§9 拡張した正準（カノニカル）分布

前節では「弱い結合」系の一般論からカノニカル分布を導出した．そこでは，熱浴IIの状態密度$\Omega_2(E-E_1)$をEで級数展開し，E_1の一次の項まで取ることで，$\Omega_2(E-E_1)/\Omega_2(E_2)\approx\exp\{-(1/k_B)(\partial S_2/\partial E)E_1\}\approx\exp\{-(E_1/k_BT_2)\}$と近似した．一般には，熱浴IIの状態密度$\Omega_2$は，ミクロカノニカル分布から考えるのでエネルギー，体積，粒子数の関数であり，$\Omega_2(E_2,V_2,N_2)$と記述できる．粒子数一定なら，$\Omega_2(E_2,V_2)=\Omega_2(E-E_1,V-V_1)$と表記できるから，これを点$(E,V)$で展開し，$(E_1,V_1)$の一次の項まで取る近似が使える．これまでのカノニカル分布を拡張した「圧力浴も兼ねた熱浴」のモデル（**T−p** カノニカル分布）となる．また，体積一定として，$\Omega_2(E_2,N_2)=\Omega_2(E-E_1,N-N_1)$を$(E,N)$で展開して$(E_1,N_1)$の一次の項までで近似することも出来る．これも拡張カノニカル分布の１つとなる．「粒子浴も兼ねた熱浴」のモデルで，大正準（grand canonical）分布（**T−μ** カノニカル分布）を導く．

9-1) 圧力浴も兼ねた熱浴： T−p カノニカル分布

図９−1は，熱エネルギーだけではなく体積も相互に交換する複合系(I+II)を示している．複合系(I+II)全体は剛体の断熱壁で覆われているが，II の内部にある「小さな系」I は，剛体の透熱壁と自由に動く透熱壁で II と仕切られている．「小さな系」I は，II との間で熱だけではなく体積も交換できる．

熱浴となる系 II の状態密度Ω_2は，一般には，エネルギー，体積，粒子数の関数であり，$\Omega_2(E_2,V_2,N_2)$であるが，粒子数は固定されているとすると，$\Omega_2(E_2,V_2)$と表現出来る．小さな系 I の状態密度も$\Omega_1(E_1,V_1)$と書ける．熱浴 II のエネルギ

ーと体積は，それぞれ，小さな系 I のエネルギーと体積より遙かに大きいとする．図 9−1 では,

$$E = E_1 + E_2,\ E_2 >> E_1, \qquad V = V_1 + V_2,\ V_2 >> V_1 \tag{1-1}$$

$$E - E_1 = E_2, \qquad V - V_1 = V_2 \tag{1-2}$$

の状況を考える．

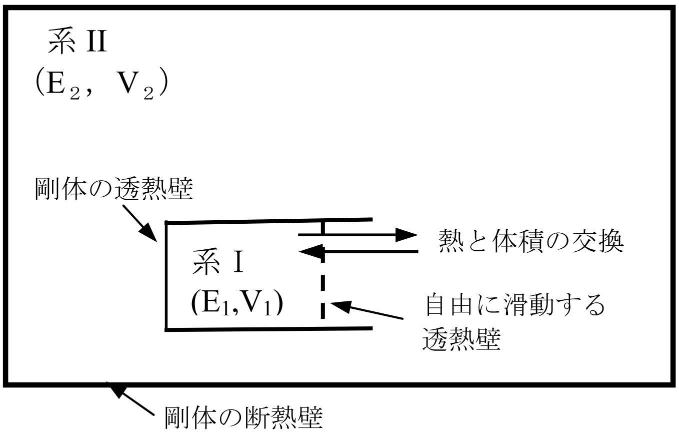

図 9−1．複合系(I+II)全体は剛体の断熱壁で覆われている．II の内部にある「小さな系」I は，剛体或いは滑動が自由な透熱壁で仕切られている． I と II の間では熱交換が許されており，また，可動の仕切りにより体積の交換も起こる．

小さな系 I の状態(E_1, V_1)が(E_1, V_1)~$(E_1 + dE_1, V_1 + dV_1)$の範囲に見出される確率を$P_1(E_1,V_1)$とすると，これは

$$P_1(E_1,V_1)dE_1dV_1 = \frac{\Omega_2(E - E_1,V - V_1)\Delta E}{\Omega_{1+2}(E,V)\Delta E} \cdot \Omega_1(E_1,V_1)dE_1dV_1 \tag{2}$$

となる．§8-(43)で考えたカノニカル分布での$P_1(E_1)dE_1$と同じである．ただし$P_1(E_1,V_1)$は二変数の確率密度関数となっていることだけが違う．§8-(43)の場合

と同じように，(1-1)の大小関係により，

$$P_1(E_1,V_1)dE_1dV_1 \propto \frac{\Omega_2(E-E_1,V-V_1)\Delta E}{\Omega_2(E,V)\Delta E}\cdot\Omega_1(E_1,V_1)dE_1dV_1 \tag{3}$$

と置くことができる．比例定数は$P_1(E_1,V_1)$の規格化条件から決める．２変数の確率密度関数であるから，規格化の積分は２重積分となる．

系 II のエントロピーは，

$$S_2 = k_B \ln[\Omega_2(E_2,V_2)\Delta E)] \tag{4}$$

であるから，これ書き換えて，

$$\Omega_2(E_2,V_2)\Delta E = \exp[\frac{1}{k_B}S_2(E_2,V_2)] \tag{5}$$

である．(5)に基づき，次の状態密度の比を作ると，

$$\frac{\Omega_2(E-E_1,V-V_1)}{\Omega_2(E,V)} = \exp\{\frac{1}{k_B}[S_2(E-E_1,V-V_1)-S_2(E,V)]\} \tag{6}$$

となる．$S_2(E-E_1,V-V_1)$を点(E,V)でテーラー展開すると，

$$S_2(E-E_1,V-V_1) \approx S_2(E,V)-(\frac{\partial S_2}{\partial E})E_1-(\frac{\partial S_2}{\partial V})V_1+\ldots\ldots$$

であるから，これを(6)右辺に代入して，

$$\frac{\Omega_2(E-E_1,V-V_1)}{\Omega_2(E,V)} \approx \exp\{-\frac{1}{k_B}(\frac{\partial S_2}{\partial E})E_1-\frac{1}{k_B}(\frac{\partial S_2}{\partial V})V_1\} \tag{7}$$

となる．これらの偏微分は，次の関係，

$$(\frac{\partial S_2}{\partial E}) = \frac{1}{T_2} \equiv \frac{1}{T}, \qquad (\frac{\partial S_2}{\partial V}) = \frac{p_2}{T_2} \equiv \frac{p}{T} \tag{8}$$

から，系 II の温度 T と圧力 p で置き換えられる．これまでのカノニカルでは，第一式だけが問題にされ，それが「熱浴」の意味であったが，ここでは第二式も同格の形で付随する．これが「圧力浴」に繋がる．(7)に代入すると，

$$\frac{\Omega_2(E-E_1,V-V_1)}{\Omega_2(E,V)} \approx \exp\{-\frac{(E_1+pV_1)}{k_BT}\} \tag{9}$$

である．(3)の確率分布に戻せば，

$$P_1(E_1,V_1)dE_1dV_1 \propto \exp\{-\frac{(E_1+pV_1)}{k_BT}\} \cdot \Omega_1(E_1,V_1)dE_1dV_1 \tag{10}$$

となる．(9)や(10)に現れた$\exp\{-\frac{(E_1+pV_1)}{k_BT}\}$は，１つの拡張されたカノニカル分布を意味している．「圧力浴も兼ねた熱浴」を意味するカノニカル分布であり，「**T−p カノニカル分布**」とか「定圧**カノニカル分布**」と呼ばれる．

(10)での比例定数を A とすると，確率の規格化条件から

$$\int_{V=0}^{\infty}\int_{E=0}^{\infty} P(E,V)dEdV = 1 = A\int_{V=0}^{\infty}\int_{E=0}^{\infty} \exp(-\frac{E+pV}{k_BT})\Omega(E,V)dEdV \tag{11}$$

である. ただし, 小さな系 I を示す下付きの 1 は省略した. この規格化積分から, この拡張カノニカル分布の分配関数（**T−p** 分配関数）は次のように定義される.

$$\begin{aligned} Y(T,p) &\equiv \int_{V=0}^{\infty}\int_{E=0}^{\infty} \exp(-\frac{E+pV}{k_BT})\Omega(E,V)dEdV \\ &= \int_{V=0}^{\infty} \exp(-\frac{pV}{k_BT})\{\int_{E=0}^{\infty}\exp(-\frac{E}{k_BT})\Omega(E,V)dE\}dV \\ &= \int_{V=0}^{\infty} \exp(-\frac{pV}{k_BT})\cdot Z(T,V)dV \end{aligned} \tag{12}$$

T−p 分配関数$Y(T,p)$は，構成粒子数一定とした場合のギブスの自由エネルギー（$G=U+pV-TS$，§5-(3-7-3)）に直結する．このことを以下で確認しよう．その為に，まず，$\partial \ln Y(T,p)/\partial p$を求めてみる．

$$\frac{\partial \ln Y(T,p)}{\partial p} = \frac{\partial \ln Y(T,p)}{\partial Y}\cdot\frac{\partial Y}{\partial p} = \frac{1}{Y(T,p)}\cdot\frac{\partial}{\partial p}\{\int_{V=0}^{\infty}\exp(-\frac{pV}{k_BT})\cdot Z(T,V)dV\}$$

最後の積分と微分の順序を入れ替えても良いから，

$$\int_{V=0}^{\infty}\frac{\partial}{\partial p}\{\exp(-\frac{pV}{k_BT})\cdot Z(T,V)\}dV = \int_{V=0}^{\infty} Z(T,V)\frac{\partial}{\partial p}\{\exp(-\frac{pV}{k_BT})\}dV$$

$$= (-\frac{1}{k_B T})\int_{V=0}^{\infty} V\cdot\exp(-\frac{pV}{k_B T})\cdot Z(T,V)dV$$

である．元に戻すと，

$$\frac{\partial \ln Y(T,p)}{\partial p} = \frac{1}{Y(T,p)}\cdot(-\frac{1}{k_B T})\int_{V=0}^{\infty} V\cdot\exp(-\frac{pV}{k_B T})\cdot Z(T,V)dV$$

となる．$(-k_B T)$を両辺に掛ければ，

$$-k_B T\cdot\frac{\partial \ln Y(T,p)}{\partial p} = \frac{1}{Y(T,p)}\int_{V=0}^{\infty} V\cdot\exp(-\frac{pV}{k_B T})\cdot Z(T,V)dV \tag{13}$$

となる．この右辺は，**T−p カノニカル分布**での V のアンサンブル平均になっていることが判る．即ち，次の簡単な関係が成立する．

$$< V > = -k_B T\cdot\frac{\partial \ln Y(T,p)}{\partial p}. \tag{14}$$

同じようにして，$\partial \ln Y(T,p)/\partial T$を考えてみよう．

$$\frac{\partial \ln Y(T,p)}{\partial T} = \frac{\partial \ln Y(T,p)}{\partial Y}\cdot\frac{\partial Y}{\partial T} = \frac{1}{Y(T,p)}\cdot\frac{\partial}{\partial T}\{\int_{V=0}^{\infty}\exp(-\frac{pV}{k_B T})\cdot Z(T,V)dV\} \tag{15}$$

である．最後の積分と微分の順序を入れ替えても良いから，

$$\int_{V=0}^{\infty}\frac{\partial}{\partial T}\{\exp(-\frac{pV}{k_B T})\cdot Z(T,V)\}dV = \int_{V=0}^{\infty}\frac{\partial Z(T,V)}{\partial T}\cdot\exp(-\frac{pV}{k_B T})dV + \int_{V=0}^{\infty} Z(T,V)\frac{\partial}{\partial T}\{\exp(-\frac{pV}{k_B T})\}dV \tag{16}$$

(16)右辺の第一項の$\dfrac{\partial Z(T,V)}{\partial T}$は，微分と積分の順序を入れ替えて，

$$\frac{\partial Z(T,V)}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T}\{\int_{E=0}^{\infty}\exp(-\frac{E}{k_B T})\Omega(E,V)dE\} = \int_{0}^{\infty}\{\frac{\partial}{\partial T}\exp(-\frac{E}{k_B T})\Omega(E,V)\}dE$$
$$= (\frac{1}{k_B T^2})\int_{0}^{\infty} E\cdot\exp(-\frac{E}{k_B T})\Omega(E,V)dE$$

であるから，(16)右辺の第一項は

$$\int_{V=0}^{\infty}\frac{\partial Z(T,V)}{\partial T}\cdot\exp(-\frac{pV}{k_B T})dV = (\frac{1}{k_B T^2})\int_{V=0}^{V}\exp(-\frac{pV}{k_B T})\{\int_{0}^{\infty} E\cdot\exp(-\frac{E}{k_B T})\Omega(E,V)dE\}dV$$

$$= (\frac{1}{k_B T^2}) \int_{V=0}^{\infty} \int_{0}^{\infty} E \cdot \exp(-\frac{E+pV}{k_B T}) \Omega(E,V) dEdV \qquad (17)$$

となる．これを(15)に戻すと，$1/Y(T,p)$が掛かるから，$\frac{1}{k_B T^2} < E >$　となることが判る．

(16)右辺の第二項は,

$$\int_{V=0}^{\infty} Z(T,V) \frac{\partial}{\partial T} \{\exp(-\frac{pV}{k_B T})\} dV = (\frac{p}{k_B T^2}) \int_{V=0}^{\infty} V \cdot Z(T,V) \exp(-\frac{pV}{k_B T}) dV \qquad (18)$$

である．これを(15)に戻すと，第二項の場合と類似して，$\frac{p < V >}{k_B T^2}$　となる．

従って，(15)は,

$$\frac{\partial \ln Y(T,p)}{\partial T} = \frac{< E >}{k_B T^2} + \frac{p < V >}{k_B T^2}$$

である．両辺に$k_B T^2$を掛けて,

$$< E > + p < V > = k_B T^2 \frac{\partial \ln Y(T,p)}{\partial T} \qquad (19)$$

である. 熱力学の$H = E + pV$に対応して，$< H > = < E > + p < V >$であるから，(19)は **T−p カノニカル分布における**エンタルピーHのアンサンブル平均を意味している．$\beta = 1/(k_B T)$，$\frac{\partial}{\partial T} = (\frac{\partial}{\partial \beta})(\frac{\partial \beta}{\partial T}) = (\frac{\partial}{\partial \beta}) \cdot (-\frac{1}{k_B T^2}) = -\frac{1}{k_B T^2}(\frac{\partial}{\partial \beta})$　に留意すると，$\frac{\partial}{\partial T} = -\frac{1}{T^2}(\frac{\partial}{\partial (1/T)})$であるから，(19)は,

$$-k_B \frac{\partial \ln Y(T,p)}{\partial (1/T)} = k_B T^2 \frac{\partial \ln Y(T,p)}{\partial T} = < H > \qquad (20)$$

とも表現出来る．これは，熱力学におけるギブスの自由エネルギー*G(T, p)*に関する Gibbs-Helmholtz の関係式,

$$\frac{\partial}{\partial (1/T)}(G/T) = H \qquad (21)$$

に対応している． (14)の$< V >= -k_B T \dfrac{\partial \ln Y(T,p)}{\partial p}$ は $G(T,p)$の圧力微分，

$$\frac{\partial G}{\partial p} = V \tag{22}$$

に他ならない．このように，(12)の拡張カノニカル分布の **T−p** 分配関数$Y(T,p)$は

$$G(T,p) = -k_B T \ln Y(T,p) \tag{23}$$

として， (21)も(22)も説明できる．**T−p** 分配関数$Y(T,p)$は，粒子数一定のギブスの自由エネルギー$G(T,p)$ に(23)の形で直結している．

粒子数が固定している系では，次の熱力学関係式が成立している．

$$H = E + pV$$

$$G = H - TS = E + pV - TS$$

$$F = E - TS$$

故に，

$$G = H - TS = E + pV - TS = F + pV$$

であり，ギッブスの自由エネルギーとホルムヘルツの自由エネルギーの差は，

$$G - F = pV \tag{23-1}$$

pV である．これは次節で述べるもう１つの拡張カノニカル分布の議論に関係する．

9-2)「粒子浴も兼ねた熱浴」: T−μカノニカル分布**（大正準分布）**

$\Omega_2(E_2,V_2,N_2)$でV_2が一定の時，$\Omega_2(E_2,N_2)=\Omega_2(E-E_1,N-N_1)$を$(E,N)$で展開して$(E_1,N_1)$の一次の項までで近似すれば，もう１つの「拡張したカノニカル分布」が得られる．「粒子浴も兼ねた熱浴」のモデルである．図 9-2 は，熱エネルギーたけではなく粒子も相互に交換する複合系(I+II)を示している．複合系(I+II)の全体は剛体の断熱壁で覆われていおり，この断熱壁は粒子の交換も遮断しているとする． II の内部にある「小さな系」I は，剛体的ではあるが透熱性がありかつ粒子を透過する隔壁で II と仕切られているとする．それ故,「小さな系」I は，II との間で熱だけではなく粒子も交換できる．ただし，各系の体積は固定されているとする．

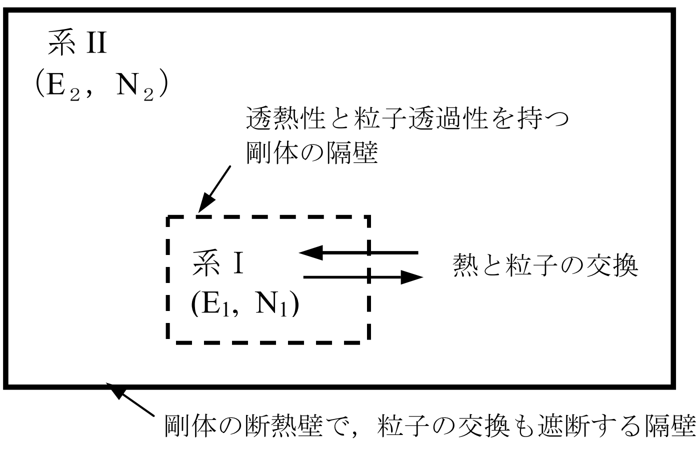

図９−２．複合系(I+II)全体は剛体の断熱壁で覆われており，この隔壁は粒子を透過させない．II の内部にある「小さな系」I は，剛体的透熱壁で仕切られていおり，この透熱壁は粒子の透過性があると仮定する．従って，Ｉと II の間では熱交換と粒子交換が許されているとする．ただし，Ｉと II の体積は剛体的隔壁により変化しないとする．

熱浴となる系 II の状態密度$\Omega_2(E_2,V_2,N_2)$は，体積は固定されているので，$\Omega_2(E_2,N_2)$と表記し，ここではV_2の表記を省略する．小さな系 I の状態密度も，一定である体積 V_1 を省略して，$\Omega_1(E_1,N_1)$と書く．熱浴 II のエネルギーと粒子数は，それぞれ，小さな系 I のエネルギーと粒子数より遙かに大きいとして，図 9−2 では，

$$E = E_1 + E_2,\ E_2 >> E_1, \qquad N = N_1 + N_2,\ N_2 >> N_1 \tag{24-1}$$

$$E - E_1 = E_2, \qquad N - N_1 = N_2 \tag{24-2}$$

の状況を考える．

小さな系 I の状態(E_1, N_1)が$(E_1, N_1)\sim(E_1 + dE_1, N_1 + dN_1)$の範囲に見出される確率を$P_1(E_1,N_1)$とすると，これは

$$P_1(E_1,N_1)dE_1dN_1 = \frac{\Omega_2(E - E_1,N - N_1)\Delta E}{\Omega_{1+2}(E,N)\Delta E}\cdot\Omega_1(E_1,N_1)dE_1dN_1 \tag{25}$$

となる．§8-(43)で考えたカノニカル分布での$P_1(E_1)dE_1$と同じで，§9-(2)の拡張カノニカル分布での$P_1(E_1,V_1)\to P_1(E_1,N_1)$としたものである．(24-1)の大小関係により，

$$P_1(E_1,N_1)dE_1dN_1 \propto \frac{\Omega_2(E - E_1,N - N_1)\Delta E}{\Omega_2(E,N)\Delta E}\cdot\Omega_1(E_1,N_1)dE_1dN_1 \tag{26}$$

と置くことができる．比例定数は$P_1(E_1,N_1)$の規格化条件から決める．確率密度関数は二変数関数であるから，確率の規格化積分は二重積分となる．

§9−1 の場合と同じように，系 II のエントロピーは，

$$S_2 = k_B \ln[\Omega_2(E_2,N_2)\Delta E)] \tag{27}$$

であるから，これ書き換えて，

$$\Omega_2(E_2,N_2)\Delta E = \exp[\frac{1}{k_B}S_2(E_2,N_2)] \tag{28}$$

である．(28)に基づき，次の状態密度の比を作ると，

$$\frac{\Omega_2(E-E_1,N-N_1)}{\Omega_2(E,N)}=\exp\{\frac{1}{k_B}[S_2(E-E_1,N-N_1)-S_2(E,N)]\} \tag{29}$$

となる．$S_2(E-E_1,N-N_1)$を点(E,N)でテーラー展開して，

$$S_2(E-E_1,N-N_1)\approx S_2(E,N)-(\frac{\partial S_2}{\partial E})E_1-(\frac{\partial S_2}{\partial N})N_1+\ldots\ldots$$

これを(29)の右辺に代入すれば，

$$\frac{\Omega_2(E-E_1,N-N_1)}{\Omega_2(E,N)}\approx\exp\{-\frac{1}{k_B}(\frac{\partial S_2}{\partial E})E_1-\frac{1}{k_B}(\frac{\partial S_2}{\partial N})N_1\} \tag{30}$$

となる．これらの偏微分は，次の関係から，

$$(\frac{\partial S_2}{\partial E})=\frac{1}{T_2}\equiv\frac{1}{T}, \qquad (\frac{\partial S_2}{\partial N})=-\frac{\mu_2}{T_2}\equiv-\frac{\mu}{T} \tag{31}$$

であるから，偏微分係数は，系 II の温度 T と化学ポテンシャルμで置き換えられる．「粒子浴も兼ねた熱浴」の条件である．第一式がカノニカル分布に共通する「熱浴」条件，第二式それ自体については既に§**6-3-6)**-の式(100)でも議論しているが，§9-(2)の$P_1(E_1,V_1)$を$P_1(E_1,N_1)$に置き換えた効果は，p→μとなって，この第二式に現れる．化学ポテンシャルμを一定にする「粒子浴」の条件である．

(30)は

$$\frac{\Omega_2(E-E_1,N-N_1)}{\Omega_2(E,N)}\approx\exp\{-\frac{(E_1-N_1\mu)}{k_BT}\} \tag{32}$$

であるから，これを(26)の確率分布に戻せば，

$$P_1(E_1,N_1)dE_1dN_1\propto\exp\{-\frac{(E_1-N_1\mu)}{k_BT}\}\cdot\Omega_1(E_1,N_1)dE_1dN_1 \tag{33}$$

となる．(32)や(33)に現れた$\exp\{-\frac{(E_1-N_1\mu)}{k_BT}\}$は，１つの拡張されたカノニカル分布を意味している．(33)で下付きの１を省略して考えると，「粒子浴も兼ねた熱

浴」，即ち，温度(T)と化学ポテンシャル（μ）を一定に保つ「大きな環境」に接している「小さな系」の状態に関する確率分布を与える．この意味で **T−μ** 分布とも呼ばれるが，通常は「**大正準分布**（grand-canonical distribution）」， 或いは「**大きなカノニカル分布**」と呼ばれることが多い．

(32)での比例定数を A とすると，確率の規格化条件は次のようになる：

$$\sum_{N=0}^{\infty}\int_{E=0}^{\infty}P(E,N)dE = 1 = A\sum_{N=0}^{\infty}\int_{E=0}^{\infty}\exp(-\frac{E-N\mu}{k_BT})\Omega(E,V,N)dE \qquad (34)$$

ここでは，N は粒子数であり離散的な整数だから，連続値の積分ではなく，N に関する和としてある．連続値として扱えるなら，N の積分としても良い．また， $\Omega(E,N)\to\Omega(E,V,N)$ と正式表現に戻しているが，ここでの議論では V は定数パラメーターである．(34) の積分から判るように，この大正準分布の分配関数（**T−μ**分配関数）は，(34)での 1/A のことであるから，次のように定義される．

$$\begin{aligned}\Xi(T,\mu,V) &\equiv \sum_{N=1}^{\infty}\int_{E=0}^{\infty}\exp(-\frac{E-N\mu}{k_BT})\Omega(E,V,N)dE \\ &= \sum_{N=0}^{\infty}Z(T,V,N)\exp(\frac{N\mu}{k_BT}) \qquad (35)\end{aligned}$$

第一式での E についての積分を実行した結果を第二式で表現している．$Z(T,V,N)$は，

$$Z(T,V,N) = \int_{E=0}^{\infty}\exp(-\frac{E}{k_BT})\cdot\Omega(E,V,N)dE \qquad (35\text{-}1)$$

であるから，これはカノニカル分布で定義される分配関数で，状態密度のラプラス変換である．(35) は，まず，N, V を固定して E についてのラプラス変換を実行し，後に$\exp(N\mu/k_BT)$の重みを付けて N についての和を取ることを意味する．これは，後に述べる「数表示」の分布を扱う場合に重要となる（§14）．

この大正準分布の分配関数$\Xi(T,\mu,V)$を用いて，粒子数N，エネルギーE，圧力p などの期待値（アンサンブル平均）を求めることができる．これら期待値は，前節の **T−p** 分配関数の場合と同様に，$\ln\Xi(T,\mu,V)$をそのパラメーターT,μ,Vで偏微分したものに直結する．前節の(12)～(19)に当る検討をここでも行えば良い．

$$< N >= \frac{1}{\Xi(T,\mu,V)}\sum_{N=0}^{\infty} N\cdot Z(T,V,N)\exp(\frac{N\mu}{k_B T}) = k_B T\frac{\partial}{\partial\mu}\ln\Xi(T,\mu,V) \tag{36}$$

第一の等式は，大正準分布によるNのアンサンブル平均の定義である．第二の等式が成立することは，$\frac{\partial}{\partial\mu}\ln\Xi(T,\mu,V)$を具体的に求めれば確認できる：

$$\frac{\partial}{\partial\mu}\ln\Xi(T,\mu,V) = \frac{\partial}{\partial\Xi}\ln\Xi(T,\mu,V)\cdot\frac{\partial\Xi}{\partial\mu} = \frac{1}{\Xi(T,\mu,V)}\cdot\frac{\partial\Xi}{\partial\mu}$$

$$= \frac{1}{\Xi}\cdot\sum_{N=0}^{\infty} Z(T,V,N)\frac{\partial}{\partial\mu}\exp(\frac{N\mu}{k_B T})$$

$$= \frac{1}{\Xi}\cdot\sum_{N=0}^{\infty} Z(T,V,N)\cdot\frac{N}{k_B T}\cdot\exp(\frac{N\mu}{k_B T})$$

$$= \frac{1}{k_B T}\cdot\frac{1}{\Xi}\cdot\sum_{N=0}^{\infty} N\cdot Z(T,V,N)\cdot\exp(\frac{N\mu}{k_B T}) = \frac{1}{k_B T}\cdot < N >$$

この両辺に$k_B T$を掛ければ (36)となる．

さらに，

$$< E > - < N > \mu = k_B T^2\frac{\partial}{\partial T}\ln\Xi(T,\mu,V) \tag{37}$$

も成立する．この関係式は$\frac{\partial}{\partial T}\ln\Xi(T,\mu,V)$を求めることから得られる：

$$\frac{\partial}{\partial T}\ln\Xi(T,\mu,V) = \frac{\partial\ln\Xi(T,\mu,V)}{\partial\Xi}\cdot\frac{\partial\Xi}{\partial T} = \frac{1}{\Xi}\cdot\frac{\partial}{\partial T}[\sum_{N=0}^{\infty} Z(T,V,N)\exp(\frac{N\mu}{k_B T})]$$

$$= \frac{1}{\Xi}\sum_{N=0}^{\infty}[\exp(\frac{N\mu}{k_B T})\cdot\frac{\partial}{\partial T}Z(T,V,N) + Z(T,V,N)\cdot\exp(\frac{N\mu}{k_B T})\cdot(-\frac{N\mu}{k_B T^2})]$$

この第二項は(36) を用いて，$-\frac{\mu}{k_B T^2} < N >$となる．第一項の$\frac{\partial}{\partial T}Z(T,V,N)$は，

$$\frac{\partial}{\partial T}Z(T,V,N)=\int_{E=0}^{\infty}\frac{\partial}{\partial T}[\exp(-\frac{E}{k_BT})\cdot\Omega(E,V,N)]dE$$
$$=\int_{E=0}^{\infty}\exp(-\frac{E}{k_BT})\cdot\frac{E}{k_BT^2}\cdot\Omega(E,V,N)]dE$$
$$=\frac{1}{k_BT^2}\int_{E=0}^{\infty}E\cdot\exp(-\frac{E}{k_BT})\cdot\Omega(E,V,N)]dE$$

となるから，第一項全体は，

$$\frac{1}{\Xi}\sum_{N=0}^{\infty}[\exp(\frac{N\mu}{k_BT})\cdot\frac{\partial}{\partial T}Z(T,V,N)]=\frac{1}{k_BT^2}\cdot\frac{1}{\Xi}\sum_{N=0}^{\infty}\int_{E=0}^{\infty}E\cdot\exp(-\frac{E-N\mu}{k_BT})\cdot\Omega(E,V,N)dE$$
$$=\frac{1}{k_BT^2}<E>$$

である．故に，両項を加えて k_BT^2 を掛ければ，

$$k_BT^2\cdot\frac{\partial}{\partial T}\ln\Xi(T,\mu,V)=<E>-<N>\mu$$

となり，(37)が成立することが判る．

§8−4 の(30)で示したように，

$$p=-\frac{<\varepsilon>}{\Delta V}=\frac{1}{\beta Z}\frac{\partial Z}{\partial V}=\frac{1}{\beta}\frac{\partial\ln Z}{\partial V}=k_BT\frac{\partial\ln Z}{\partial V} \qquad \text{§8−4 (30)}$$

である．改めて書けば

$$p=k_BT\frac{\partial}{\partial V}\ln Z(T,V,N) \tag{38}$$

である．これを了承すれば，次の関係が成立することは，前節の場合のようにして確認出来る：

$$<p>=\frac{1}{\Xi(T,\mu,V)}\sum_{N=0}^{\infty}p\cdot Z(T,V,N)\exp(\frac{N\mu}{k_BT})$$
$$=\frac{1}{\Xi(T,\mu,V)}\sum_{N=0}^{\infty}[k_BT\frac{\partial}{\partial V}\ln Z(T,V,N)]\cdot Z(T,V,N)\exp(\frac{N\mu}{k_BT})]$$
$$=\frac{1}{\Xi(T,\mu,V)}\sum_{N=0}^{\infty}[k_BT\frac{\partial}{\partial Z}\ln Z(T,V,N)]\cdot\frac{\partial Z}{\partial V}\cdot Z(T,V,N)\exp(\frac{N\mu}{k_BT})]$$

$$= k_B T \cdot \frac{1}{\Xi(T,\mu,V)} \sum_{N=0}^{\infty} [\frac{\partial Z(T,V,N)}{\partial V} \cdot \exp(\frac{N\mu}{k_B T})]$$

$$= k_B T \cdot \frac{1}{\Xi(T,\mu,V)} \frac{\partial}{\partial V} \left\{ \sum_{N=0}^{\infty} Z(T,V,N) \cdot \exp(\frac{N\mu}{k_B T}) \right\}$$

$$= k_B T \cdot \frac{1}{\Xi(T,\mu,V)} \cdot \frac{\partial \Xi(T,\mu,V)}{\partial V} = k_B T \cdot \frac{\partial \ln \Xi(T,\mu,V)}{\partial \Xi(T,\mu,V)} \cdot \frac{\partial \Xi(T,\mu,V)}{\partial V}$$

$$= k_B T \frac{\partial}{\partial V} \ln \Xi(T,\mu,V) \tag{39}$$

である.

(38)の $p = k_B T \frac{\partial}{\partial V} \ln Z(T,V,N)$ が成立することは, 既に§8−4 (30)で議論しているが, 以下のようにして再確認することも出来る. §6-3-6 に記した(4−19−1')は, S を E, V, N の関数とみなして,

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN \tag{4-19-1'}$$

である. これより直ちに,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} = \frac{p}{T} \tag{40}$$

である. 一方, §8-5-3)では熱平衡条件について考えた. それは

$$k_B \left(\frac{\partial \ln \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} \right)_{E_1^*} = k_B \left(\frac{\partial \ln \Omega_2(E_2)}{\partial E_2} \right)_{E_2^*} \equiv \frac{1}{T}$$

のことであり, 部分系 I と II で温度が等しいことが熱平衡条件である. さらに, 熱平衡条件が実現すると, 部分系と全体系で 1/T が同じ値になることも確認した. 故に,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} = \frac{1}{T} = k_B \frac{\partial}{\partial E} \ln[\Omega(E,V,N)\Delta E]$$

$$= k_B \frac{\partial}{\partial E} \{\ln \Omega(E,V,N) + \ln \Delta E\} = k_B \frac{\partial}{\partial E} \ln \Omega(E,V,N) \tag{41}$$

である．ここで，カノニカル分布のエネルギー最確値を E^* とすると，

$$\frac{\partial}{\partial E^*}\ln\Omega(E^*,V,N) = \frac{1}{k_B T} \tag{42}$$

であり，これは｢熱浴｣としての必要条件で，E^* に対する拘束条件である．

§8-5-3)で議論したように，減少関数と増大関数の積　$e^{-E/k_BT}\cdot\Omega(E,V,N)$　が充分に鋭い極値を示す時，その分布をガウス分布で近似することで，その積分は極大値（E*）とそこでの分散σ^2(E*)により直ちに求められる（付録 **3-6**）．即ち，

$$Z(T,V,N) \equiv \int_0^\infty e^{-E/k_BT}\cdot\Omega(E,V,N)dE$$

$$\approx \sqrt{2\pi}\cdot\sigma(E^*)\cdot e^{-E^*/k_BT}\cdot\Omega(E^*,V,N) \tag{43}$$

である．この対数をとり，σ^2(E*)に由来する小さな項を無視すると，

$$\ln Z(T,V,N) = \ln\Omega(E^*,V,N) - \frac{E^*}{k_B T} \tag{44}$$

となる．(44)の両辺を V で偏微分したいのだが，注意すべきことがある．(42)の条件から E^* が (T,V,N) の関数であって，(44)の右辺が E^* の関数になっていることである. この状況は(44)自体からも判る. (44)の左辺は (T,V,N) の関数であるが, (44)の右辺は見かけ上 (E^*,T,V,N) の関数であるから，E^* 自体が (T,V,N) の関数でなければならない.

(T,V,N) のうち (T,N) は一定として考えると，(44)の右辺は，$f(E^*(V),V)$ の形になっている．$f(E^*(V),V)$ の全微分は，$df = (\frac{\partial f}{\partial E^*})_V dE^* + (\frac{\partial f}{\partial V})_{E^*}dV$ であるから，両辺を dV で割れば,

$$\frac{df}{dV} = (\frac{\partial f}{\partial E^*})_V\frac{dE^*}{dV} + (\frac{\partial f}{\partial V})_{E^*} \quad\rightarrow\quad (\frac{\partial f}{\partial V}) = (\frac{\partial f}{\partial E^*})_V(\frac{\partial E^*}{\partial V}) + (\frac{\partial f}{\partial V})_{E^*}$$

である．添字がない偏微分は (T,V,N) のうちで (T,N) を一定にしているとの意味

である．このことに注意して(44)の両辺を V で偏微分する必要がある．

$$\frac{\partial}{\partial V}\ln Z(T,V,N) = [\frac{\partial}{\partial E^*}\ln\Omega(E^*,V,N) - \frac{1}{k_B T}](\frac{\partial E^*}{\partial V})_{T,N} + \frac{\partial}{\partial V}\ln\Omega(E^*,V,N)$$

となる．右辺の第一項は(42)の「熱浴」条件が係数になっているから，これにより消える．結局，

$$\frac{\partial}{\partial V}\ln Z(T,V,N) = \frac{\partial}{\partial V}\ln\Omega(E^*,V,N) \qquad (45)$$

となる．故に，

$$\frac{\partial}{\partial V}\ln Z(T,V,N) = \frac{\partial}{\partial V}\ln\Omega(E^*,V,N) = \frac{1}{k_B}\frac{\partial}{\partial V}S(E^*,V,N) = \frac{p}{k_B T} \qquad (46)$$

となる．最後の等式は(40)による．これから，$p = k_B T\frac{\partial}{\partial V}\ln Z(E,V,N)$　であることが判る．

＜逃散能（**fugacity**）と絶対活動度（**absolute activity**）＞

(35) の大正準分布の分配関数は，次のように，

$$\begin{aligned}\Xi(T,\mu,V) &\equiv \sum_{N=1}^{\infty}\int_{E=0}^{\infty}\exp(-\frac{E-N\mu}{k_B T})\Omega(E,V,N)dE \\ &= \sum_{N=0}^{\infty}Z(T,V,N)\exp(\frac{N\mu}{k_B T}) \\ &= \sum_{N=0}^{\infty}Z(T,V,N)\left(\exp(\frac{\mu}{k_B T})\right)^N \qquad (35-2)\end{aligned}$$

$\exp(\mu/k_B T)$を分離して表現することもできる．この$\exp(\mu/k_B T)$は特別の名称で呼ばれている．

§**6-3-6** で述べたように，理想気体の化学ポテンシャル（μ）は，ガスの圧力 P の測定から決まる示強変数である．温度が一定であれば，A を定数として，

$$A = -k_B T \ln\{[\frac{2\pi m k_B T}{h^2}]^{3/2} \cdot (k_B T)\}, \qquad \mu = A + k_B T \ln P \qquad §6\text{-}3\text{-}6\ (102)$$

であるから， $\ln P = \mu/(k_B T) - A/(k_B T)$ であり，理想気体と扱えるガスについては

$$P \propto \exp(\mu/k_B T)$$

である．この無次元のガス圧値のことを**逃散能（fugacity）**と呼ぶ．これが普通の用語法である[59]．　しかし，グライナーらのテキスト[60]では，$z = \exp(\frac{\mu}{k_B T})$ 自体を逃散能（fugacity）としている．グライナー他の記述を受け入れると大正準分布の分配関数は,

$$\Xi(T,\mu,V) = \sum_{N=0}^{\infty} Z(T,V,N)\left(\exp(\frac{\mu}{k_B T})\right)^N = \sum_{N=0}^{\infty} z^N \cdot Z(T,V,N) \qquad (35\text{-}3)$$

となる．しかし，グライナーらのテキストでの「逃散能（fugacity）」は以下に記すように「絶対活動度(absolute activity)」と呼んでいる熱力学量である．

$\exp(\frac{\mu}{k_B T})$を化学ポテンシャルの代わりに使うと便利なことがあり，その場合は,

$$\lambda = \exp(\frac{\mu}{k_B T}) \qquad (35\text{-}4)$$

と記し，**絶対活動度(absolute activity)**と呼んできている[59]．　そして，$\mu = k_B T \ln \lambda$　とし化学ポテンシャルの代わりに使用する．これを使えば,

$$\Xi(T,\mu,V) = \sum_{N=0}^{\infty} Z(T,V,N)\left(\exp(\frac{\mu}{k_B T})\right)^N = \sum_{N=0}^{\infty} \lambda^N \cdot Z(T,V,N) \qquad (35\text{-}5)$$

である．多成分系への拡張も可能で，やはり，簡素な式を与える[5, 24]．

9-3) 大正準分布の分配関数（T−μ分配関数）に対応する熱力学関数

大正準分布の分配関数（T−μ分配関数）に対応する熱力学関数が何であるかを考えよう．前節で確認した分配関数の自然対数の偏微分は,

$$<N> = k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi(T,\mu,V) \tag{36}$$

$$<E> - <N>\mu = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \Xi(T,\mu,V) \tag{37}$$

$$<p> = k_B T \frac{\partial}{\partial V} \ln \Xi(T,\mu,V) \tag{39}$$

である． そこで，$k_B \ln \Xi(T,\mu,V)$の全微分を作ってみる．

$$d[k_B \ln \Xi(T,\mu,V)] = k_B \frac{\partial \ln \Xi(T,\mu,V)}{\partial T} dT + k_B \frac{\partial \ln \Xi(T,\mu,V)}{\partial \mu} d\mu$$

$$+ k_B \frac{\partial \ln \Xi(T,\mu,V)}{\partial V} dV \tag{47}$$

であるから，上の分配関数の自然対数の偏微分を使うと,

$$d[k_B \ln \Xi(T,\mu,V)] = \frac{<p>}{T} dV + \frac{<N>}{T} d\mu + \frac{<E> - <N>\mu}{T^2} dT \tag{48}$$

である．この右辺に相当する熱力学量が何であるかを考えれば良い．

§5-4 の開放系に対する熱力学関係式より,

$$\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,P,n_j(j\neq i)} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j(j\neq i)} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j(j\neq i)} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j(j\neq i)} \qquad \S5\ (4\text{-}16)$$

$$dF(T,V,n_i) = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \qquad \S5\ (4\text{-}19\text{-}2)$$

$$dG(T,P,n_i) = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \qquad \S5\ (4\text{-}19\text{-}3)$$

である．粒子数が N である一成分系の場合は，$n_i \to N$として iに関する和をやめればよい．(48)は一成分系を前提にしている．

一方，§9−1 の **T−p** カノニカル分布より,

$$G(T,p) = -k_B T \ln Y(T,p) \qquad §9-1\ (23)$$

であった．一定である粒子数 N も表現すると，

$$G(T,p,N) = -k_B T \ln Y(T,p,N) \tag{49}$$

である． Gibbs 自由エネルギーG はエントロピーやエンタルピーと同様に示量状態量である． G の三つの変数(T,p,N)のうち，(T,p)は示強変数あり，示量変数は N だけである．だから，Gibbs 自由エネルギーは粒子数 N に比例しなければならない．

$$G \propto N \tag{50}$$

§5 (4-16)から，一成分系では，

$$\mu = \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S,P,} = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} \tag{51}$$

であるから，(50)の比例係数は化学ポテンシャルに他ならない．

$$G = \mu N \tag{52}$$

であることが判る．多成分系では，

$$G = \sum_i \mu_i n_i \tag{53}$$

である．

$k_B \ln \Xi(T,\mu,V)$についても，変数のうちで示量変数であるのは V のみであるから，もし，$k_B \ln \Xi(T,\mu,V)$が示量状態量に対応しているなら，

$$k_B \ln \Xi(T,\mu,V) \propto V \tag{54}$$

でなければならない．(39)から，

$$k_B \frac{\partial}{\partial V} \ln \Xi(T,\mu,V) = \frac{< p >}{T} \tag{55}$$

であるから，これが(54)の比例定数と思われる．即ち．

$$< p > V = k_B T \ln \Xi(T,\mu,V) \qquad (56)$$

と予想できる.

(48)右辺となる熱力学量が pV であることは，以下の熱力学の関係式から確認出来る．§5 (4-19-2)，§5 (4-19-3)から， $dG(T,P,n_i) - dF(T,V,n_i)$を作ると,

$$dG(T,P,n_i) - dF(T,V,n_i) = d(G-F) = VdP + PdV = d(PV) \qquad (54)$$

である．これより，一成分系では

$$\begin{aligned} d(pV) &= d(G-F) = d(N\mu - F) \\ &= Nd\mu + \mu dN - (-SdT - PdV + \mu dN) \\ &= SdT + PdV + Nd\mu \qquad (55\text{-}1) \end{aligned}$$

である．多成分系では

$$d(pV) = d(G-F) = d(N\mu - F) = SdT + PdV + \sum_i n_i d\mu_i \qquad (55\text{-}2)$$

また，(55)の第一，第二の等式から,

$$pV = G - F = N\mu - F = N\mu - E + ST \qquad (56)$$

である． (48)では$d[k_B \ln \Xi(T,\mu,V)]$を問題にしているので， $d(pV/T)$を考えよう．$d(pV)$に対する (55-1)と(pV) に対する(56)を使うと,

$$\begin{aligned} d(\frac{pV}{T}) &= \frac{d(pV)}{T} - (pV)\frac{dT}{T^2} \\ &= \frac{S}{T}dT + \frac{p}{T}dV + \frac{N}{T}d\mu - \frac{(N\mu - E + ST)}{T^2}dT \\ &= \frac{p}{T}dV + \frac{N}{T}d\mu + \frac{(E - N\mu)}{T^2}dT \qquad (57) \end{aligned}$$

この(57)の結果は，確かに(48)の右辺に対応することが判る．故に，熱力学極限では

$$k_B T \ln \Xi(T, \mu, V) = pV \tag{58}$$

である.

9-4) 大正準分布でのエネルギーと粒子数の「揺らぎ」

＜「揺らぎ」を考える道筋＞

大正準分布（T−μカノニカル分布）での「揺らぎ」を考えよう．この分布の変数はエネルギー(E)と粒子数(N)で，V は定数パラメターと考えるので，E と N の値が揺らぎを持つ．（33），（34），(35)から，エネルギーが(E, E+dE)の範囲に入り，かつ，粒子数が(N, N+dN)の範囲に入る確率は，そこでの確率密度を $P(E,N)$ とすると，

$$P(E,N)dEdN = \frac{1}{\Xi(T,\mu,V)}\exp\{-\frac{(E-N\mu)}{k_BT}\}\cdot\Omega(E,V,N)dEdN \qquad (59)$$

$$\Xi(T,\mu,V) \equiv \sum_{N=1}^{\infty}\exp(\frac{N\mu}{k_BT})\int_{E=0}^{\infty}\exp(-\frac{E}{k_BT})\Omega(E,V,N)dE$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty}\exp(\frac{N\mu}{k_BT})\cdot Z(T,V,N) \qquad (35)$$

で与えられる．(35)の $\Xi(T,\mu,V)$ は大正準分布（T−μカノニカル分布）の分配関数であり，エネルギー(E)と粒子数(N)で積分した結果であるから E と N は分配関数の変数ではない．また，$Z(T,V,N)$ はカノニカル分布の分配関数に当る．E の最確値，或いは， N の最確値は，(59)の確率密度 $P(E,N)$ が最大となる値で与えられるので，§8-5-3)-(60)でやったように，対数微分を用いて最大値をもとめればよい．(59)の $P(E,N)$ を $\ln P(E,N)$ とし，これをエネルギー(E)あるいは粒子数(N)で偏微分した結果を 0 と置くことが，E の最確値（E*），或いは， N の最確値(N*)を得る条件である．これらの最確値は，大正準分布（T−μカノニカル分布）のアンサンブル平均に等しいと考えるので，

$$E^*=\langle E\rangle, \qquad N^*=\langle N\rangle \qquad (60)$$

である．そして，「揺らぎ」は(60)の<E>と<N>の分散として求める．

エネルギーEの最確値 E*から考えよう． $\ln P(E,N)$をEの最確値 E*で偏微分した結果は 0 であるから，

$$\left[\frac{\partial \ln P(E,N)}{\partial E}\right]_{E=E^*}=0 \qquad \rightarrow \qquad (-\frac{1}{k_B T})+\left[\frac{\partial \ln \Omega(E,V,N)}{\partial E}\right]_{E=E^*}=0$$

との条件となる．§8−5 の(60)-(63)や§9−2 の(31)を参照すれば，

$$k_B\left[\frac{\partial \ln \Omega(E,V,N)}{\partial E}\right]_{E=E^*}=\left[\frac{\partial S}{\partial E}\right]_{E=E^*}=\frac{1}{T} \tag{61}$$

となり，エネルギー最確値 E*を与える条件は，カノニカル分布の場合と同じである．粒子数 N の最確値 N*についても同じように考えれば良い．

$$\left[\frac{\partial \ln P(E,N)}{\partial N}\right]_{N=N^*}=0 \qquad \rightarrow \qquad (\frac{\mu}{k_B T})+\left[\frac{\partial \ln \Omega(E,V,N)}{\partial N}\right]_{N=N^*}=0$$

となり，§9−2 の(31)より， $(\frac{\partial S}{\partial N})=-\frac{\mu}{T}$ であるから，

$$k_B\left[\frac{\partial \ln \Omega(E,V,N)}{\partial N}\right]_{N=N^*}=\left[\frac{\partial S}{\partial N}\right]_{N=N^*}=-\frac{\mu}{T} \tag{62}$$

が粒子数 N の最確値を与える条件である．

最確値 E*は，大正準分布（T−μカノニカル分布）のアンサンブル平均<E>に等しいと考え， E*=<E> として最確値とその分散を考える．このアンサンブル平均<E>は，§9−2 の(37),

$$<E>-<N>\mu=k_B T^2\frac{\partial}{\partial T}\ln \Xi(T,\mu,V) \qquad \text{§9−2 (37)}$$

に関連した議論で次の表現を得ている．

$$\frac{1}{\Xi}\sum_{N=0}^{\infty}[\exp(\frac{N\mu}{k_B T})\cdot\frac{\partial}{\partial T}Z(T,V,N)]=\frac{1}{k_B T^2}\sum_{N=0}^{\infty}\int_{E=0}^{\infty}E\cdot\exp(-\frac{E-N\mu}{k_B T})\cdot\Omega(E,V\ N)dE$$

$$=\frac{1}{k_B T^2}<E>$$

故に，書き換えれば，

$$< E >= \sum_{N=0}^{\infty}\int_{E=0}^{\infty} E\cdot\exp(-\frac{E-N\mu}{k_BT})\cdot\Omega(E,V,N)dE$$

$$= \frac{k_BT^2}{\Xi}\sum_{N=0}^{\infty}[\exp(\frac{N\mu}{k_BT})\cdot\frac{\partial}{\partial T}Z(T,V,N)] \qquad (62)$$

最後の項は，$\beta = 1/(k_BT)$を使うと，$(\frac{\partial Z}{\partial\beta}) = (\frac{\partial Z}{\partial T})(\frac{\partial T}{\partial\beta}) = (\frac{\partial Z}{\partial T})(-k_BT^2)$となるから，

$$< E >= -\frac{1}{\Xi}\sum_{N=0}^{\infty}[\exp(\beta N\mu)\cdot\frac{\partial}{\partial\beta}Z(\beta,V,N)] \qquad (63)$$

と表現しても良い.

一方，粒子数 N の大正準分布でのアンサンブル平均は，§9−2 で既に，

$$< N >= \frac{1}{\Xi(T,\mu,V)}\sum_{N=0}^{\infty}N\cdot Z(T,V,N)\exp(\frac{N\mu}{k_BT})$$

$$= k_BT\frac{\partial}{\partial\mu}\ln\Xi(T,\mu,V) \qquad §9-2(36)$$

であることを示した．$\beta = 1/(k_BT)$を使うと，

$$< N >= \frac{1}{\beta}\cdot\frac{\partial}{\partial\mu}\ln\Xi(\beta,\mu,V) \qquad (64)$$

である.

一般に，確率変数 x の分散（標準偏差の 2 乗）は，**付録 3-2** にあるように，

$$\sigma^2(x) =< x^2 > - < x >^2 \qquad (65)$$

で与えられるので，これを $< E >$，$< N >$に使えば分散の表現が得られる.

＜粒子数 N の「揺らぎ」＞

(64)と(65)から，

$$\sigma^2(N) =< N^2 > - < N >^2 \qquad (66)$$

を求める．その為に，まず，粒子数の 2 乗のアンサンブル平均$< N^2 >$を求める.

これは，

$$< N^2 >= \frac{1}{\Xi(T,\mu,V)} \sum_{N=0}^{\infty} N^2 \cdot Z(T,V,N) \exp(\frac{N\mu}{k_B T}) \qquad (67)$$

である．一方，(35)より $\Xi(T,\mu,V) = \sum_{N=0}^{\infty} Z(T,V,N) \exp(\frac{N\mu}{k_B T})$ であるから，これをμで偏微分すると，

$$\frac{\partial \Xi(T,\mu,V)}{\partial \mu} = \sum_{N=0}^{\infty} Z(T,V,N) \exp(\frac{N\mu}{k_B T})(\frac{N}{k_B T}) \qquad (68)$$

となり，N が現れる．これを次のように書き換え，

$$(k_B T) \frac{\partial \Xi(T,\mu,V)}{\partial \mu} = \sum_{N=0}^{\infty} N \cdot Z(T,V,N) \exp(\frac{N\mu}{k_B T})$$

両辺を $\Xi(T,\mu,V)$ で割れば，その結果は粒子数のアンサンブル平均<N>に等しいことが判る．

$$\frac{(k_B T)}{\Xi(T,\mu,V)} \frac{\partial \Xi(T,\mu,V)}{\partial \mu} = \frac{1}{\Xi(T,\mu,V)} \sum_{N=0}^{\infty} N \cdot Z(T,V,N) \exp(\frac{N\mu}{k_B T}) =< N > \qquad (69)$$

これを更に次のように書き換えれば，

$$(k_B T) \frac{\partial \Xi(T,\mu,V)}{\partial \mu} = \Xi(T,\mu,V) < N > \qquad (70)$$

となる．この両辺をμで更に偏微分すると，

$$(k_B T) \frac{\partial^2 \Xi(T,\mu,V)}{\partial \mu^2} = \frac{\partial \Xi(T,\mu,V)}{\partial \mu} < N > + \ \Xi(T,\mu,V) \frac{\partial < N >}{\partial \mu} \qquad (71)$$

である．これはすぐ後に粒子数の分散を求める際に利用する．

一方，(68)をもう一回偏微分すると N^2 の因子が現れる．

$$\frac{\partial^2 \Xi(T,\mu,V)}{\partial \mu^2} = \sum_{N=0}^{\infty} Z(T,V,N) \exp(\frac{N\mu}{k_B T})(\frac{N}{k_B T})^2$$

$$= (\frac{1}{k_B T})^2 \sum_{N=0}^{\infty} N^2 \cdot Z(T,V,N) \exp(\frac{N\mu}{k_B T}) \qquad (72)$$

これを(67)の右辺に代入すると，

$$< N^2 >= \frac{(k_B T)^2}{\Xi(T,\mu,V)} \frac{\partial^2 \Xi(T,\mu,V)}{\partial \mu^2} \tag{73}$$

となる．そこで，この右辺に(71)を使うと，

$$\begin{aligned}
< N^2 > &= \frac{(k_B T)}{\Xi(T,\mu,V)} \{ \frac{\partial \Xi(T,\mu,V)}{\partial \mu} < N > + \Xi(T,\mu,V) \frac{\partial < N >}{\partial \mu} \} \\
&= \frac{(k_B T)}{\Xi(T,\mu,V)} \{ \frac{\partial \Xi(T,\mu,V)}{\partial \mu} < N > \} + (k_B T) \cdot \frac{\partial < N >}{\partial \mu} \\
&= (k_B T) \{ \frac{\partial \ln \Xi(T,\mu,V)}{\partial \mu} \} < N > + (k_B T) \cdot \frac{\partial < N >}{\partial \mu} \\
&= < N >^2 + (k_B T) \cdot \frac{\partial < N >}{\partial \mu} \qquad (74)
\end{aligned}$$

となる．従って，右辺の第一項を移行すると，粒子数の分散になる：

$$\sigma^2(N) = < N^2 > - < N >^2 = (k_B T) \cdot \frac{\partial < N >}{\partial \mu} \tag{75}$$

である．この右辺の偏微分を正直に表現し，また，アンサンブル平均$< N >$を熱力学の N で置き換える：

$$\sigma^2(N) = (k_B T) \cdot \left(\frac{\partial < N >}{\partial \mu} \right)_{T,V} = (k_B T) \cdot \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} \tag{76}$$

この右辺の$\left(\partial N / \partial \mu \right)_{T,V}$は，結果的には，「圧縮率」を用いて表現出来ることになる．これを以下で確認しよう．

＜圧縮率に比例する粒子数の［揺らぎ］＞

§9-3 では，一成分系の PV の微分形について以下のように記した．

$$\begin{aligned}
d(PV) &= d(G - F) = d(N\mu - F) \\
&= N d\mu + \mu dN - (-SdT - PdV + \mu dN) \\
&= SdT + PdV + N d\mu. \qquad \text{§9-3 (55-1)}
\end{aligned}$$

多成分系では

$$d(PV) = d(G - F) = d(N\mu - F) = SdT + PdV + \sum_i n_i d\mu_i \qquad \text{§9-3 (55-2)}$$

である．左辺は$d(PV) = PdV + VdP$であるから，右辺側も合わせて整理すると，

$$SdT - VdP + Nd\mu = 0 \qquad \text{（一成分系）} \qquad (77\text{-}1)$$

$$SdT - VdP + \sum_i n_i d\mu_i = 0 \qquad \text{（多成分系）} \qquad (77\text{-}2)$$

となる．これは Gibbs-Duhme の関係式（Gibbs-Duhme relation）と呼ばれる．示量状態量(S,V, n_i)に共役な示強状態量（T，P，μ_i）の微小変化は，全てが独立ではなく，このような束縛関係の下にあることを表す．(77-1)の一成分系で，等温変化を考えると，

$$d\mu = (V/N)dP \qquad (78)$$

である．この左辺から$(\partial\mu/\partial N)_{T,V}$を作れば次式が成立する．

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial N}\right)_{T,V} = (V/N)\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{T,V} \qquad (79)$$

この場合，(T, V, N)を独立変数とすると，圧力は$P(T,V,N)$となる．しかし，圧力，温度，化学ポテンシャルは全て示強状態量であり，V と N は示量状態量であるので，圧力 P は V と N に独立に依存してはいけない． (78)にあるように，$(V/N) = v$ の示量状態量を組み合わせた「示強状態量」に依存しなければならない．従って，$P(T,V,N)$は$P(T,V/N)$または$P(T,v)$とすべきである．これは Gibbs-Duhme の関係式に基づく．これにより，(79)が成立し，右辺の$(\partial P/\partial N)_T$を V の偏微分に変えることができる．

$P(T,V/N)$を T，V 一定のもと N で偏微分すると，

$$\left(\frac{\partial P(T,V/N)}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial P(T,V/N)}{\partial (V/N)}\right)_{T} \cdot \left(\frac{\partial (V/N)}{\partial N}\right)_{V} = -\frac{V}{N^2}\left(\frac{\partial P(T,V/N)}{\partial (V/N)}\right)_{T} \qquad (80\text{-}1)$$

である．初めの等式は連鎖微分を表し，その第二項を具体的に微分すると，第二の等式となる．一方，$P(T,V/N)$をT，N一定のもとVで偏微分すると，同様に，

$$\left(\frac{\partial P(T,V/N)}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial P(T,V/N)}{\partial (V/N)}\right)_{T} \cdot \left(\frac{\partial (V/N)}{\partial V}\right)_{N} = \frac{1}{N}\left(\frac{\partial P(T,V/N)}{\partial (V/N)}\right)_{T} \qquad (80\text{-}2)$$

となる．この(80-1)と(80-2)の右辺には，共に$\left(\frac{\partial P(T,V/N)}{\partial (V/N)}\right)_{T}$があることから，

$$\left(-\frac{N^2}{V}\right)\cdot\left(\frac{\partial P(T,V/N)}{\partial N}\right)_{T,V} = N\left(\frac{\partial P(T,V/N)}{\partial V}\right)_{T,N}$$

であることが判る．故に，

$$\left(\frac{\partial P(T,V/N)}{\partial N}\right)_{T,V} = -\frac{V}{N}\cdot\left(\frac{\partial P(T,V/N)}{\partial V}\right)_{T,N} \qquad (81)$$

が成立する．これを(79)の右辺に代入すると，

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,V} = -\left(\frac{V}{N}\right)^2\cdot\left(\frac{\partial P(T,V/N)}{\partial V}\right)_{T,N} \qquad (82)$$

となる．問題にしている(76)の右辺にあるのは$\left(\partial N/\partial \mu\right)_{T,V}$だからから，(82)の逆数を考えねばならない．逆数を作ると，その結果は，

$$\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V} = -\left(\frac{N}{V}\right)^2\cdot\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N} = \left(\frac{N^2}{V}\right)\cdot\left(-\frac{1}{V}\right)\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N} = \left(\frac{N^2}{V}\right)\cdot\kappa \qquad (83)$$

となる．κは圧縮率で，

$$\kappa \equiv \left(-\frac{1}{V}\right)\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N} \qquad (84)$$

と定義される．(83)の結果を(76)の右辺の$\left(\partial N/\partial \mu\right)_{T,V}$に代入すると，

$$\sigma^2(N) = (k_B T)\cdot\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V} = (k_B T)\cdot\left(\frac{N^2}{V}\right)\cdot\kappa \qquad (85)$$

となることが判る．<N>=Nに対する相対値で表すと，

$$\left(\frac{\sigma(N)}{N}\right)^2 = (\frac{k_B T}{V}) \cdot \kappa \tag{86}$$

となる．

(86)の右辺は粒子数 N で表現できるはずである．しかし，その為には何らかの条件を仮定する必要がある．ここでは理想気体の状態方程式$PV = Nk_B T$を仮定すると，圧縮率κは

$$\kappa \equiv (-\frac{1}{V})\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N} = 1/P \tag{87}$$

となるから，(86)の右辺は

$$\left(\frac{\sigma(N)}{N}\right)^2 = (\frac{k_B T}{V}) \cdot \kappa = \frac{P}{N} \cdot \frac{1}{P} = \frac{1}{N} \tag{88}$$

となる．故に，「粒子数の揺らぎ（標準偏差)」は，粒子数 N 自体に対する相対比（$\sigma(N)/N$）として，

$$\frac{\sigma(N)}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}} \tag{89}$$

となる．粒子数 N→∞の熱力学的極限では，$\sigma(N)/N \to 0$ となることが判る．

(89)は，理想気体の状態方程式$PV = Nk_B T$を仮定した場合の結果であるから，必ずしも一般的結果ではないことに注意．一方，(86)は一般的結果であるが，圧縮率κが発散する「気体／液体の相転移」や，粒子数の揺らぎが非常に大きくなる「気体の臨界点」では，当てはまらないので注意が必要である．

＜大正準分布でのエネルギーＥの「揺らぎ」＞

既に§9-2 に記したように，大正準分布でのエネルギーE のアンサンブル平均は以下のように表現できる：

$$< E >= \frac{1}{\Xi} \cdot \sum_{N=0}^{\infty} \int_{E=0}^{\infty} E \cdot \exp(-\frac{E - N\mu}{k_B T}) \cdot \Omega(E,V,N) dE$$

$$= \frac{k_B T^2}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} [\exp(\frac{N\mu}{k_B T}) \cdot \frac{\partial}{\partial T} Z(T,V,N)] \qquad (62)$$

もし，$\beta = 1/(k_B T)$を使うと，$(\frac{\partial Z}{\partial \beta}) = (\frac{\partial Z}{\partial T})(\frac{\partial T}{\partial \beta}) = (\frac{\partial Z}{\partial T})(-k_B T^2)$であるから，

$$< E >= -\frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} [\exp(\beta N\mu) \cdot \frac{\partial}{\partial \beta} Z(\beta,V,N)] \qquad (63)$$

となる． $\exp(\frac{N\mu}{k_B T}) = \{\exp(\frac{\mu}{k_B T})\}^N$ だから，

$$z \equiv \exp(\frac{\mu}{k_B T}) = \exp(\beta\mu) \qquad (90)$$

と定義しておくと，(62)と(63)は，

$$< E >= \frac{k_B T^2}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} [z^N \cdot \frac{\partial}{\partial T} Z(T,V,N)] \qquad (91)$$

$$< E >= -\frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} [z^N \cdot \frac{\partial}{\partial \beta} Z(\beta,V,N)] \qquad (92)$$

となる．ところで，大正準分布の分配関数は，

$$\Xi(T,\mu,V) = \sum_{N=0}^{\infty} \{\exp(\mu/k_B T)\}^N \cdot Z(T,N,V) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N \cdot Z(T,N,V) \qquad (93\text{-}1)$$

$\beta = 1/(k_B T)$を使う場合は，

$$\Xi(\beta,\mu,V) = \sum_{N=0}^{\infty} \{\exp(\beta\mu)\}^N \cdot Z(\beta,N,V) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N \cdot Z(\beta,N,V) \qquad (93\text{-}2)$$

である．そこで，(91)の右辺の $\sum_{N=0}^{\infty} [z^N \cdot \frac{\partial}{\partial T} Z(T,V,N)]$ と(93-1)の $\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} z^N \cdot Z(T,N,V)$ とを比べてみると，

$$\sum_{N=0}^{\infty}[z^N \cdot \frac{\partial}{\partial T} Z(T,V,N)] = \left(\frac{\partial \Xi(T,\mu,V)}{\partial T}\right)_{z,V} \qquad (94)$$

と表現出来ることが判る．この右辺側での偏微分記号の添字 z と V は，Ξを T で微分する際にその値を固定することを意味する．故に，(94) の偏微分の表記を承認すると，

$$< E > = \frac{k_B T^2}{\Xi}\left(\frac{\partial \Xi(T,\mu,V)}{\partial T}\right)_{z,V} \qquad (95)$$

である．(92)と(93-2)を比べても類似の表記が可能であることが判る．

$$\sum_{N=0}^{\infty}[z^N \cdot \frac{\partial}{\partial \beta} Z(\beta,V,N)] = \left(\frac{\partial \Xi(\beta,\mu,V)}{\partial \beta}\right)_{z,V} \qquad (96)$$

だから，(92)は，

$$< E > = -\frac{1}{\Xi}\left(\frac{\partial \Xi(\beta,\mu,V)}{\partial \beta}\right)_{z,V} \qquad (97)$$

となる．(95) に $(\frac{\partial Z}{\partial \beta}) = (\frac{\partial Z}{\partial T})(-k_B T^2)$ を用いても同じ結果が得られる．

このように分配関数の T または β による一階微分が $< E >$ に結びつくならば，二階の微分は $< E^2 >$ に繋がるはずである．その理由は(62)にある．再度この右辺を眺めてみよう：

$$
\begin{aligned}
< E > &= \frac{1}{\Xi} \cdot \sum_{N=0}^{\infty}\int_{E=0}^{\infty} E \cdot \exp(-\frac{E-N\mu}{k_B T}) \cdot \Omega(E,V\,N)dE \\
&= \frac{1}{\Xi} \cdot \sum_{N=0}^{\infty}\int_{E=0}^{\infty} E \cdot \{\exp(\frac{\mu}{k_B T})\}^N \cdot \exp(-\frac{E}{k_B T}) \cdot \Omega(E,V\,N)dE \\
&= \frac{1}{\Xi} \cdot \sum_{N=0}^{\infty}\int_{E=0}^{\infty} E \cdot \{\exp(\beta\mu)\}^N \cdot \exp(-\beta E) \cdot \Omega(E,V\,N)dE
\end{aligned}
$$

である． $\sum_{N=0}^{\infty}\int_{E=0}^{\infty}\{\exp(\beta\mu)\}^N \cdot \exp(-\beta E) \cdot \Omega(E,V\,N)dE$ の部分に注目すると，これは分配関数それ自身である．

$$\Xi(\beta,\mu,V)=\sum_{N=0}^{\infty}\int_{E=0}^{\infty}\{\exp(\beta\mu)\}^N\cdot\exp(-\beta E)\cdot\Omega(E,V,N)dE$$
$$=\sum_{N=0}^{\infty}\{\exp(\beta\mu)\}^N\int_{E=0}^{\infty}\exp(-\beta E)\cdot\Omega(E,V,N)dE$$
$$=\sum_{N=0}^{\infty}\{\exp(\beta\mu)\}^N\cdot Z(\beta,N,V)=\sum_{N=0}^{\infty}z^N\cdot Z(\beta,N,V) \qquad (98)$$

これから$\left(\dfrac{\partial\Xi(\beta,\mu,V)}{\partial\beta}\right)_{z,V}$を作る限り，$z\equiv\exp(\beta\mu)$は固定されるので，$\{\exp(\beta\mu)\}^N$の部分は微分に影響しない．$\beta$による微分が拘わるのは，$\int_{E=0}^{\infty}\exp(-\beta E)\cdot\Omega(E,V,N)dE$ $=Z(\beta,N,V)$　の部分であり，しかも，実際は$\exp(-\beta E)$の項だけが関係する． 従って，これに$\left(\dfrac{\partial}{\partial\beta}\right)_{z,V}$を作用させれば，

$$\left(\frac{\partial Z(\beta,N,V)}{\partial\beta}\right)_{z,V}=\int_{E=0}^{\infty}(-E)\exp(-\beta E)\cdot\Omega(E,V,N)dE \qquad (99)$$

となる．この両辺に$\{\exp(\beta\mu)\}^N$を掛けた後に$\sum_{N=0}^{\infty}$を作ると，左辺は$\left(\dfrac{\partial\Xi(\beta,\mu,V)}{\partial\beta}\right)_{z,V}$となり，右辺側は

$$\left(\frac{\partial\Xi(\beta,\mu,V)}{\partial\beta}\right)_{z,V}=-\sum_{N=0}^{\infty}\int_{E=0}^{\infty}E\cdot\{\exp(\beta\mu)\}^N\exp(-\beta E)\cdot\Omega(E,V,N)dE$$

である．これはＥのアンサンブル平均の定義，

$$<E>\equiv\frac{1}{\Xi}\sum_{N=0}^{\infty}\int_{E=0}^{\infty}(E)\{\exp(\beta\mu)\}^N\exp(-\beta E)\cdot\Omega(E,V,N)dE$$

を使って書き直すことができる．その結果は，既に記した(97)である．

$$<E>=-\frac{1}{\Xi(\beta,\mu,V)}\cdot\left(\frac{\partial\Xi(\beta,\mu,V)}{\partial\beta}\right)_{z,V} \qquad (97)$$

(99)に戻って，$\left(\dfrac{\partial}{\partial\beta}\right)_{z,V}$を 2 回作用させれば，

$$\left(\frac{\partial^2 Z(\beta,N,V)}{\partial\beta^2}\right)_{z,V}=\int_{E=0}^{\infty}(-E)^2\exp(-\beta E)\cdot\Omega(E,V,N)dE \qquad (100)$$

であるから，エネルギー2 乗のアンサンブル平均は，

$$< E^2 >= \frac{1}{\Xi}\cdot\sum_{N=0}^{\infty}\int_{E=0}^{\infty} E^2\cdot\exp(-\frac{E-N\mu}{k_BT})\cdot\Omega(E,V\,N)dE$$

$$= \frac{1}{\Xi}\cdot\sum_{N=0}^{\infty}\int_{E=0}^{\infty} E^2\cdot\exp\{\beta(N\mu-E)\}\cdot\Omega(E,V\,N)dE$$

$$= \frac{1}{\Xi}\cdot\sum_{N=0}^{\infty} z^N\int_{E=0}^{\infty} E^2\cdot\exp\{-\beta E)\cdot\Omega(E,V\,N)dE$$

$$= \frac{1}{\Xi}\cdot\left(\frac{\partial^2\Xi}{\partial\beta^2}\right)_{z,V}$$

となる．即ち，

$$< E^2 >= \frac{1}{\Xi(\beta,\mu,V)}\cdot\left(\frac{\partial^2\Xi(\beta,\mu,V)}{\partial\beta^2}\right)_{z,V} \tag{101}$$

である．(97)から，$\left(\frac{\partial\Xi(\beta,\mu,V)}{\partial\beta}\right)_{z,V} = -< E >\cdot\Xi(\beta,\mu,V)$　であるので，これを(101)

の右辺に使うと，

$$< E^2 >= \frac{1}{\Xi(\beta,\mu,V)}\cdot\left(\frac{\partial}{\partial\beta}[-< E >\cdot\Xi(\beta,\mu,V)]\right)_{z,V}$$

$$= -< E >\cdot\frac{1}{\Xi(\beta,\mu,V)}\left(\frac{\partial\Xi(\beta,\mu,V)}{\partial\beta}\right)_{z,V} - \left(\frac{\partial < E >}{\partial\beta}\right)_{z,V}$$

$$= < E >^2 - \left(\frac{\partial < E >}{\partial\beta}\right)_{z,V} \tag{102}$$

となる．$< E >^2$を左辺に移項すると，エネルギーＥの分散が得られる：

$$\sigma^2(E) \equiv < E^2 > - < E >^2 = -\left(\frac{\partial < E >}{\partial\beta}\right)_{z,V}$$

$$= -\left(\frac{\partial U}{\partial\beta}\right)_{z,V} = k_BT^2\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{z,V} \tag{103}$$

である．二行目では，アンサンブル平均$< E >$を内部エネルギーＵで置き換え，

最後は，$(\frac{\partial}{\partial\beta}) = (\frac{\partial}{\partial T})(\frac{\partial T}{\partial\beta}) = (\frac{\partial}{\partial T})(-k_BT^2)$により，Ｔに依る微分に直している．

(103)の結果を，§8−2 で述べた正準分布におけるエネルギーの分散

$$\sigma^2(\varepsilon_j) = -(\frac{\partial U}{\partial \beta})_{V,N} = k_B T^2 (\frac{\partial U}{\partial T})_{V,N} = k_B T^2 C_V \qquad \text{§8−2 (19-2)}$$

と比べると，

$$\text{大正準分布：}\ k_B T^2 \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{z,V}, \qquad \text{正準分布：}\ k_B T^2 (\frac{\partial U}{\partial T})_{V,N} \qquad (104)$$

であり，両者は基本的には同じであるものの，偏微分の条件だけが若干違う．粒子数を固定している正準分布に比べ，大正準分布では粒子数 N が揺らぎを持つので，これに相当する分だけエネルギーの分散は大きいはずである．(103)の $\left(\partial U/\partial T\right)_{z,V}$ は，$U(T,V,N(T,V,z))$ と置くことで，具体的に表現出来る[60]．結果だけを掲げると，

$$\left(\partial U/\partial T\right)_{z,V} = C_V + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{V,T} \cdot \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{V,T}^2$$

である．また，(85) から，粒子数の分散は

$$\sigma^2(N) = (k_B T)\cdot\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V} = (k_B T)\cdot(\frac{N^2}{V})\cdot\kappa$$

であるから，

$$\left(\partial U/\partial T\right)_{z,V} = C_V + \frac{1}{k_B T^2}\sigma^2(N)\cdot\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{V,T}^2$$

である．　故に，大正準分布におけるエネルギーＥの分散は，

$$\sigma^2(E) = k_B T^2 C_V + \sigma^2(N)\cdot\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{V,T}^2 \qquad (105)$$

となる．この両辺を　U^2　で割り，分散の相対値に直すと，

$$\frac{\sigma^2(E)}{U^2} = \frac{k_B T^2 C_V}{U^2} + \frac{\sigma^2(N)}{U^2}\cdot\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{V,T}^2 \qquad (106)$$

となる．理想気体を考え，$U = (3/2)Nk_B T$，$C_{\mathrm{V}} = (3/2)k_B N$，$\partial U/\partial N = (3/2)k_B T$ とすると，

$$\frac{\sigma^2(E)}{U^2} = \frac{1}{(3/2)N} + \frac{\sigma^2(N)}{N^2} = (\frac{2}{3})\frac{1}{N} + \frac{1}{N} = (\frac{5}{3})\frac{1}{N} \tag{107}$$

となる．このように理想気体で考えると，$\sigma(E)/U$の相対揺らぎの大きさは$1/\sqrt{N}$に比例し，熱力学的極限(N→∞)では，$\sigma(E)/U \to 0$ である． 正準分布と大正準分布の違いはなくなる．