
熱力学・統計力学ノート

2026年6月17日

目次

Chap. 1	熱力学	1
1.1	対象と平衡状態	1
1.2	エントロピー公理	2
1.3	温度・圧力・化学ポテンシャル	2
1.4	熱平衡・力学平衡・化学平衡	3
1.5	熱浴・圧力浴・物質浴	4
1.6	Legendre 変換	5
1.7	エンタルピー	5
1.8	化学反応	6
1.9	相平衡	7
1.10	Euler 関係と Gibbs-Duhem 関係	7
1.11	最小構造	8
Chap. 2	統計力学	9
2.1	統計力学の目的	9
2.2	ミクロカノニカル分布と Boltzmann の式	9
2.3	相互作用なし自由粒子のエントロピー	10
2.4	相互作用なしスピン系	11
2.5	カノニカル分布	13
2.6	グランドカノニカル分布	15
A	補足：Jarzynski 等式	17
A.1	主張	17
A.2	導出：孤立した Hamilton 系の場合	17
A.3	第二法則との関係	18
A.4	意味	18
B	付録：相互作用ありスピン系	19
B.1	格子 Ising model と平均場近似	19
B.2	一次元 Ising model の転送行列	20

B.3	二次元 Ising model と厳密解の位置づけ	21
B.4	高温展開	21
B.5	低温展開	22
B.6	高温展開と低温展開の関係	24
参考文献		25

Chap. 1 熱力学

1.1 対象と平衡状態

熱力学は、巨視的な**平衡状態**と、平衡状態の間の安定性を記述する理論である。本ノートの構成は、エントロピー表示と平衡原理を基礎に置く Callen の標準的な公理的熱力学を主に参照し、古典的な熱・仕事・エネルギーの取り扱いについては Fermi の叙述も参照する [1, 2]。

平衡状態

指定された拘束条件のもとで、巨視的状态量が時間的に変化しない状態を平衡状態と呼ぶ。単純な均一系の平衡状態は

$$(E, V, \mathbf{n}), \quad \mathbf{n} = (n_1, \dots, n_m)$$

で指定する。

ここで E は内部エネルギー、 V は体積、 n_i は成分 i の物質質量である。

内部エネルギー

内部エネルギー E は、系の重心静止系で定義される加法的・示量的な状態量である。微視的には、粒子の熱運動エネルギーと、分子間相互作用・化学結合・内部自由度に由来するポテンシャルエネルギーを含む：

$$E = E_{\text{micro,kin}} + E_{\text{micro,pot}}$$

ここでいう $E_{\text{micro,pot}}$ は、系の内部相互作用に由来するエネルギーである。独立な複合系では

$$E = \sum_a E_a$$

と加法的である。一方、系全体の並進・回転運動エネルギー、および外部重力場・外部電場などに対する系全体の位置エネルギーは、通常 E には含めない。外場が存在する場合、孤立した全体系で保存されるエネルギーは

$$E_{\text{tot}} = E + K_{\text{macro}} + E_{\text{ext}}$$

であり、重力場なら例えば

$$E_{\text{ext}} = \int \rho(\mathbf{x})\Phi(\mathbf{x}) d^3x$$

である。この場合、エントロピー S は内部エネルギー E に対する状態関数として扱い、平衡条件には保存量 E_{tot} の制約を用いる。

1.2 エントロピー公理

エントロピー公理

外場を明示しない単純系では、各平衡状態に対して状態関数

$$S = S(E, V, \mathbf{n})$$

が存在する。これをエントロピーと呼ぶ。外場が内部自由度に結合する場合は、対応する外部パラメータも状態指定に含める。 S は加法的、示量的、凹、かつ通常の正温度領域で

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V, \mathbf{n}} > 0$$

を満たす。

独立な複合系では

$$S_{\text{tot}} = \sum_a S_a.$$

示量性は

$$S(\lambda E, \lambda V, \lambda \mathbf{n}) = \lambda S(E, V, \mathbf{n})$$

で表される。

平衡原理

孤立した複合系の平衡状態は、保存量と拘束条件を固定したもとの

$$S_{\text{tot}}$$

を最大にする状態である。

許される非平衡変化の向きは

$$\Delta S_{\text{tot}} \geq 0$$

で表される。

1.3 温度・圧力・化学ポテンシャル

エントロピー表示を基本形とする。

エントロピー表示

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V, \mathbf{n}} dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E, \mathbf{n}} dV + \sum_i \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{E, V, n_{j \neq i}} dn_i.$$

共役変数を次で定義する。

共役変数の定義

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, \mathbf{n}}, \quad \frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E, \mathbf{n}},$$
$$-\frac{\mu_i}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{E, V, n_{j \neq i}}.$$

したがって

基本微分式

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV - \sum_i \frac{\mu_i}{T} dn_i.$$

局所的に $S(E, V, \mathbf{n})$ を解いて $E(S, V, \mathbf{n})$ と書けば

エネルギー表示

$$dE = T dS - p dV + \sum_i \mu_i dn_i.$$

1.4 熱平衡・力学平衡・化学平衡

二つの部分系 A, B からなる孤立複合系を考える。

1.4.1 熱平衡

A, B がエネルギーだけを交換できるとする。

$$E_A + E_B = E_{\text{tot}}.$$

この拘束のもとで $S_A + S_B$ が最大になっている状態を熱平衡と呼ぶ。

平衡条件は

$$\frac{d}{dE_A} \{S_A(E_A) + S_B(E_{\text{tot}} - E_A)\} = 0.$$

従って

$$\left(\frac{\partial S_A}{\partial E_A} \right)_{V_A, \mathbf{n}_A} = \left(\frac{\partial S_B}{\partial E_B} \right)_{V_B, \mathbf{n}_B}.$$

熱平衡条件

$$\frac{1}{T_A} = \frac{1}{T_B}, \quad T_A = T_B.$$

1.4.2 力学平衡

A, B が体積を交換でき、全体積が固定されているとする。

$$V_A + V_B = V_{\text{tot}}.$$

平衡条件は

$$\frac{p_A}{T_A} = \frac{p_B}{T_B}.$$

熱平衡も成立していれば

力学平衡条件

$$p_A = p_B.$$

1.4.3 化学平衡

成分 i が A, B 間を移動でき、全物質量が固定されているとする。

$$n_{i,A} + n_{i,B} = n_{i,\text{tot}}.$$

平衡条件は

$$\frac{\mu_{i,A}}{T_A} = \frac{\mu_{i,B}}{T_B}.$$

熱平衡も成立していれば

化学平衡条件

$$\mu_{i,A} = \mu_{i,B}.$$

1.5 熱浴・圧力浴・物質浴

系を巨大な浴に接触させる。全体は孤立系であり、平衡原理は常に

$$S_{\text{tot}} = S_{\text{sys}} + S_{\text{res}} = \max$$

である。

浴の示強変数を $T_0, p_0, \mu_{i,0}$ とする。浴の体積・エネルギー・物質量の変化は系の変化と逆符号であるため

$$dS_{\text{res}} = -\frac{1}{T_0}dE - \frac{p_0}{T_0}dV + \sum_i \frac{\mu_{i,0}}{T_0}dn_i.$$

よって

浴に接する系の一般形

$$dS_{\text{tot}} = -\frac{1}{T_0}d\left(E + p_0V - T_0S - \sum_i \mu_{i,0}n_i\right).$$

したがって、浴に接する系の安定性是对応するポテンシャルの最小化で表される。

1.5.1 定温・定積・定物質量

V, n を固定する。

Helmholtz 自由エネルギー

$$F = E - TS, \quad T, V, \mathbf{n} \text{ 一定で } \Delta F \leq 0.$$

1.5.2 定温・定圧・定物質

n を固定し，圧力浴と接触させる。

Gibbs 自由エネルギー

$$G = E + pV - TS, \quad T, p, \mathbf{n} \text{ 一定で } \Delta G \leq 0.$$

平衡では G が最小である。

1.5.3 定温・定積・定化学ポテンシャル

V を固定し，物質浴と接触させる。

Grand potential

$$\Omega = E - TS - \sum_i \mu_i n_i, \quad T, V, \boldsymbol{\mu} \text{ 一定で } \Delta \Omega \leq 0.$$

1.6 Legendre 変換

熱力学ポテンシャルは，内部エネルギー $E(S, V, \mathbf{n})$ の自然変数を取り替えた量である。

ポテンシャル	自然な変数	微分形
E	S, V, \mathbf{n}	$dE = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$
$H = E + pV$	S, p, \mathbf{n}	$dH = TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$
$F = E - TS$	T, V, \mathbf{n}	$dF = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$
$G = E + pV - TS$	T, p, \mathbf{n}	$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$
$\Omega = E - TS - \sum_i \mu_i n_i$	$T, V, \boldsymbol{\mu}$	$d\Omega = -SdT - pdV - \sum_i n_i d\mu_i$

制御条件と極値原理は対応する。

制御条件	平衡条件
E, V, \mathbf{n} 固定	S 最大
T, V, \mathbf{n} 固定	F 最小
T, p, \mathbf{n} 固定	G 最小
$T, V, \boldsymbol{\mu}$ 固定	Ω 最小

1.7 エンタルピー

エンタルピーは

$$H = E + pV$$

で定義する。これは V を p に取り替えた Legendre 変換であり、自然な変数は

$$(S, p, \mathbf{n})$$

である。

エンタルピーの微分形

$$dH = TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i.$$

閉じた系で pV 仕事だけを許すとき、エネルギー収支は

$$dE = \delta q - p_{\text{ext}}dV$$

である。外圧 $p_{\text{ext}} = p_0$ が一定なら

$$\delta q_p = dE + p_0dV = d(E + p_0V).$$

始状態と終状態が外圧と力学平衡にあれば $p = p_0$ なので

定圧熱

$$q_p = \Delta H.$$

化学でエンタルピーが使われる理由は、定圧実験の熱が ΔH として測られることにある。反応方向と平衡の判定量は、定温・定圧では G である。

1.8 化学反応

化学反応を反応進行度 ξ で表す。

$$dn_i = \nu_i d\xi.$$

T, p 一定では

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i = \left(\sum_i \nu_i \mu_i \right) d\xi.$$

反応 Gibbs エネルギー

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i.$$

$$dG = \Delta_r G d\xi \leq 0.$$

平衡条件は

化学平衡

$$\Delta_r G = 0.$$

活量 a_i によって

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \log a_i$$

と書けば

平衡定数

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \log Q, \quad \Delta_r G^\circ = -RT \log K.$$

1.9 相平衡

相 α, β の間で成分 i が移動できるとき、孤立複合系のエントロピー最大条件は

$$\frac{\mu_i^\alpha}{T^\alpha} = \frac{\mu_i^\beta}{T^\beta}$$

を与える。

熱平衡が成立していれば

相平衡条件

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta.$$

T, p 一定では、全系の Gibbs エネルギー

$$G_{\text{tot}} = \sum_{\alpha} G^{\alpha}$$

が最小化される。

1.10 Euler 関係と Gibbs-Duhem 関係

$E(S, V, \mathbf{n})$ が一次同次なら Euler の定理より

Euler 関係

$$E = TS - pV + \sum_i \mu_i n_i.$$

したがって

$$G = E + pV - TS = \sum_i \mu_i n_i.$$

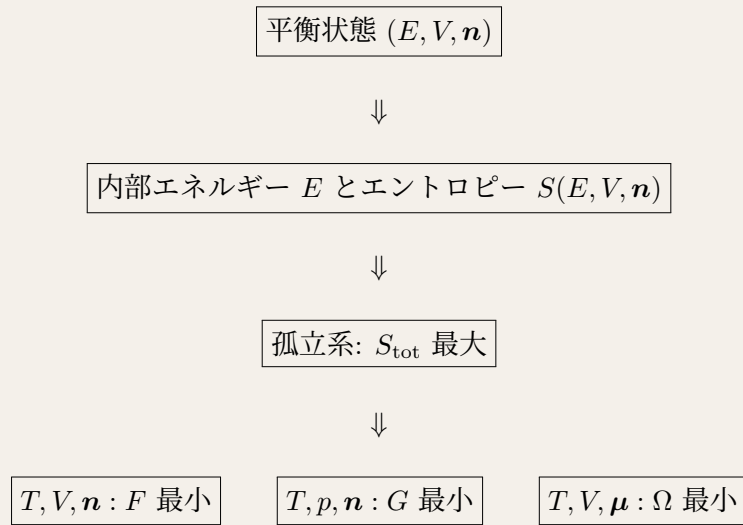
上式を微分し、基本微分式と比較すると

Gibbs-Duhem 関係

$$SdT - Vdp + \sum_i n_i d\mu_i = 0.$$

1.11 最小構造

構造



化学で通常制御されるのは T, p, n である。従って、安定性・反応方向・平衡を決める主役は G である。 H は定圧熱を状態量として扱うための量である。

Chap. 2 統計力学

2.1 統計力学の目的

熱力学では、エントロピーを状態関数

$$S = S(E, V, N)$$

として公理的に導入した。統計力学の目的は、この関数を微視的力学から構成し、熱力学量をミクロ状態の分布から計算することである。

より具体的には、統計力学は次の三つを行う。

1. 巨視的状态 (E, V, N) に対応するミクロ状態の集合を定義する。
2. その集合の大きさ、または重みから S, F, G, Ω などの熱力学関数を構成する。
3. 微視的 Hamiltonian から、状態方程式、内部エネルギー、比熱、化学ポテンシャル、平衡定数などを計算する。

したがって、統計力学は熱力学の補足ではなく、熱力学関数に微視的な内容を与える理論である。

2.2 ミクロカノニカル分布と Boltzmann の式

同種粒子 N 個からなる孤立系を考える。位相空間の点を

$$X = (\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$$

とし、Hamiltonian を $H_N(X)$ とする。孤立系では E, V, N が固定される。したがって、統計力学の出発点は、この条件を満たす位相空間領域の大きさである。

エネルギー以下の位相空間体積を

ミクロカノニカル体積

$$W(E, V, N) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int_{H_N(X) \leq E} d^{3N}q d^{3N}p$$

と定義する。 h^{3N} は位相空間体積を無次元化する因子であり、 $N!$ は同種粒子の入れ替えを同一視する因子である。

Boltzmann の式は

Boltzmann の式

$$S(E, V, N) = k_B \log W(E, V, N)$$

である。この式により、公理的に導入したエントロピー $S(E, V, N)$ が、微視的状态数の対数として

実現される。

2.3 相互作用なし自由粒子のエントロピー

相互作用ポテンシャルがなく、外場もない単原子自由粒子系を考える。このとき

$$H_N(X) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}$$

であり、Hamiltonian は位置に依存しない。したがって位相空間積分は、位置積分と運動量積分に分離する。

まず位置積分は

$$\int_V d^{3N} q = \prod_{i=1}^N \int_V d^3 q_i = V^N$$

である。

次に運動量積分を計算する。条件

$$\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \leq E$$

は、 $3N$ 次元運動量空間における半径

$$R = (2mE)^{1/2}$$

の球を表す。 D 次元球の体積は

$$V_D(R) = \frac{\pi^{D/2} R^D}{\Gamma(D/2 + 1)}$$

であるから、 $D = 3N$ として

$$\int_{\sum_i \mathbf{p}_i^2 / (2m) \leq E} d^{3N} p = \frac{\pi^{3N/2} (2mE)^{3N/2}}{\Gamma(3N/2 + 1)} = \frac{(2\pi mE)^{3N/2}}{\Gamma(3N/2 + 1)}.$$

したがって

自由粒子の位相空間体積

$$W(E, V, N) = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \frac{(2\pi mE)^{3N/2}}{\Gamma(3N/2 + 1)}.$$

対数を取ると

$$\frac{S}{k_B} = N \log V - \log N! - 3N \log h + \frac{3N}{2} \log(2\pi mE) - \log \Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right).$$

大きな N に対して Stirling 公式

$$\log N! \simeq N \log N - N, \quad \log \Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right) \simeq \frac{3N}{2} \log \frac{3N}{2} - \frac{3N}{2}$$

を用いる。すると

$$\begin{aligned}\frac{S}{Nk_B} &\simeq \log V - \log N + 1 - 3 \log h + \frac{3}{2} \log(2\pi mE) - \frac{3}{2} \log \frac{3N}{2} + \frac{3}{2} \\ &= \log \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \log \left(\frac{4\pi mE}{3Nh^2} \right) + \frac{5}{2}.\end{aligned}$$

したがって

単原子理想気体のエントロピー

$$S(E, V, N) = Nk_B \left[\log \left\{ \frac{V}{N} \left(\frac{4\pi mE}{3Nh^2} \right)^{3/2} \right\} + \frac{5}{2} \right]$$

を得る。

この式から熱力学量が計算できる。まず

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N} = \frac{3Nk_B}{2E}$$

であるから

内部エネルギー

$$E = \frac{3}{2} Nk_B T.$$

また

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E, N} = \frac{Nk_B}{V}$$

より

理想気体の状態方程式

$$pV = Nk_B T.$$

このように、位相空間体積の計算だけから、熱力学の状態方程式が出る。

2.4 相互作用なしスピン系

自由粒子の例では、マイクロ状態は連続的な位相空間体積として数えられた。ここでは、離散的なマイクロ状態をもつ例として、相互作用しない N 個の二準位スピンを考える。

各スピンを

$$\sigma_i = \pm 1$$

とし、外部磁場中での Hamiltonian を

$$H_N(\sigma_1, \dots, \sigma_N) = -\varepsilon \sum_{i=1}^N \sigma_i, \quad \varepsilon = \mu B$$

とする。上向きスピンの数を n とすれば

$$\sum_{i=1}^N \sigma_i = n - (N - n) = 2n - N$$

である。したがってエネルギーは

$$E = -\varepsilon(2n - N)$$

で決まる。このエネルギーをもつマイクロ状態数は、 N 個の場所から上向きスピン n 個を選ぶ組合せである：

スピン系の状態数

$$W(E, N) = \binom{N}{n} = \frac{N!}{n!(N-n)!}, \quad n = \frac{N}{2} \left(1 - \frac{E}{N\varepsilon}\right).$$

従ってミクロカノニカルエントロピーは

$$S(E, N) = k_B \log \binom{N}{n}$$

である。磁化密度

$$m = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sigma_i = \frac{2n - N}{N}$$

を用いれば

$$E = -N\varepsilon m, \quad n = \frac{N}{2}(1 + m)$$

である。

Stirling 公式を用いると

$$\begin{aligned} \frac{S}{k_B} &\simeq N \log N - n \log n - (N - n) \log(N - n) \\ &= -N \left[\frac{1+m}{2} \log \frac{1+m}{2} + \frac{1-m}{2} \log \frac{1-m}{2} \right]. \end{aligned}$$

したがって

相互作用なしスピン系のエントロピー

$$S(E, N) = -Nk_B \left[\frac{1+m}{2} \log \frac{1+m}{2} + \frac{1-m}{2} \log \frac{1-m}{2} \right], \quad m = -\frac{E}{N\varepsilon}.$$

温度は

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_N = \frac{k_B}{2\varepsilon} \log \frac{1+m}{1-m}$$

である。従って

$$\beta\varepsilon = \frac{1}{2} \log \frac{1+m}{1-m}, \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

であり、

スピンの磁化

$$m = \tanh(\beta\varepsilon), \quad E = -N\varepsilon \tanh(\beta\varepsilon).$$

同じ結果はカノニカル分布からも得られる。一つのスピンの分配関数は

$$Z_1 = e^{\beta\varepsilon} + e^{-\beta\varepsilon} = 2 \cosh(\beta\varepsilon)$$

であり、相互作用がないので

相互作用なしスピン系の分配関数

$$Z_N = (Z_1)^N = [2 \cosh(\beta\varepsilon)]^N.$$

したがって

$$F = -k_B T \log Z_N = -N k_B T \log [2 \cosh(\beta\varepsilon)],$$

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z_N = -N\varepsilon \tanh(\beta\varepsilon).$$

この例ではエネルギーに上限と下限がある：

$$-N\varepsilon \leq E \leq N\varepsilon.$$

そのため $S(E)$ は中央付近で最大になり、高エネルギー側では

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_N < 0$$

となり得る。この領域は負温度に対応する。自由粒子系ではエネルギーに上限がないため、この現象は通常現れない。

2.5 カノニカル分布

温度 T の熱浴に接した系を考える。全体は孤立系であり、系のマイクロ状態 x のエネルギーを E_x とする。系が状態 x にある確率は、浴がエネルギー $E_{\text{tot}} - E_x$ をもつマイクロ状態数に比例する：

$$P(x) \propto \exp \left[\frac{1}{k_B} S_{\text{res}}(E_{\text{tot}} - E_x) \right].$$

浴は十分大きいので、 E_x について一次まで展開する：

$$S_{\text{res}}(E_{\text{tot}} - E_x) = S_{\text{res}}(E_{\text{tot}}) - E_x \left(\frac{\partial S_{\text{res}}}{\partial E_{\text{res}}} \right) + O(E_x^2).$$

浴の温度を T とすれば

$$\left(\frac{\partial S_{\text{res}}}{\partial E_{\text{res}}} \right) = \frac{1}{T}$$

だから

$$P(x) \propto e^{-\beta E_x}, \quad \beta = \frac{1}{k_B T}.$$

規格化により

カノニカル分布

$$P(x) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_x}, \quad Z = \sum_x e^{-\beta E_x}.$$

古典系では和は位相空間積分に置き換わる：

$$Z_N(T, V) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-\beta H_N(X)} d^{3N}q d^{3N}p.$$

自由粒子では

$$Z_N = \frac{1}{N! h^{3N}} \left(\int_V d^3q \right)^N \left(\int_{\mathbb{R}^3} e^{-\beta \mathbf{p}^2 / (2m)} d^3p \right)^N.$$

一次元 Gaussian 積分

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ap^2} dp = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

に $a = \beta / (2m)$ を入れると

$$\int_{\mathbb{R}^3} e^{-\beta \mathbf{p}^2 / (2m)} d^3p = \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2}.$$

したがって

$$Z_N = \frac{1}{N!} \left[\frac{V}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \right]^N.$$

熱的 de Broglie 波長

$$\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

を用いると

理想気体のカノニカル分配関数

$$Z_N(T, V) = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda_T^3} \right)^N.$$

分配関数から自由エネルギーが出る。カノニカル分布の Gibbs エントロピー

$$S = -k_B \sum_x P(x) \log P(x)$$

に $P(x) = Z^{-1} e^{-\beta E_x}$ を代入すると

$$\begin{aligned} S &= -k_B \sum_x P(x) (-\beta E_x - \log Z) \\ &= k_B \beta \langle E \rangle + k_B \log Z. \end{aligned}$$

ゆえに

$$F = \langle E \rangle - TS = -k_B T \log Z.$$

すなわち

分配関数と Helmholtz 自由エネルギー

$$F = -k_B T \log Z_N.$$

さらに

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z_N = \frac{3N}{2\beta} = \frac{3}{2} N k_B T,$$
$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = \frac{N k_B T}{V}$$

が得られ、ミクロカノニカル計算と同じ熱力学を与える。

2.6 グランドカノニカル分布

系が熱浴かつ物質浴と接触し、エネルギーと粒子数を交換できるとする。系の状態を (N, x) とし、そのエネルギーを $E_{N,x}$ とする。確率は浴の状態数に比例する：

$$P(N, x) \propto \exp \left[\frac{1}{k_B} S_{\text{res}}(E_{\text{tot}} - E_{N,x}, N_{\text{tot}} - N) \right].$$

浴のエントロピーを一次まで展開すると

$$S_{\text{res}} = \text{const} - E_{N,x} \left(\frac{\partial S_{\text{res}}}{\partial E_{\text{res}}} \right)_{N_{\text{res}}} - N \left(\frac{\partial S_{\text{res}}}{\partial N_{\text{res}}} \right)_{E_{\text{res}}} + \dots$$
$$= \text{const} - \frac{E_{N,x}}{T} + \frac{\mu N}{T} + \dots$$

ここで

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

を用いた。従って

グランドカノニカル分布

$$P(N, x) = \frac{1}{\Xi} \exp\{-\beta(E_{N,x} - \mu N)\},$$
$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_x \exp\{-\beta(E_{N,x} - \mu N)\}.$$

古典系では

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-\beta(H_N(X) - \mu N)} d^{3N}q d^{3N}p.$$

グランドカノニカル分布のエントロピー

$$S = -k_B \sum_{N,x} P(N, x) \log P(N, x)$$

に $P(N, x) = \Xi^{-1} e^{-\beta(E_{N,x} - \mu N)}$ を代入すると

$$S = \frac{\langle E \rangle - \mu \langle N \rangle}{T} + k_B \log \Xi.$$

よって

$$\Omega = \langle E \rangle - TS - \mu \langle N \rangle = -k_B T \log \Xi.$$

グランドポテンシャル

$$\Omega = -k_B T \log \Xi.$$

自由粒子では fugacity $z = e^{\beta\mu}$ を用いて

$$\begin{aligned} \Xi &= \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(z \frac{V}{\lambda_T^3} \right)^N \\ &= \exp \left(z \frac{V}{\lambda_T^3} \right). \end{aligned}$$

したがって

$$\Omega = -k_B T z \frac{V}{\lambda_T^3}, \quad \langle N \rangle = z \frac{\partial}{\partial z} \log \Xi = z \frac{V}{\lambda_T^3}.$$

熱力学的に $\Omega = -pV$ なので

$$p = k_B T \frac{z}{\lambda_T^3}, \quad pV = \langle N \rangle k_B T.$$

ミクロカノニカル、カノニカル、グランドカノニカルの各分布は別個の原理ではない。全体を孤立系として扱い、浴のエントロピーを展開することで、同じエントロピー最大原理から得られる。

A 補足：Jarzynski 等式

ここまでの議論は平衡状態を中心に行っている。Jarzynski 等式は、非平衡な有限時間操作で測った仕事の揺らぎから、平衡自由エネルギー差を得る関係である [5]。綴りは Jarzynski である。

A.1 主張

温度 T の熱浴に接した系を、外部パラメータ λ によって初期値 λ_A から終値 λ_B へ操作する。初期状態は λ_A におけるカノニカル平衡分布からサンプリングする。各試行で系にされた仕事を W とする。このとき

Jarzynski 等式

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = e^{-\beta \Delta F}, \quad \Delta F = F_B - F_A.$$

平均は、同じプロトコルを多数回繰り返した軌道集合に関する平均である。

A.2 導出：孤立した Hamilton 系の場合

最も透明な導出として、熱浴は初期分布を準備するためだけに用い、その後は系を外部パラメータ $\lambda(t)$ で孤立的に駆動する場合を考える。Hamiltonian を

$$H(x, \lambda)$$

と書く。初期分布は

$$\rho_A(x_0) = \frac{1}{Z_A} e^{-\beta H(x_0, \lambda_A)}, \quad Z_A = \int dx e^{-\beta H(x, \lambda_A)}$$

である。時刻 0 の点 x_0 は、プロトコル $\lambda(t)$ に従って時刻 τ の点 x_τ に写る。

この孤立駆動では、仕事は系のエネルギー変化である：

$$W(x_0) = H(x_\tau, \lambda_B) - H(x_0, \lambda_A).$$

したがって

$$\begin{aligned} \langle e^{-\beta W} \rangle &= \int dx_0 \rho_A(x_0) e^{-\beta [H(x_\tau, \lambda_B) - H(x_0, \lambda_A)]} \\ &= \frac{1}{Z_A} \int dx_0 e^{-\beta H(x_0, \lambda_A)} e^{-\beta H(x_\tau, \lambda_B) + \beta H(x_0, \lambda_A)} \\ &= \frac{1}{Z_A} \int dx_0 e^{-\beta H(x_\tau, \lambda_B)}. \end{aligned}$$

Hamiltonian dynamics は位相空間体積を保存するので、Liouville の定理より

$$dx_0 = dx_\tau.$$

また写像 $x_0 \mapsto x_\tau$ は一対一である。従って

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = \frac{1}{Z_A} \int dx_\tau e^{-\beta H(x_\tau, \lambda_B)} = \frac{Z_B}{Z_A}.$$

一方、カノニカル自由エネルギーは

$$F(\lambda) = -k_B T \log Z(\lambda)$$

なので

$$\frac{Z_B}{Z_A} = e^{-\beta(F_B - F_A)} = e^{-\beta \Delta F}.$$

よって Jarzynski 等式が得られる。

A.3 第二法則との関係

Jensen の不等式より

$$e^{-\beta \langle W \rangle} \leq \langle e^{-\beta W} \rangle = e^{-\beta \Delta F}$$

である。両辺の対数を取ると

平均仕事の不等式

$$\langle W \rangle \geq \Delta F.$$

等号は可逆準静的操作で成立する。したがって Jarzynski 等式は、第二法則の不等式を含む、より強い等式である。

A.4 意味

通常の熱力学では、 ΔF は平衡状態間の差として定義される。一方、Jarzynski 等式では、途中の操作が非平衡であっても、指数平均を取れば同じ ΔF が得られる。従って、非平衡な軌道集合から平衡自由エネルギー差を推定できる。

注意すべき点は、単純平均 $\langle W \rangle$ ではなく、指数平均 $\langle e^{-\beta W} \rangle$ が現れることである。このため、稀に起こる小さい仕事の軌道が平均に大きく寄与する。

B 付録：相互作用ありスピン系

相互作用なしスピン系では、各スピンが独立であった。相互作用を入れる最も基本的な模型が Ising model である。格子点 i に

$$\sigma_i = \pm 1$$

を置き、最近接相互作用を

Ising model

$$H(\{\sigma_i\}) = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j - h \sum_i \sigma_i$$

とする。 $J > 0$ は強磁性的相互作用、 h は外部磁場である。

B.1 格子 Ising model と平均場近似

まず、最も簡単で汎用性の高い近似法の一つとして、平均場近似を説明する。平均場近似は、高次元格子やネットワーク上のスピン系でも計算が簡単で、相転移の機構を見通しよく捉えられる。一方で、空間相関や揺らぎを無視するため、低次元系や臨界点近傍では定量的に不正確になる。

平均場近似では、近傍スピンの効果を平均磁化

$$m = \langle \sigma_i \rangle$$

で置き換える。最近接数を z とすると

$$\sigma_i \sigma_j \simeq m \sigma_i + m \sigma_j - m^2$$

と近似する。すると Hamiltonian は

$$H_{\text{MF}} = -(zJm + h) \sum_i \sigma_i + \frac{1}{2} N z J m^2$$

となる。よって一スピンあたりの平均場自由エネルギーは

平均場自由エネルギー

$$f_{\text{MF}}(m) = \frac{1}{2} z J m^2 - k_B T \log [2 \cosh\{\beta(zJm + h)\}].$$

平衡磁化は $f_{\text{MF}}(m)$ の停留条件から決まる：

平均場自己無撞着方程式

$$m = \tanh\{\beta(zJm + h)\}.$$

$h = 0$ で m が小さいとして展開すると

$$m \simeq \beta z J m - \frac{1}{3} (\beta z J m)^3 + \dots$$

非自明解が現れる条件は

$$\beta z J > 1$$

である。従って平均場近似での臨界温度は

平均場臨界温度

$$k_B T_c^{\text{MF}} = zJ.$$

平均場近似は揺らぎを無視するため、一般に臨界温度を高く見積もる。特に一次元では厳密解は有限温度相転移を持たないが、平均場近似は $z = 2$ として有限の T_c^{MF} を予言してしまう。この差は、低次元で揺らぎが本質的であることを示している。

B.2 一次元 Ising model の転送行列

一次元鎖で周期境界条件を課す：

$$H = -J \sum_{i=1}^N \sigma_i \sigma_{i+1} - h \sum_{i=1}^N \sigma_i, \quad \sigma_{N+1} = \sigma_1.$$

分配関数は

$$Z_N = \sum_{\{\sigma_i\}} \exp \left[\beta J \sum_i \sigma_i \sigma_{i+1} + \beta h \sum_i \sigma_i \right]$$

である。各結合に磁場項を半分ずつ分配して

$$\beta h \sum_i \sigma_i = \frac{\beta h}{2} \sum_i (\sigma_i + \sigma_{i+1})$$

と書くと、

$$Z_N = \sum_{\{\sigma_i\}} \prod_{i=1}^N T_{\sigma_i, \sigma_{i+1}}$$

となる。ただし転送行列を

転送行列

$$T_{\sigma, \sigma'} = \exp \left[\beta J \sigma \sigma' + \frac{\beta h}{2} (\sigma + \sigma') \right]$$

と定義した。すなわち

$$T = \begin{pmatrix} e^{\beta J + \beta h} & e^{-\beta J} \\ e^{-\beta J} & e^{\beta J - \beta h} \end{pmatrix}.$$

周期境界条件により

一次元 Ising model の分配関数

$$Z_N = \text{Tr } T^N = \lambda_+^N + \lambda_-^N$$

である。固有値は

$$\lambda_{\pm} = e^{\beta J} \cosh(\beta h) \pm \sqrt{e^{2\beta J} \sinh^2(\beta h) + e^{-2\beta J}}.$$

熱力学極限 $N \rightarrow \infty$ では最大固有値だけが残るので

一次元 Ising model の自由エネルギー

$$f = -k_B T \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \log Z_N = -k_B T \log \lambda_+.$$

特に $h = 0$ では

$$\lambda_+ = 2 \cosh(\beta J), \quad f = -k_B T \log[2 \cosh(\beta J)].$$

この自由エネルギーは有限温度で特異性を持たない。従って一次元最近接 Ising model は有限温度で相転移を示さない。

B.3 二次元 Ising model と厳密解の位置づけ

二次元正方格子 Ising model は、ゼロ磁場 $h = 0$ の場合に厳密に解ける [3]。最近接強磁性相互作用

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j, \quad J > 0$$

を考えると、Onsager の解により自由エネルギーは閉じた形で与えられ、有限温度の相転移を持つ。臨界点は

二次元正方格子 Ising model の臨界点

$$\sinh(2\beta_c J) = 1, \quad k_B T_c = \frac{2J}{\log(1 + \sqrt{2})}$$

である。 $T < T_c$ では自発磁化が生じる。一方、二次元 Ising model の一般の非零磁場 $h \neq 0$ に対する自由エネルギーの厳密解は知られていない。そのため、高温展開、低温展開、平均場近似、数値計算が重要になる。

B.4 高温展開

以下では $h = 0$ とし、任意の格子グラフ $G = (\mathcal{V}, \mathcal{E})$ 上の Ising model を考える。頂点数を $N = |\mathcal{V}|$ 、結合数を $M = |\mathcal{E}|$ とする。分配関数は

$$Z = \sum_{\{\sigma_i = \pm 1\}} \exp \left(K \sum_{\langle i,j \rangle \in \mathcal{E}} \sigma_i \sigma_j \right), \quad K = \beta J$$

である。各結合について

$$e^{K\sigma_i\sigma_j} = \cosh K (1 + v\sigma_i\sigma_j), \quad v = \tanh K$$

が成り立つ。従って

$$Z = (\cosh K)^M \sum_{\{\sigma_i\}} \prod_{\langle i,j \rangle} (1 + v\sigma_i\sigma_j).$$

積を展開すると、各項は辺の部分集合 $A \subset \mathcal{E}$ に対応し、

$$\prod_{\langle i,j \rangle \in A} \sigma_i\sigma_j = \prod_{i \in \mathcal{V}} \sigma_i^{d_i(A)}$$

となる。ここで $d_i(A)$ は、部分グラフ A における頂点 i の次数である。スピン和を取ると

$$\sum_{\sigma_i = \pm 1} \sigma_i^{d_i(A)} = \begin{cases} 2, & d_i(A) \text{ が偶数,} \\ 0, & d_i(A) \text{ が奇数} \end{cases}$$

なので、すべての頂点で次数が偶数の部分グラフだけが残る。よって

Ising model の高温展開

$$Z = 2^N (\cosh K)^M \sum_{A: \partial A = 0} v^{|A|}, \quad v = \tanh K.$$

ここで $\partial A = 0$ は、部分グラフ A の各頂点の次数が偶数であることを表す。従って、寄与する図形は閉じたループの集まりである。高温では $K \ll 1$ なので $v = \tanh K \ll 1$ であり、短いループから順に展開できる。

一次元周期鎖では、偶次数条件を満たす部分グラフは空集合と全ての結合を選ぶ集合だけである。従って

$$Z_N = 2^N (\cosh K)^N (1 + v^N) = (2 \cosh K)^N [1 + (\tanh K)^N]$$

となり、転送行列で得た $h = 0$ の結果

$$Z_N = (2 \cosh K)^N + (2 \sinh K)^N$$

と一致する。

B.5 低温展開

再び $h = 0$, $J > 0$ とする。低温では、基底状態は全スピンの $+1$ の状態と、全スピンの -1 の状態の二つである。全結合数を M とすると、基底状態のエネルギーは

$$E_0 = -JM$$

である。低温励起は、隣接スピンの反平行になった結合によって表される。反平行結合では、結合エネルギーが $-J$ から $+J$ に変わるので、一本あたりのエネルギー増加は

$$2J$$

である。

二次元正方格子では、反平行結合は双対格子上的ドメイン壁を作る。ドメイン壁は閉じた多角形の集まりであり、その全長を L とすると励起エネルギーは

$$E = E_0 + 2JL.$$

従って分配関数は形式的に

Ising model の低温展開

$$Z = 2e^{\beta JM} \sum_{\Gamma: \text{closed domain walls}} e^{-2\beta JL(\Gamma)}.$$

ここで因子 2 は二つの基底状態に対応する。低温では

$$x = e^{-2\beta J} \ll 1$$

なので、短いドメイン壁から順に展開できる。

一次元周期鎖では、反平行結合はドメイン壁であり、周期境界条件のためドメイン壁の数は偶数でなければならない。反平行結合が r 本ある状態の重みは $e^{\beta JN} e^{-2Kr}$ である。従って

$$Z_N = 2e^{KN} \sum_{r: \text{even}} \binom{N}{r} e^{-2Kr}.$$

偶数項の和

$$\sum_{r: \text{even}} \binom{N}{r} x^r = \frac{(1+x)^N + (1-x)^N}{2}$$

を使うと

$$Z_N = e^{KN} \left[(1 + e^{-2K})^N + (1 - e^{-2K})^N \right].$$

これは

$$Z_N = (2 \cosh K)^N + (2 \sinh K)^N$$

に一致する。一次元では、任意の有限温度でドメイン壁の密度が有限になり、長距離秩序は保たれない。

B.6 高温展開と低温展開の関係

二次元正方格子では、高温展開の閉ループと低温展開のドメイン壁は、双対格子上で同じ種類の幾何学的対象として現れる。この対応から Kramers–Wannier 双対性が得られる [4]。双対結合 K^* を

$$e^{-2K^*} = \tanh K$$

で定義すると、高温展開と低温展開が対応する。自己双対条件 $K = K^*$ は

$$e^{-2K} = \tanh K$$

であり、これは

$$\sinh(2K) = 1$$

に等しい。従って正方格子 Ising model の臨界点候補として

$$\sinh(2K_c) = 1$$

が得られる。Onsager 解は、この点が実際の臨界点であることを示す。

参考文献

- [1] H. B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, 2nd ed., John Wiley & Sons, 1985.
- [2] E. Fermi, *Thermodynamics*, Dover Publications, 1956.
- [3] L. Onsager, “Crystal Statistics. I. A Two-Dimensional Model with an Order-Disorder Transition,” *Physical Review* **65**, 117–149 (1944).
- [4] H. A. Kramers and G. H. Wannier, “Statistics of the Two-Dimensional Ferromagnet. Part I,” *Physical Review* **60**, 252–262 (1941).
- [5] C. Jarzynski, “Nonequilibrium Equality for Free Energy Differences,” *Physical Review Letters* **78**, 2690–2693 (1997).