2025年度 物理工学基礎演習 (統計力学第一)
第5回 解答例

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 A_2, B_2, AB が閉じ込められている。各分子 M (=A_2, 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 (=A_2, 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。

解答.— 各分子種ごとに $N(\mathrm{A}_2), N(\mathrm{B}_2), N(\mathrm{AB})$ の数だけ区別がないので、

$$Z_\beta(N(\mathrm{A}_2), N(\mathrm{B}_2), N(\mathrm{AB})) = \frac{z_\beta(\mathrm{A}_2)^{N(\mathrm{A}_2)} z_\beta(\mathrm{B}_2)^{N(\mathrm{B}_2)} z_\beta(\mathrm{AB})^{N(\mathrm{AB})}}{N(\mathrm{A}_2)!N(\mathrm{B}_2)!N(\mathrm{AB})!}$$

である。 □

(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。

解答.— 分配関数の対数を考えると、

$$\begin{aligned}
\log Z_\beta(N(\mathrm{A}_2), N(\mathrm{B}_2), N(\mathrm{AB})) &= N(\mathrm{A}_2)\log z_\beta(\mathrm{A}_2) + N(\mathrm{B}_2)\log z_\beta(\mathrm{B}_2) + N(\mathrm{AB})\log z_\beta(\mathrm{AB}) \\
&\quad - \log N(\mathrm{A}_2)! - \log N(\mathrm{B}_2)! - \log N(\mathrm{AB})! \\
&\simeq N(\mathrm{A}_2)\log z_\beta(\mathrm{A}_2) + N(\mathrm{B}_2)\log z_\beta(\mathrm{B}_2) + N(\mathrm{AB})\log z_\beta(\mathrm{AB}) \\
&\quad -N(\mathrm{A}_2)\log N(\mathrm{A}_2) + N(\mathrm{B}_2)\log N(\mathrm{B}_2) + N(\mathrm{AB})\log N(\mathrm{AB}) \\
&\quad +N(\mathrm{A}_2) + N(\mathrm{B}_2) + N(\mathrm{AB})
\end{aligned}$$

である。ただし、最後に Stirling の公式を用いた。対数分配関数 $\log Z_\beta$ を各原子 A,B の粒子数保存

$$2N(\mathrm{A}_2) + N(\mathrm{AB}) = \mathrm{Const.}, \quad 2N(\mathrm{B}_2) + N(\mathrm{AB}) = \mathrm{Const.}$$

の下で最大化するような分子数分布を Lagrange の未定乗数法で求める。未定乗数 λ, ν を導入して、

$$\mathcal{L} = \log Z_\beta(N(\mathrm{A}_2), N(\mathrm{B}_2), N(\mathrm{AB})) - \lambda(2N(\mathrm{A}_2) + N(\mathrm{AB})) - \nu(2N(\mathrm{B}_2) + N(\mathrm{AB}))$$

に対して、

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial N(\mathrm{A}_2)} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial N(\mathrm{B}_2)} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial N(\mathrm{AB})} = 0$$

を満たす $N(\mathrm{A}_2), N(\mathrm{B}_2), N(\mathrm{AB})$ を求めれば良い。

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial N(\mathrm{A}_2)} &= \log z_\beta(\mathrm{A}_2) - \log N(\mathrm{A}_2) - 2\lambda, \\
\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial N(\mathrm{B}_2)} &= \log z_\beta(\mathrm{B}_2) - \log N(\mathrm{B}_2) - 2\nu, \\
\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial N(\mathrm{AB})} &= \log z_\beta(\mathrm{AB}) - \log N(\mathrm{AB}) - \lambda - \nu
\end{aligned}
$$

より、

$$
0 = \log z_\beta(\mathrm{A}_2) - \log N(\mathrm{A}_2) + \log z_\beta(\mathrm{B}_2) - \log N(\mathrm{B}_2) - 2\{\log z_\beta(\mathrm{AB}) - \log N(\mathrm{AB})\}
$$

である。これを変形すると、

$$
\frac{N(\mathrm{AB})^2}{N(\mathrm{A}_2)N(\mathrm{B}_2)} = \frac{z_\beta(\mathrm{AB})^2}{z_\beta(\mathrm{A}_2)z_\beta(\mathrm{B}_2)} \qquad \text{(質量作用の法則)}
$$

が得られる。 □

注意.— ここで得られた $N(\mathrm{A}_2), N(\mathrm{B}_2), N(\mathrm{AB})$ の関係式はあくまでカノニカル分布中で最も観測される確率が高い粒子数の組について成立するものであって、実際のカノニカル分布の粒子数期待値について導出したわけではない。しかしながら、熱力学極限ではそれぞれの粒子数の揺らぎが無視できるほど小さくなるので、結果的に粒子数期待値についても同じ質量作用の法則が成立すると言える。

注釈 2(グランドカノニカル分布での取り扱い).— 各分子 M の化学ポテンシャル $\mu(\mathrm{M})$ としてグランドカノニカル分布として扱う。このとき、系の大分配関数は

$$
\begin{aligned}
\Xi &= \sum_{N(\mathrm{A}_2),N(\mathrm{B}_2),N(\mathrm{AB})=0}^{\infty} Z_\beta(N(\mathrm{A}_2), N(\mathrm{B}_2), N(\mathrm{AB})) e^{\beta(\mu(\mathrm{A}_2)N(\mathrm{A}_2)+\mu(\mathrm{B}_2)N(\mathrm{B}_2)+\mu(\mathrm{AB})N(\mathrm{AB}))} \\
&= \prod_{\mathrm{M}=\mathrm{A}_2,\mathrm{B}_2,\mathrm{AB}} \frac{(z_\beta(\mathrm{M})e^{\beta\mu(\mathrm{M})})^{N(\mathrm{M})}}{N(\mathrm{M})!} \\
&= \exp\left(z_\beta(\mathrm{A}_2)e^{\beta\mu(\mathrm{A}_2)} + z_\beta(\mathrm{B}_2)e^{\beta\mu(\mathrm{B}_2)} + z_\beta(\mathrm{AB})e^{\beta\mu(\mathrm{AB})}\right)
\end{aligned}
$$

と計算される。よって、それぞれの分子種の粒子数の期待値は

$$
\langle N(\mathrm{M}) \rangle = \beta^{-1} \frac{\partial}{\partial \mu(\mathrm{M})} \log \Xi = z_\beta(\mathrm{M}) e^{\beta\mu(\mathrm{M})} \tag{80}
$$

である。ここで、十分粒子数の多いグランドカノニカル分布では相対的な粒子数の揺らぎ (次問参照) が十分小さく、本設問で導いた質量作用の法則が粒子数期待値についても成立すると期待される。故に、この関係式を質量作用の法則に代入して

$$
\frac{z_\beta(\mathrm{AB})^2 e^{2\beta\mu(\mathrm{AB})}}{z_\beta(\mathrm{A}_2)e^{\beta\mu(\mathrm{A}_2)} z_\beta(\mathrm{B}_2)e^{\beta\mu(\mathrm{B}_2)}} = \frac{z_\beta(\mathrm{AB})^2}{z_\beta(\mathrm{A}_2)z_\beta(\mathrm{B}_2)} \tag{81}
$$

すなわち、 $\mu(\mathrm{A}_2) + \mu(\mathrm{B}_2) = 2\mu(\mathrm{AB}_2)$ が言える。

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 の熱平衡系を考える。系が区別可能な粒子で構成され体積 V 中にあるとき、その大分配関数 $\Xi_V(\beta,\mu)$, 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。ただし、E_i, N_i はそれぞれ状態 i におけるエネルギー, 粒子数である。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。

解答.— 系が状態 i を取る確率 p_i は

$$p_i=\frac{1}{\Xi_V(\beta,\mu)}\cdot\frac{1}{N_i!}e^{-\beta(E_i-\mu N_i)}$$

で与えられる。粒子数期待値は

$$\begin{aligned}\langle N\rangle &= \sum_i N_i p_i\\ &= \frac{\sum_i N_i \frac{1}{N_i!}e^{-\beta(E_i-\mu N_i)}}{\sum_i \frac{1}{N_i!}e^{-\beta(E_i-\mu N_i)}}\\ &= \beta^{-1}\frac{\partial}{\partial\mu}\log\Xi_V(\beta,\mu)\end{aligned}$$

である。

同じようにして、

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial\beta}\log\Xi_V(\beta,\mu) &= \frac{-\sum_i(E_i-\mu N_i)\frac{1}{N_i!}e^{-\beta(E_i-\mu N_i)}}{\sum_i\frac{1}{N_i!}e^{-\beta(E_i-\mu N_i)}}\\ &= -\sum_i(E_i-\mu N_i)p_i\\ &= -\langle E\rangle+\mu\langle N\rangle\end{aligned}$$

となるので、エネルギー期待値は

$$\begin{aligned}\langle E\rangle &= -\frac{\partial}{\partial\beta}\log\Xi_V(\beta,\mu)+\mu\langle N\rangle\\ &= -\frac{\partial}{\partial\beta}\log\Xi_V(\beta,\mu)+\beta^{-1}\mu\frac{\partial}{\partial\mu}\log\Xi_V(\beta,\mu)\end{aligned}$$

で与えられる。　□

(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。

解答.— 系を断熱的に体積 V から $V+\Delta V$ へと変化させる。このとき、状態 i の分布 $\{p_i\}$ は変化せず、体積 V における状態 i のエネルギーのみが $E_i(V)\to E_i(V+\Delta V)$ と変化する。全系のエ

ネルギー期待値の変化は、

$$\langle E(V+\Delta V)\rangle - \langle E(V)\rangle \quad = \quad \left\langle \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}V} \right\rangle \Delta V + \mathcal{O}\big((\Delta V)^2\big)$$

となる。これが系のされた仕事 $-P\Delta V$ に一致するので、$\Delta V \to 0$ として

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

で与えられる。

また、

$$\begin{aligned} P_V(\beta,\mu) &= -\left\langle \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}V} \right\rangle \\ &= -\frac{\sum_i \frac{\mathrm{d}E_i}{\mathrm{d}V}\frac{1}{N_i!}e^{-\beta(E_i-\mu N_i)}}{\Xi_V(\beta,\mu)} \\ &= \beta^{-1}\frac{\partial}{\partial V}\log \Xi_V(\beta,\mu) \\ &= -\frac{\partial}{\partial V}J_V(\beta,\mu) \end{aligned}$$

である。ただし、状態 i においては体積の微小変化で粒子数 N_i が変化せず $\frac{\mathrm{d}N_i}{\mathrm{d}V}=0$ であることを利用した。 □

(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。

解答.— 粒子数の揺らぎに関して、

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial\mu}\langle N\rangle &= \beta^{-1}\frac{\partial}{\partial\mu}\left(\frac{1}{\Xi}\frac{\partial\Xi}{\partial\mu}\right) \\ &= \beta^{-1}\frac{\frac{\partial^2\Xi}{\partial\mu^2}\Xi - \left(\frac{\partial\Xi}{\partial\mu}\right)^2}{\Xi^2} \\ &= \beta\left(\langle N^2\rangle - \langle N\rangle^2\right) \end{aligned}$$

となる。故に粒子数密度の揺らぎは

$$\begin{aligned} \Delta\rho &= \sqrt{\frac{\langle N^2\rangle - \langle N\rangle^2}{V^2}} \\ &= \frac{1}{V}\sqrt{\beta^{-1}\frac{\partial}{\partial\mu}\langle N\rangle} \\ &= \frac{1}{V}\sqrt{-\beta^{-1}\frac{\partial^2}{\partial\mu^2}J_V(\beta,\mu)} \end{aligned}$$

である。

圧力 $P_V(\beta,\mu) = -\frac{\partial}{\partial V} J_V(\beta,\mu)$ は示強変数であり十分大きな V に対して V に依存しない。すなわち、グランドポテンシャルは $J_V(\beta,\mu) \propto V$ を満たす示量変数であることが期待され $J_V(\beta,\mu) \simeq Vj(\beta,\mu)$ と書ける。このとき、粒子数密度の揺らぎは

$$\Delta\rho \simeq \sqrt{-\frac{1}{\beta V}\frac{\partial^2}{\partial\mu^2} j(\beta,\mu)} \propto V^{-1/2}$$

となり、熱力学極限 $V \to \infty$ ではゼロに収束する。このことは、グランドカノニカル分布は熱浴との粒子のやり取りをしているものの、実際にはその変化はほとんどなく粒子数がほぼ保存しているものとみなせる。カノニカル分布は粒子数が完全に保存している状況下での熱平衡分布であることから、熱力学極限ではカノニカル分布とグランドカノニカル分布の振る舞いは同じになると期待される。

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。

解答.— 粒子数 N における分配関数は

$$
\begin{aligned}
Z_N(\beta) &= \frac{1}{N!h^{3N}}\int\prod_{i=1}^{N}\mathrm{d}\boldsymbol{q}_i\mathrm{d}\boldsymbol{p}_i e^{-\beta\sum_{i=1}^{N}\boldsymbol{p}_i^2/2m} \\
&= \frac{1}{N!h^{3N}}V^N\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3N/2}
\end{aligned}
$$

である。大分配関数は

$$
\begin{aligned}
\Xi(\beta,\mu) &= \sum_{N=0}^{\infty}\left(\frac{1}{N!h^{3N}}\int\prod_{i=1}^{N}\mathrm{d}\boldsymbol{q}_i\mathrm{d}\boldsymbol{p}_i e^{-\beta(\sum_{i=1}^{N}\boldsymbol{p}_i^2/2m-\mu N)}\right) \\
&= \sum_{N=0}^{\infty}Z_N(\beta)e^{\beta\mu N} \\
&= \sum_{N=0}^{\infty}\frac{1}{N!}\left\{\frac{Ve^{\beta\mu}}{h^3}\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2}\right\}^N \\
&= \exp\left\{\frac{Ve^{\beta\mu}}{h^3}\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2}\right\}
\end{aligned}
$$

である。　□

(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。

解答.— 粒子数期待値 $\langle N\rangle$ は、

$$
\begin{aligned}
\langle N\rangle &= \frac{1}{\Xi(\beta,\mu)}\sum_{N=0}^{\infty}\left(\frac{1}{N!h^{3N}}\int\prod_{i=1}^{N}\mathrm{d}\boldsymbol{q}_i\mathrm{d}\boldsymbol{p}_i N e^{-\beta(\sum_{i=1}^{N}\boldsymbol{p}_i^2/2m-\mu N)}\right) \\
&= \beta^{-1}\frac{\partial}{\partial\mu}\log\Xi(\beta,\mu) \\
&= \frac{Ve^{\beta\mu}}{h^3}\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2}
\end{aligned}
$$

と求められる。同様にして、エネルギー期待値は

$$
\begin{aligned}
\langle E\rangle &= \frac{1}{\Xi(\beta,\mu)}\sum_{N=0}^{\infty}\left(\frac{1}{N!h^{3N}}\int\prod_{i=1}^{N}\mathrm{d}\boldsymbol{q}_i\mathrm{d}\boldsymbol{p}_i\left(\sum_{i=1}^{N}\frac{\boldsymbol{p}_i^2}{2m}\right)e^{-\beta(\sum_{i=1}^{N}\boldsymbol{p}_i^2/2m-\mu N)}\right)\\
&= -\frac{\partial}{\partial\beta}\log\Xi(\beta,\mu)+\mu\langle N\rangle\\
&= -\mu\frac{Ve^{\beta\mu}}{h^3}\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2}+\frac{3}{2}\beta^{-1}\frac{Ve^{\beta\mu}}{h^3}\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2}+\mu\frac{Ve^{\beta\mu}}{h^3}\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2}\\
&= \frac{3}{2}\beta^{-1}\frac{Ve^{\beta\mu}}{h^3}\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2}
\end{aligned}
$$

となる。故に、$\langle E\rangle=\frac{3}{2}\langle N\rangle\beta^{-1}$ が成立。 □

(3) 気体の圧力 P を β,μ を用いて表せ。

解答.— 圧力 P は、

$$
\begin{aligned}
P &= \beta^{-1}\frac{\partial}{\partial V}\log\Xi(\beta,\mu)\\
&= \beta^{-1}\frac{e^{\beta\mu}}{h^3}\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2}
\end{aligned}
$$

である。このことから、 $PV=\langle N\rangle\beta^{-1}$ という状態方程式が成立する。 □

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。

解答.— サイトごとの大分配関数は

$$
\Xi_{a,j}(\beta,\mu) = 1+e^{-\beta(-\varepsilon-\mu)}
$$

である。

(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。

解答.— サイト j に吸着している原子数の期待値は

$$
\langle n_j\rangle = \beta^{-1}\frac{\partial}{\partial\mu}\log\Xi_{a,j}(\beta,\mu)=\frac{e^{\beta(\varepsilon+\mu)}}{1+e^{\beta(\varepsilon+\mu)}}
$$

である。 □

(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。

解答.—
$$e^{\beta\mu} = P\beta h^3 \left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{3/2}$$
を代入すると、
$$\begin{aligned}\langle n_j \rangle &= \frac{e^{\beta\varepsilon} P\beta h^3 \left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{3/2}}{1 + e^{\beta\varepsilon} P\beta h^3 \left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{3/2}} \\ &= \frac{P}{P_0 + P}, \\ P_0 &\equiv e^{-\beta\varepsilon}\beta^{-1}h^{-3}\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2}\end{aligned}$$
と表せる。 □

(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。

解答.— サイト i に吸着している原子数 $n_i = 0, 1$ を
$$n_i = \frac{1+\sigma_i}{2}, \quad \sigma_i = \pm 1$$
と表現できる。固体表面のハミルトニアンは
$$\begin{aligned}H &= u\sum_{\langle i,j \rangle} n_i n_j - \varepsilon\sum_i n_i \\ &= u\sum_{\langle i,j \rangle}\frac{1+\sigma_i}{2}\frac{1+\sigma_j}{2} - \varepsilon\sum_i\frac{1+\sigma_i}{2} \\ &= \frac{u}{4}\sum_{\langle i,j \rangle}\sigma_i\sigma_j + \frac{u}{2}\sum_{\langle i,j \rangle}\sigma_i - \frac{\varepsilon}{2}\sum_i\sigma_i + \text{定数}\end{aligned}$$
となる。ただし、第2項目は系のサイズが十分大きく端の影響を無視できるとして、
$$\sum_{\langle i,j \rangle}\sigma_i = \frac{1}{2}\sum_i\sum_{j;i\text{と隣接}}\sigma_i = \frac{z}{2}\sum_i\sigma_i$$
である (z; 隣接数)。以上より、固体表面のハミルトニアンは
$$J = \frac{u}{4}, \quad h = \frac{z}{4}u - \frac{\varepsilon}{2}$$
とする Ising 模型と等価である。 □

注意.— 図が2次元正方格子であることから、 $z = 4$ とした解答でも良い。

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。

解答.—

$$
\begin{aligned}
\Xi(\beta, \mu) &= \sum_{\{n_j=0,1\}_j} e^{-\beta \sum_k (\varepsilon_k - \mu) n_k} \\
&= \prod_j \left(\sum_{n_j=0,1} e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu) n_j} \right) \\
&= \prod_j \left(1 + e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)} \right)
\end{aligned}
$$

である。従って、粒子数期待値は

$$
\begin{aligned}
\langle n_j \rangle &= -\frac{\partial}{\partial(\beta \varepsilon_j)} \ln \left(\prod_k \left(1 + e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)} \right) \right) \\
&= -\sum_k \frac{\partial}{\partial(\beta \varepsilon_j)} \ln \left(1 + e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)} \right) \\
&= \frac{e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)}}{1 + e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)}} \\
&= \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_j - \mu)} + 1}
\end{aligned}
$$

となる。　□

(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。

解答.—

$$
\begin{aligned}
\Xi(\beta, \mu) &= \sum_{\{n_j=0,1,2,\ldots\}_j} e^{-\beta \sum_k (\varepsilon_k - \mu) n_k} \\
&= \prod_j \left(\sum_{n_j=0}^{\infty} e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu) n_j} \right) \\
&= \prod_j \left(1 - e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)} \right)^{-1}
\end{aligned}
$$

であるので、

$$\begin{aligned}
\langle n_j \rangle &= -\frac{\partial}{\partial(\beta\varepsilon_j)} \ln \left(\prod_k \left(1 - e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)}\right) \right)^{-1} \\
&= \sum_k \frac{\partial}{\partial(\beta\varepsilon_j)} \ln \left(1 - e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)}\right) \\
&= \frac{e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)}}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)}} \\
&= \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_j - \mu)} - 1}
\end{aligned}$$

を得る。 □

(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。

解答.— エネルギー ε の取りうる区間 $(-\infty, \infty)$ を微小幅 $\Delta\varepsilon$ で分割して $D_k = ((k-1)\Delta\varepsilon, k\Delta\varepsilon]$ とする。状態 j に関する和を、ε_j の属する区間 D_k ごとに分類すると

$$\begin{aligned}
\langle A \rangle &= \sum_j a(\varepsilon_j) \\
&= \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{j;\varepsilon_j \in D_k} a(\varepsilon_j) \\
&= \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{j;\varepsilon_j \in D_k} a(k\Delta\varepsilon + (\varepsilon_j - k\Delta\varepsilon))
\end{aligned}$$

を得る。ここで、$\varepsilon_j \in D_k = ((k-1)\Delta\varepsilon, k\Delta\varepsilon]$ の時、$|\varepsilon_j - k\Delta\varepsilon| \le \Delta\varepsilon$ より、$\varepsilon_j - k\Delta\varepsilon$ を微小量と見なすと

$$a(k\Delta\varepsilon + (\varepsilon_j - k\Delta\varepsilon)) = a(k\Delta\varepsilon) + \mathcal{O}(\Delta\varepsilon)$$

と展開できる。$a(k\Delta\varepsilon)$ が j に依存しないことに注意すると

$$\begin{aligned}
\sum_{j;\varepsilon_j \in D_k} a(k\Delta\varepsilon) &= a(k\Delta\varepsilon) \sum_{j;\varepsilon_j \in D_k} 1 \\
&= a(k\Delta\varepsilon) \left(\sum_{j;\varepsilon_j \le k\Delta\varepsilon} 1 - \sum_{j;\varepsilon_j \le (k-1)\Delta\varepsilon} 1 \right) \\
&= a(k\Delta\varepsilon)(\Omega(k\Delta\varepsilon) - \Omega((k-1)\Delta\varepsilon)) \\
&= a(k\Delta\varepsilon)(D(k\Delta\varepsilon)\Delta\varepsilon + \mathcal{O}\big(\Delta\varepsilon^2\big))
\end{aligned}$$

が得られるので、これを代入すると、

$$\begin{aligned}
\langle A \rangle &= \sum_{k=-\infty}^{\infty} \left(a(k\Delta\varepsilon) D(k\Delta\varepsilon)\Delta\varepsilon + \mathcal{O}\big(\Delta\varepsilon^2\big) \right) \\
&\to \int_{-\infty}^{\infty} a(\varepsilon) D(\varepsilon) \mathrm{d}\varepsilon \qquad (\Delta\varepsilon \to 0)
\end{aligned}$$

を得る。　□

(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)。

解答.— まず、あるエネルギー ε に対して $\varepsilon(\boldsymbol{k})\le\varepsilon$ を満たす状態数 $\Omega_{d,r}(\varepsilon)$ (= それを満たす波数 $\boldsymbol{k}$ の個数 × 縮重度 g) を考えよう。$\varepsilon(\boldsymbol{k})\le\varepsilon$ で指定される領域の波数空間上の体積は、それが半径 $(\varepsilon/A)^{1/r}$ の d 次元球の内部を表すことを考えると、

$$\frac{\pi^{d/2}}{\Gamma(d/2+1)}\left(\frac{\varepsilon}{A}\right)^{d/r}$$

である。平面波状態は、波数空間上の格子点 $\boldsymbol{k}=\frac{2\pi}{L}(n_1,n_2,\ldots,n_d)$ で特徴づけられ、波数空間上の体積 $(2\pi/L)^d$ ごとに対応する平面波状態が g 個存在する。故に $\varepsilon(\boldsymbol{k})\le\varepsilon$ の状態数は L が十分大きい時

$$\Omega_{d,r}(\varepsilon)=g\times\frac{\pi^{d/2}}{\Gamma(d/2+1)}\left(\frac{\varepsilon}{A}\right)^{d/r}\Bigg/\left(\frac{2\pi}{L}\right)^d$$

である。従って、状態密度は

$$\begin{aligned}D_{d,r}(\varepsilon)&=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\varepsilon}\Omega_{d,r}(\varepsilon)\\&=g\left(\frac{L}{2\pi}\right)^d\frac{\pi^{d/2}}{\Gamma(d/2+1)A^{d/r}}\frac{d}{r}\varepsilon^{d/r-1}\\&=g\frac{L^d}{(2\pi)^d}\frac{2\pi^{d/2}}{\Gamma(d/2)}\frac{1}{A^{d/r}r}\varepsilon^{(d-r)/r}\end{aligned}$$

で与えられる。ただし、ガンマ関数の性質 $\Gamma(x+1)=x\Gamma(x)$ を用いた。

また、非相対論的な粒子 $(r=2)$ の場合において、

$$D_{d,r=2}(\varepsilon)\propto\begin{cases}\varepsilon^{-1/2} & (d=1)\\ \varepsilon^{0} & (d=2)\\ \varepsilon^{1/2} & (d=3)\end{cases}$$

となる。$D_{d,r=2}(\varepsilon)$ のグラフの概形は、それらの ε 依存性を図示すれば良い。　□