2025年度 物理工学基礎演習 (統計力学第一)
第5回 問題

担当; 水田 郁 (mizuta@qi.t.u-tokyo.ac.jp, 工学部 9 号館 325 号室)
提出日; 6/30 13:00 (前半クラス), 6/23 13:00 (後半クラス)

I　化学反応系

体積 V の中に、分子 $\mathrm{A_2}$, $\mathrm{B_2}$, AB が閉じ込められている。各分子 M (=$\mathrm{A_2}$, $\mathrm{B_2}$, AB) の逆温度 β における 1 分子分配関数を $z_\beta(\mathrm{M})$ として以下の問に答えよ。

(1) 各分子が互いに相互作用しないとする。各分子 M (=$\mathrm{A_2}$, $\mathrm{B_2}$, AB) の粒子数が $N(\mathrm{M})$ であるとき、系の分配関数 $Z_\beta(N(\mathrm{A_2}), N(\mathrm{B_2}), N(\mathrm{AB}))$ を求めよ。

(2) 分子が $\mathrm{A_2} + \mathrm{B_2} \rightleftarrows 2\,\mathrm{AB}$ に従って化学反応を起こすとする。各分子の粒子数が $N(\mathrm{A_2}), N(\mathrm{B_2}), N(\mathrm{AB})$ の状態である確率に比例する $Z_\beta(N(\mathrm{A_2}), N(\mathrm{B_2}), N(\mathrm{AB}))$ が最大であるという条件から、熱平衡状態において粒子数間に成立する関係式

$$\frac{N(\mathrm{AB})^2}{N(\mathrm{A_2})N(\mathrm{B_2})} = \frac{z_\beta(\mathrm{AB})^2}{z_\beta(\mathrm{A_2})z_\beta(\mathrm{B_2})} \qquad \text{(質量作用の法則)}$$

を導出せよ。

II　グランドカノニカル分布

熱粒子浴に接触した逆温度 β, 化学ポテンシャル μ, 体積 V の熱平衡系を考える。系の粒子を区別した状態 i のエネルギー, 粒子数をそれぞれ E_i, N_i とすると、系の大分配関数 $\Xi_V(\beta,\mu)$, およびグランドポテンシャル $J_V(\beta,\mu)$ は

$$\Xi_V(\beta,\mu) = \sum_i \frac{1}{N_i!} e^{-\beta(E_i - \mu N_i)}, \quad J_V(\beta,\mu) = -\beta^{-1}\log\Xi(\beta,\mu)$$

で与えられる。以下の問いに答えよ。

(1) エネルギー期待値 $\langle E\rangle$, 粒子数期待値 $\langle N\rangle$ を大分配関数 $\Xi_V(\beta,\mu)$ を用いて表せ。

(2) 系の圧力 $P_V(\beta,\mu)$ が

$$P_V(\beta,\mu) = -\left\langle \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}V} \right\rangle$$

で与えられることを示せ。また、この関係式から圧力 $P_V(\beta,\mu)$ をグランドポテンシャル $J_V(\beta,\mu)$ を用いて表せ。

(3) 粒子数密度 $\rho = N/V$ の揺らぎ

$$\Delta\rho \quad = \quad \sqrt{\langle\rho^2\rangle - \langle\rho\rangle^2}$$

をグランドポテンシャル $J_V(\beta,\mu)$ を用いて表し、熱力学極限 $V\to\infty$ での振る舞いを調べよ。また、この結果からグランドカノニカル分布はカノニカル分布とどのように関係しているかと言えるかを簡潔に説明せよ。

III　古典理想気体と表面吸着

III-1　古典理想気体

熱粒子浴に接した体積 V 中にある 3 次元古典理想気体を考える。系は逆温度 β, 化学ポテンシャル μ のグランドカノニカル分布に従うとする。

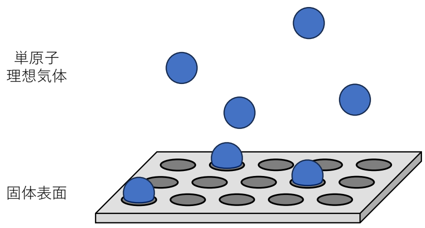
(1) 系の大分配関数 $\Xi(\beta,\mu)$ を計算せよ。

(2) エネルギー期待値 $\langle E\rangle$, 粒子数期待値 $\langle N\rangle$ を求め、$\langle E\rangle = \frac{3}{2}\langle N\rangle\beta^{-1}$ が成立することを示せ。

(3) 気体の圧力 P を β,μ を用いて表せ。

III-2　表面吸着

図のように、固体表面に気体が吸着する現象をモデル化して考える。N_a 個のサイトを持つ吸着表面の各サイトには最大 1 個までの原子が吸着できるとし、原子が吸着していないときはエネルギー 0, 吸着しているときはエネルギー $-\varepsilon$ を持つとする。系は逆温度 β, 化学ポテンシャル μ のグランドカノニカル分布に従うとする。



(1) 吸着表面の各サイトは独立であるので 1 サイトごとに計算しても良い。サイト j $(j=1,2,\ldots,N_a)$ における大分配関数 $\Xi_{a,j}(\beta,\mu)$ を計算せよ。

(2) サイト j に吸着している原子数を n_j とする。その期待値 $\langle n_j\rangle$ を計算せよ。

(3) 吸着原子の密度 $\sum_{j=1}^{N_a}\langle n_j\rangle/N_a$ を接触している理想気体の圧力 P を用いて表せ。また、その圧力依存性をグラフに図示せよ。

(4) 原子が各サイトに吸着したときのエネルギー $-\varepsilon$ に加えて、原子間に相互作用があり隣接 2 サイトに原子が吸着した場合にエネルギー u が生じるとする。このとき、接触する気体を無視した固体表面の原子集団のハミルトニアンは定数を除いて Ising 模型のハミルトニアン

$$H = \sum_{\langle i,j \rangle} J\sigma_i\sigma_j + h\sum_i \sigma_i, \quad (\sigma_i = \pm 1)$$

($\langle i,j \rangle$ は隣接するサイト i, j 間の和を表す) と等価になることを示せ。また、このときの J, h を ε, u を用いて表せ。

IV　量子理想気体

熱粒子浴と接触した量子理想気体系を考える。系の逆温度を β, 化学ポテンシャルを μ とする。

(1) 量子理想気体系を構成する粒子がフェルミオンである場合を考える。このとき、エネルギー ε_j を持つ各 1 粒子量子状態 j $(j = 1, 2, \ldots)$ には最大 1 つまでの粒子が占有することができる。フェルミオン系における大分配関数 $\Xi(\beta, \mu)$ および状態 j の占有数の期待値 $\langle n_j \rangle$ を求めよ。

(2) 量子理想気体系を構成する粒子がボソンである場合は、各状態 j の占有数に制約はない。ボソン系における大分配関数 $\Xi(\beta, \mu)$ および状態 j の占有数の期待値 $\langle n_j \rangle$ を求めよ。

(3) ある物理量 A の期待値 $\langle A \rangle$ が $\langle A \rangle = \sum_j a(\varepsilon_j)$ [ただし、$a(\varepsilon)$ は ε について十分滑らかな関数] であると仮定する。このとき、1 粒子状態の状態数 $\Omega(\varepsilon) = \sum_{j;\varepsilon_j \le \varepsilon} 1$ の ε についての導関数 $D(\varepsilon) = \frac{\mathrm{d}\Omega}{\mathrm{d}\varepsilon}$ (状態密度) を用いて、

$$\langle A \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\varepsilon D(\varepsilon) a(\varepsilon)$$

と表せることを示せ。ただし、系の体積は十分大きく、1 粒子エネルギー固有値 ε_j の間隔は限りなく狭くなるものとする。

(4) 一辺の長さ L で周期境界条件下の d 次元立方体中の自由粒子を考える。この粒子の固有状態は波数 $\boldsymbol{k}$ で指定される平面波状態 $e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$ であり、整数 n_i を用いて $\boldsymbol{k} = \frac{2\pi}{L}(n_1, n_2, \ldots, n_d)$ となるものだけが許容される。この自由粒子が $\varepsilon(\boldsymbol{k}) = A|\boldsymbol{k}|^r$ $(r > 0)$ の分散関係を持つとき、その状態密度 $D_{d,r}(\varepsilon)$ が、

$$D_{d,r}(\varepsilon) = g\frac{L^d}{(2\pi)^d}\frac{2\pi^{d/2}}{\Gamma(d/2)}\frac{1}{A^{d/r}r}\varepsilon^{(d-r)/r}$$

で与えられることを示せ (ここで、g をスピンなどの内部自由度に起因する縮重度とした)。また、$r = 2$ の場合における $D_{d,2}(\varepsilon)$ の概形を $d = 1, 2, 3$ の場合に描け (これは、$\varepsilon(\boldsymbol{k}) = \hbar^2\boldsymbol{k}^2/2m$ である非相対論的な自由粒子の状態密度を与える)。