統計力学演習問題 (14) 解答例

[1] 相互作用のない同種多粒子系の全エネルギー E_ν と粒子数 $\mathcal{N}_\nu$ は，一粒子固有エネルギー ε_k とその占有数 n_k を用いて，それぞれ

$$E_\nu = \sum_k n_k \varepsilon_k, \qquad \mathcal{N}_\nu = \sum_k n_k \tag{1a}$$

と表すことができる。ただし，q は一粒子状態を指定する量子数である。また，多粒子状態 ν は，各一粒子状態 $(q_1, q_2, q_3, \cdots)$ を占める粒子数の組 $\{n_k\}_k$ で完全に指定され，具体的に $\nu = (n_{k_1}, n_{k_2}, n_{k_3}, \cdots)$ のように表せる。さらに，各々の n_k は，粒子のスピンの大きさ s が整数か半整数かにより，

$$n_k = \begin{cases} 0, 1, 2, \cdots & : \text{ボーズ粒子}\ (\sigma = 1) \\ 0, 1 & : \text{フェルミ粒子}\ (\sigma = -1) \end{cases} \tag{1b}$$

と，取り得る値が異なる。(1a) 式を大分配関数の一般的表式に代入し，状態 ν に関する和を次のように実行する．

$$
\begin{aligned}
Z_{\mathrm{G}} &= \sum_\nu e^{-\beta(E_\nu - \mu\mathcal{N}_\nu)} \\
&\qquad \text{(1a) 式を代入} \\
&= \sum_{\{n_k\}_k} e^{-\beta\sum_k(\varepsilon_k - \mu)n_k} \\
&\qquad e^{a+b+c+\cdots} = e^a e^b e^c \text{ を用いる} \\
&= \sum_{\{n_k\}_k} \prod_k e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)n_k} \\
&\qquad \text{「一粒子占有数の組合せ } \{n_k\}_k \text{ についての総和」は} \\
&\qquad \text{「各 } n_k \text{ の可能な値についての和の積」に等しい} \\
&= \prod_k \sum_{n_k} e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)n_k} \\
&\qquad n_k \text{ についての和を (1b) 式に従って実行} \\
&= \begin{cases} \displaystyle\prod_k \left\{1 + e^{-\beta(\varepsilon_k-\mu)} + e^{-2\beta(\varepsilon_k-\mu)} + \cdots\right\} & : \sigma = +1\ (\text{ボーズ粒子系}) \\ \displaystyle\prod_k \left\{1 + e^{-\beta(\varepsilon_k-\mu)}\right\} & : \sigma = -1\ (\text{フェルミ粒子系}) \end{cases} \\
&= \prod_k \left\{1 - \sigma e^{-\beta(\varepsilon_k-\mu)}\right\}^{-\sigma}.
\end{aligned}
$$

[2] まず、グランドポテンシャルは、[1] の結果を用いて、

$$\varOmega = -\frac{1}{\beta}\ln Z_{\mathrm{G}} = \frac{\sigma}{\beta}\sum_k \ln\left\{1 - \sigma e^{-\beta(\varepsilon_k-\mu)}\right\}$$

と得られる。さらに、熱力学関係式 $d\varOmega = -S\,dT - P\,dV - N\,d\mu$ より，粒子数期待値 N は，上のグランドポテンシャルから，$N = -\frac{\partial\varOmega}{\partial\mu}$ により得られる．この微分を見通しよく行うため，変数

$$x_k \equiv -\sigma e^{-\beta(\varepsilon_k-\mu)}$$

を導入し，微分に関する連鎖律を用いて次のように計算する．

$$\begin{aligned}
N &= -\frac{\partial}{\partial\mu}\frac{\sigma}{\beta}\sum_k \ln(1+x_k) \\
&= \sum_k \left(-\frac{\sigma}{\beta}\frac{\partial x_k}{\partial\mu}\right)\frac{d}{dx_k}\ln(1+x_k) \\
&= \sum_k (-\sigma x_k)\frac{1}{1+x_k} = \sum_k \frac{e^{-\beta(\varepsilon_k-\mu)}}{1-\sigma e^{-\beta(\varepsilon_k-\mu)}} \\
&= \sum_k \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k-\mu)}-\sigma} = \sum_k \bar{n}(\varepsilon_k).
\end{aligned}$$

次に、グランドカノニカル分布における内部エネルギーの表式 $U = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_{\mathrm{G}} + \mu N$ に，[1] で求めた $-\ln Z_{\mathrm{G}}$ の表式を代入し，次のように微分を実行する．

$$\begin{aligned}
U &= \frac{\partial}{\partial\beta}\sigma\sum_k \ln(1+x_k) + \mu N \\
&= \sum_k \left(\sigma\frac{\partial x_k}{\partial\beta}\right)\frac{d}{dx_k}\ln(1+x_k) + \mu N \\
&= \sum_k \frac{-\sigma(\varepsilon_k-\mu)x_k}{1+x_k} + \mu N \\
&= \sum_k \frac{(\varepsilon_k-\mu)e^{-\beta(\varepsilon_k-\mu)}}{1-\sigma e^{-\beta(\varepsilon_k-\mu)}} + \mu N \\
&= \sum_k \frac{\varepsilon_k-\mu}{e^{\beta(\varepsilon_k-\mu)}-\sigma} + \mu N \\
&= \sum_k \frac{\varepsilon_k}{e^{\beta(\varepsilon_k-\mu)}-\sigma} = \sum_k \varepsilon_k\bar{n}(\varepsilon_k).
\end{aligned}$$