$\boxed{\text{注意}}$これは講義ノートではありません。計算のややこしいところだけをメモしたものです。

１-A ミクロカノニカル集合を使った例 「N個の S=1/2 スピン」

・磁場ゼロの場合： ひとつのスピンの状態は↑↓の二通りなので、全状態数は $W=2^N$ 個

$\therefore S = k_{\rm B}\log 2^N = k_{\rm B} N \log 2$ —— 温度に拠らない定数 (⇔熱力学第三法則 $S(T=0)=0$)。

・磁場 B がある場合： ↑の個数＝n_+ ↓の個数＝n_- とする（$\therefore N = n_+ + n_-$）

エネルギー $E \equiv \mu_{\rm B} B \cdot (n_+ - n_-) = -(2n_+ - N)\mu_{\rm B} B$

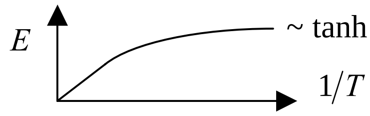
ある E での状態数は、${}_N C_M = N!/n_+!(N-n_+)!$個であるから、エントロピーは、

$S = k_{\rm B}\log\left({}_N C_{n_+}\right) = k_{\rm B}\left(\log N! - \log n_+! - \log(N-n_-)!\right)$となり、Stirling の公式を使えば、

$\approx k_{\rm B}\left(N\log N - n_+\log n_+ - (N-n_+)\log(N-n_+)\right)$ と近似され、

$$\therefore \frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{\partial S}{\partial n_+}\frac{\partial n_+}{\partial E} = \left(-\log n_+ - 1 + \log(N-n_+) + 1\right)\frac{k_{\rm B}}{-2\mu_{\rm B} B} = \frac{-k_B}{\mu_{\rm B} B}\log\left(\frac{E/\mu_{\rm B}B + N}{-E/\mu_{\rm B}B + N}\right)$$

と、E と T の関係式が得られる。

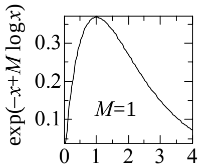


１-B Stirling の公式

非常に大雑把には、$N! = N(N-1)\cdots 1 \approx NN\cdots N = N^N$ という近似で、$\log N! \sim N\log N$

◇もう少し正確な式の導出——Γ関数を下のように定義するとΓ関数≡階乗とわかる。

$$\Gamma(M+1) = \int_0^\infty e^{-t} t^M dt = -e^{-t}t^M\Big|_0^\infty - \left(\int_0^\infty -e^{-t} M\, t^{M-1} dt\right) = 0 + M\int_0^\infty e^{-t}\, t^{M-1} dt = M\Gamma(M)$$



よって、$\Gamma(M+1) = \int_0^\infty e^{-t+M\log t} dt$ を計算すればよい。

ここで、積分下限 0：$e^{0+M\log 0} \sim e^{-\infty} \sim 0$， 積分上限∞：$e^{-\infty+M\log\infty} \sim e^{-\infty} \sim 0$

効くのは「途中のみ」である ⇒ $-t + M\log t$ は、$t = M$ で極大

⇒ この極大の周りで $f(t) = -t + M\log t$ をテイラー展開して 2 次まで取ると、

$$-t + M\log t \equiv f(t) = f(M) + \tfrac{1}{2}(t-M)^2 f''(M) + \cdots = -M + M\log M \;-\; \tfrac{1}{2}(t-M)^2/M + \cdots$$

となるので、これを指数関数の肩に乗せると、 (定数)＋(ガウス積分)になるので、

$$\therefore \Gamma(M+1) \approx e^{-M+M\log M}\cdot\int_0^\infty \exp\left(-(z-M)^2/2M\right)dt = e^{-M+M\log M}\cdot\sqrt{2\pi M}$$

よって、$\log\Gamma(M+1) \approx -M + M\log M + O(\log M)$

１-C ミクロカノニカルのエントロピー $S = k_{\rm B}\log W$ の一般化

一般化された式：$S = -k_{\rm B}\sum_i P_i \log P_i$ 　　但し、$P_{\rm i}$ は各状態の起こる確率

◇導出 （出発点＝ミクロカノニカルでは $P_i = W^{-1}$ ＝定数「等重率の原理」 ）

$$S = 1\cdot k_{\rm B}\log W = \sum_i P_i \cdot k_{\rm B}\log W = \sum_i P_i\cdot k_{\rm B}\log(1/P_i) = -k_{\rm B}\sum_i P_i\log P_i$$

１-D カノニカル集合

温度 T の熱浴と接した集団、色々なエネルギーを持つ状態が確率 $P_i \propto e^{-\beta E_i}$ で混じっている

◇$P_i \propto e^{-\beta E_i}$ の導出——エントロピーを最大にする分布$\{P_i\}$を探す

$\therefore$ $S = -k_{\rm B}\sum_i P_i\log P_i$ の極値を、束縛条件 $E = \sum_i E_i P_i$ 及び $1 = \sum_i P_i$ のもとで探す

—→ 「ラグランジュの未定乗数法」を使えばよい

$$f(P_1, P_2, P_3, \cdots, \lambda_0, \lambda_E) = -k_{\rm B}\sum_i P_i\log P_i + \lambda_E\left(E - \sum_i E_i P_i\right) + \lambda_0\left(1 - \sum_i P_i\right)$$

の極値を束縛条件無しで探せばよいだけである。偏微分すれば、
$\partial f/\partial P_i = -k_{\mathrm{B}}(\log P_i + 1) + \lambda_E \cdot (-E_i) + \lambda_0 \cdot (-1) = 0$
$\therefore \log P_i = -(-\lambda_E E_i - \lambda_0)/k_{\mathrm{B}} - 1 = -\lambda_E E_i/k_{\mathrm{B}} + C$ （但し、$C \equiv (-\lambda_0/k_{\mathrm{B}} - 1)$ ）
ここで $\lambda_E \equiv 1/T$ と書けば、$P_i = Ae^{-E_i/k_{\mathrm{B}}T}$ を得る。（但し、$A \equiv e^C$ ）

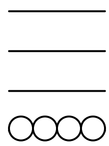
１-E カノニカル集合の分配関数と熱力学

分配関数 $Z = \sum_i e^{-\beta E_i}$ を定義　但し $\{i\}$ は全ての状態⇒ $F = -k_{\mathrm{B}}T \log Z$ ⇒熱力学

◇ $F = -k_{\mathrm{B}}T \log Z$ の導出――以下の両サイドを比較すればよい

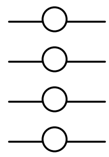
熱力学サイド) $-T^2 \dfrac{\partial}{\partial T}\left(\dfrac{F}{T}\right) = -T^2\left(\dfrac{-S}{T} - \dfrac{F}{T^2}\right) = TS + (E - TS) = E \qquad \because \dfrac{\partial F}{\partial T} = -S$

統計力学サイド) $E = \dfrac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} = \dfrac{-\dfrac{\partial}{\partial \beta}\sum_i e^{-\beta E_i}}{Z} = \dfrac{-\dfrac{\partial Z}{\partial \beta}}{Z} = -\dfrac{\partial}{\partial \beta}\ln Z = -T^2 \dfrac{\partial}{\partial T}(-k_{\mathrm{B}} \log Z)$



１-F カノニカル分配関数の中身――$Z = \sum_i e^{-\beta E_i}$ の中身を具体的に調べてみる

$T = 0$ の極限：　$\beta \sim \infty \to Z = \sum_i e^{-\beta E_i}$ のうち、もっとも小さな E_i のみが効く
　⇔ 少しでも大きな E を持つ他の状態の寄与は限りなく小さくなる
$\therefore Z \sim e^{-\beta E_0}$ より、$F = -k_{\mathrm{B}}T \log Z = -k_{\mathrm{B}}T \cdot (-\beta E_0) = E_0$ ：すべての粒子は基底状態
$\therefore S = -\partial F/\partial T = -\partial E_0/\partial T = 0$　∵すべて基底状態であるから、状態数=1



$T = \infty$ の極限：　$\beta \sim 0 \to Z = \sum_i e^{-\beta E_i} = \sum_i 1 = M$　但し M は E が取り得る値の数
$\therefore F = -k_{\mathrm{B}}T \log M$，$S = -\partial F/\partial T = k_{\mathrm{B}} \log M$　⇒どの E の状態も等しくとり得る

１-G グランドカノニカル集合：温度 T の熱浴、化学ポテンシャル μ の粒子溜と接した集団

エネルギー E_i 、粒子数 N_i を持つ状態 i の実現確率は、$P_i \propto e^{-\beta(E_i - \mu N_i)}$
　但し、$\sum_i P_i = 1$ ，$\sum_i E_i P_i = E$ ，$\sum_i N_i P_i = N$

◇ $P_i \propto e^{-\beta(E_i - \mu N_i)}$ の導出――ラグランジュの未定乗数法を使う
$S = -k_{\mathrm{B}}\sum_i P_{\mathrm{i}} \log P_i$ を $\sum_i P_i = 1$ ，$\sum_i E_i P_i = E$ ，$\sum_i N_i P_i = N$ の元で最大にすればよい

$f(\{P_i\}, \lambda_0, \lambda_E, \lambda_N) = S + \lambda_0\left(1 - \sum_i P_i\right) + \lambda_E\left(E - \sum_i E_i P_i\right) + \lambda_N\left(N - \sum_i N_i P_i\right)$ を偏微分すると、
$\partial f/\partial P_i = -k_{\mathrm{B}}(\log P_i + 1) + \lambda_0 \cdot (-1) + \lambda_{\mathrm{E}}(-E_i) + \lambda_N(-N_i) = 0$ より、
$\therefore P_i = \exp(-(\lambda_0 + \lambda_E E_i + \lambda_N N_i)/k_{\mathrm{B}} - 1)$ となる。
ここで、$\lambda_E = 1/T$ 及び $\lambda_N = -\mu/T$ と置けば、$P_i \propto e^{-(E_i - \mu N_i)/k_{\mathrm{B}}T}$ を得る。

１-H 大分配関数と熱力学 ―― $PV = k_{\mathrm{B}}T \log \Xi$

◇導出　$P_i = e^{-(E_i - \mu N_i)/k_{\mathrm{B}}T}/Z_{\mathrm{G}}$ をエントロピーの一般表式 $S = -k_{\mathrm{B}}\sum_i P_i \log P_i$ の、対数の中の P_{i} に代入すると、平均値の計算（$\sum_i P_i E_i$ 等）が出てきて、$S = (E - \mu N)/T - k_{\mathrm{B}} \log Z_{\mathrm{G}}$ となる。
これを熱力学の式 $\mu N = G = F + PV = E - TS + PV$ に代入すればよい。