紛らわしいものについては、添え字 c, gc をつけて、カノニカル分布における量とグランドカノニカル分布における量を区別する。

[7]一般には、この解がひとつに定まるかどうか確かではない。もし解が一つでなければ、上に示した一般の方法（ないしは、それに基づく別の計算法）に戻ればよい。解が一つであれば、この方法で厳密な答が得られる。

圧力を $f(\beta,\rho)$ から求めるには、(2.13) を使って、

$$
\begin{aligned}
p_{\mathrm{c}}(\beta,\rho) &= -\frac{\partial}{\partial V}F[T;V,N] = -\frac{\partial}{\partial V}\{Vf(\beta,\frac{N}{V})\} \\
&= -f(\beta,\frac{N}{V}) - V\left(-\frac{N}{V^2}\right)\frac{\partial}{\partial\rho}f(\beta,\rho)\bigg|_{\rho=N/V} \\
&= -f(\beta,\rho)+\rho\frac{\partial}{\partial\rho}f(\beta,\rho)
\end{aligned}
\tag{3.10}
$$

とすればよい。ただし、最右辺では $\rho=N/V$ である。(3.9) を代入して計算すると、

$$
\begin{aligned}
p_{\mathrm{c}}(\beta,\rho) =& -\rho\mu_{\mathrm{c}}(\beta,\rho)+p_{\mathrm{gc}}(\beta,\mu_{\mathrm{c}}(\beta,\rho)) \\
&+\rho\mu_{\mathrm{c}}(\beta,\rho)+\rho^2\frac{\partial\mu_{\mathrm{c}}(\beta,\rho)}{\partial\rho}-\rho\frac{\partial\mu_{\mathrm{c}}(\beta,\rho)}{\partial\rho}\left.\frac{\partial p_{\mathrm{gc}}(\beta,\mu)}{\partial\mu}\right|_{\mu=\mu_{\mathrm{c}}(\beta,\rho)} \\
=& p_{\mathrm{gc}}(\beta,\mu_{\mathrm{c}}(\beta,\rho))
\end{aligned}
\tag{3.11}
$$

となる。ただし (3.8) より得られる関係

$$
\left.\frac{\partial p_{\mathrm{gc}}(\beta,\mu)}{\partial\mu}\right|_{\mu=\mu_{\mathrm{c}}(\beta,\rho)} = \rho_{\mathrm{gc}}(\beta,\mu_{\mathrm{c}}(\beta,\rho)) = \rho \tag{3.12}
$$

を用いた。(3.11) が意味するのは、要するに、**グランドカノニカル分布での圧力に、パラメター β と $\mu_{\mathrm{c}}(\beta,\rho)$ を代入したものが、求めたいカノニカル分布の圧力そのものだ**ということである。

同様の（これより易しい）計算により、単位体積あたりのエネルギーとエントロピーについても、

$$
u_{\mathrm{c}}(\beta,\rho) = u_{\mathrm{gc}}(\beta,\mu_{\mathrm{c}}(\beta,\rho)) \tag{3.13}
$$

$$
s_{\mathrm{c}}(\beta,\rho) = s_{\mathrm{gc}}(\beta,\mu_{\mathrm{c}}(\beta,\rho)) \tag{3.14}
$$

がわかる。(3.11) と同様、 (3.13), (3.14) も、逆温度 β、化学ポテンシャル $\mu_{\mathrm{c}}(\beta,\rho)$ におけるグランドカノニカル分布での期待値が、対応するカノニカル分布での期待値になることを示している。

より一般の（無限体積極限をもつ）物理量について、同じことがいえる（練習問題を参照）ので、以上を次のようにまとめる。

便利な規則：無限体積極限においては、逆温度 β、密度 ρ の閉じた系の（カノニカル分布での）物理量の期待値と、逆温度 β、化学ポテンシャル $\mu_{\mathrm{c}}(\beta,\rho)$ のグランドカノニカル分布での期待値が正確に一致する。ただし、 $\mu_{\mathrm{c}}(\beta,\rho)$ は (3.8) を μ について解いた解。

3.4 導出

3.2 節で述べた主要結果を導こう。ここでの導出は、物理の文献に普通に見られるもので、数学的には厳密でない。厳密な導出は 3.6 節でおこなう。

まず (3.2) より、 V が大きいとき、

$$Z_{V,N}(\beta) \simeq \exp\left[-\beta V f(\beta, \frac{N}{V})\right] \tag{3.15}$$

とできるだろう。これを使って、大分配関数 (3.3) を評価すると、

$$\begin{aligned}\Xi_V(\beta,\mu) &\simeq \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} \exp\left[-\beta V f(\beta, \frac{N}{V})\right] \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \exp\left[\beta V \left\{\mu\frac{N}{V} - f(\beta, \frac{N}{V})\right\}\right]\end{aligned} \tag{3.16}$$

となる。ここで、 N についての和を $\rho = N/V$ についての積分で近似すれば、

$$\Xi_V(\beta,\mu) \simeq V\int_0^{\infty} d\rho\, \exp\left[\beta V\{\mu\rho - f(\beta,\rho)\}\right] \tag{3.17}$$

となる。積分の中の指数関数の肩に (3.5) の max の中身がでてきた。指数関数の肩が大きいほど、積分への寄与は大きいからなかなか有望である。そこで、 β と μ を固定し ρ を動かしたときの $\mu\rho - f(\beta,\rho)$ の最大値を $\tilde{p}(\beta,\mu)$ とする[8]。また最大値を達成する ρ を ρ^* と書き、その近辺の ρ については、

$$\mu\rho - f(\beta,\rho) \simeq \tilde{p}(\beta,\mu) - \frac{c}{2}(\rho-\rho^*)^2 \tag{3.18}$$

という展開が可能だとしよう。c は定数[9]である。これを使って積分を近似すれば、

$$\begin{aligned}\Xi_V(\beta,\mu) &\simeq V\int_0^{\infty} d\rho\, \exp\left[\beta V\{\tilde{p}(\beta,\mu) - \frac{c}{2}(\rho-\rho^*)^2\}\right] \\ &\simeq V e^{\beta V\,\tilde{p}(\beta,\mu)} \int_{-\infty}^{\infty} d\rho'\, e^{-(\beta V c/2)\rho'^2} \\ &= \sqrt{\frac{2\pi V}{\beta c}} e^{\beta V\,\tilde{p}(\beta,\mu)}\end{aligned} \tag{3.19}$$

となる。ただし $\rho' = \rho - \rho^*$ とし、積分には $\rho' = 0$ の近辺のみが主に寄与するので積分領域を広げた。$p(\beta,\mu)$ の定義 (3.4) より[10]

$$p(\beta,\mu) = \lim_{V\nearrow\infty} \frac{1}{\beta V}\left\{\log\sqrt{\frac{2\pi V}{\beta c}} + \beta V\,\tilde{p}(\beta,\mu)\right\} = \tilde{p}(\beta,\mu) \tag{3.20}$$

[8] もちろん、これが $p(\beta,\mu)$ に等しいことを示すのが目標。

[9] β と μ に依存するが ρ にはよらないという意味。

[10] 上で用いた近似は、すべて $V \nearrow \infty$ で正確になると期待されるので、ここでは $\simeq$ を $=$ に置き換える。

となり、目標だった (3.5) が示された。逆の (3.6) は Legendre 変換の一般論からただちにわかる。

以上の導出をみると、数学にうるさい人は (3.18) のような展開が正当なのか気になるだろう。また、数学のことは気にしない人でも、(3.18) に現れる定数 c （これは実際には β と μ の関数）が 0 になると導出が破綻することが気になるかもしれない。実際、相転移点では c は 0 になりうる[11]。これは実用上は大した問題にはならないが、学問の基礎付けということを考えると、いささか居心地が悪い。3.6 節に、 c の値などによらない厳密な導出を示す。

3.5　導出をみてから、グランドカノニカル分布の意味を考える

積分を (3.19) のように近似できたことに注目しよう。Gauss 積分の性質から明らかなように、この積分には $|\rho-\rho^*|\lesssim 1/\sqrt{\beta Vc}$ を満たすような ρ が主に寄与する。これは、体積 V が大きくなれば、実質的には $\rho=\rho^*$ という単一の密度のみが寄与することを意味する。

これが、**密度（粒子数）が変化しうるグランドカノニカル分布を使って、密度が一定の状況についての結果が得られる**物理的な理由だといってよい。

3.6　厳密な導出

ここでは数学的に厳密な証明を示す[12]。極限 (3.2) が存在するから、有限の値をとる β の関数 $\phi(\beta)$ があって、

$$Z_{V,N}(\beta)\le\left(\frac{Ve^{\phi(\beta)}}{N}\right)^N \tag{3.21}$$

が成立する[13]。また、 $f_V(\beta,N/V)$ を

$$Z_{V,N}(\beta)=e^{-\beta V\,f_V(\beta,N/V)} \tag{3.22}$$

によって定義する。無論、 $f(\beta,\rho)=\lim_{V\nearrow\infty}f_V(\beta,\rho)$ である。大分配関数を、次のようにふたつの部分に分けて評価する[14]。

$$\Xi_V(\beta,\mu)=\sum_{N=0}^{N_0-1}e^{\beta\mu N}Z_{V,N}(\beta)+\sum_{N=N_0}^{\infty}e^{\beta\mu N}Z_{V,N}(\beta)=:M+R \tag{3.23}$$

N_0 は後で決める。

[11]物理の本には、$c=0$ となるような相転移点では「アンサンブルの同値性」は示せないと明記しているものもある。しかし、3.6 節で見るように、そこでも同値性は成り立っている。

[12]主として D. Ruelle, *Statistical Mechanics* (Benjamin, 1977) によった。極限の処理など、やや省略した書き方をするが、注意深くやれば完全に厳密に評価できる。

[13]「これが決して成り立たないと仮定すれば、極限 (3.2) が存在しない」という方針で証明できる。

[14]$A:=B$ は「B により A を定義する」こと、$A=:B$ は「A により B を定義する」ことを意味する。

まず（主要な項） M については、(3.22) より

$$M = \sum_{N=0}^{N_0-1} \exp\left[\beta V\{\mu\frac{N}{V} - f_V(\beta, \frac{N}{V})\}\right] \le N_0 \exp\left[\beta V \max_{\rho}\{\rho\mu - f_V(\beta,\rho)\}\right] \tag{3.24}$$

となる。つぎに（小さな誤差の項） R については、(3.21) より

$$R \le \sum_{N=N_0}^{\infty}\left(\frac{Ve^{\phi(\beta)+\beta\mu}}{N}\right)^N \le \sum_{N=N_0}^{\infty} 2^{-N} = 2^{-(N_0-1)} \le 1 \le M \tag{3.25}$$

となる。ただし、ここで N_0 を $2Ve^{\phi(\beta)+\beta\mu}$ より大きな最小の整数に選んだ。($M \ge 1$ は、$N=0$ の項が 1 であるから、明らか。）よって、$\Xi_V(\beta,\mu) = M + R \le 2M$ がわかる。こうして、

$$\begin{aligned}\Xi_V(\beta,\mu) &\le 2M \le 2N_0 \exp\left[\beta V \max_{\rho}\{\rho\mu - f_V(\beta,\rho)\}\right] \\ &\le 2(2Ve^{\phi(\beta)+\beta\mu}+1)\exp\left[\beta V \max_{\rho}\{\rho\mu - f_V(\beta,\rho)\}\right]\end{aligned} \tag{3.26}$$

となり、

$$\limsup_{V\nearrow\infty}\frac{1}{\beta V}\log\Xi_V(\beta,\mu) \le \max_{\rho}\{\rho\mu - f(\beta,\rho)\} \tag{3.27}$$

が得られる[15]。

逆の不等式を示すには、単に和の中の最大の項のみを残し

$$\Xi_V(\beta,\mu) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta V\{\mu(N/V) - f_V(\beta,N/V)\}} \ge \exp\left[\beta V \max_{\rho}\{\rho\mu - f_V(\beta,\rho)\}\right] \tag{3.28}$$

とする。ただちに、

$$\liminf_{V\nearrow\infty}\frac{1}{\beta V}\log\Xi_V(\beta,\mu) \ge \max_{\rho}\{\rho\mu - f(\beta,\rho)\} \tag{3.29}$$

が得られる。

4 問題

1. カノニカル分布での期待値とグランドカノニカル分布での期待値を結ぶ (3.11), (3.13), (3.14) の関係を、より一般の場合に拡張しよう。一般の示量的な物理量 A に関して、補助変数 α を付け加えた分配関数と大分配関数を (3.1), (3.3) にならって

$$Z_{V,N}(\beta,\alpha) = \sum_{i=1}^{N} e^{-\beta E_i - \beta\alpha A_i}, \quad \Xi_V(\beta,\mu,\alpha) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z_{V,N}(\beta,\alpha) \tag{4.1}$$

[15] lim sup という記号を知らない場合は、単に lim と思ってよい。極限の存在を仮定しない扱いになっている。以下の lim inf についても同様。

と定義する。さらに (3.2), (3.4) と同様にして熱力学関数 $f(\beta,\rho,\alpha)$, $p(\beta,\mu,\alpha)$ を導入する。カノニカル分布とグランドカノニカル分布における無限体積極限での物理量 A/V の期待値を、それぞれ、

$$a_{\mathrm{c}}(\beta,\rho)=-\left.\frac{\partial}{\partial\alpha}f(\beta,\rho,\alpha)\right|_{\alpha=0},\quad a_{\mathrm{gc}}(\beta,\mu)=\left.\frac{\partial}{\partial\alpha}p(\beta,\mu,\alpha)\right|_{\alpha=0}\tag{4.2}$$

と定義する。

まず、定義 (4.2) がもっともらしいことを納得せよ[16]。次に、役に立つ等式

$$a_{\mathrm{c}}(\beta,\rho)=a_{\mathrm{gc}}(\beta,\mu_{\mathrm{c}}(\beta,\rho))\tag{4.3}$$

を示せ。

2. このノートで紹介した論法にならって、ミクロカノニカル分布とカノニカル分布の同値性を証明しよう。

体積 V、粒子数 N の量子系の状態密度を $\mathcal{D}_{V,N}(E)$ とする。この系の無限体積極限でのエントロピー（Boltzmann エントロピー、あるいは、ミクロカノニカル分布のエントロピー）を

$$s(u,\rho)=\lim_{V\nearrow\infty}\frac{k}{V}\log\mathcal{D}_{V,N}(Vu)\tag{4.4}$$

と定義する。ここで、 $N/V\to\rho$ となるよう N を V に連動させて変える。

$$Z_{V,N}(\beta)\simeq\int dE\,\mathcal{D}_{V,N}(E)\,e^{-\beta E}\tag{4.5}$$

と書けることを確認し、これを用いて、エントロピー $s(u,\rho)$ と無限体積極限での Helmholtz の自由エネルギー (3.2) が Legendre 変換

$$f(\beta,u)=\min_u\{u-T\,s(u,\rho)\},\quad s(u,\rho)=\min_\beta\left\{\frac{u-f(\beta,u)}{T}\right\}\tag{4.6}$$

で結ばれることを示せ。(数学にうるさい読者は上限、下限を示す厳密な証明も試みよ。)

[16]非常に真面目に考えると、$V\nearrow\infty$ の極限と α による微分が交換できるかという問題が残るが、そこまではこだわらない。