61908697 佐々木良輔

問題

全ての微視的状態に任意の個数の粒子が存在しうる場合 (ボース分布) を考える. つまり N_λ 個の同種の玉を M_λ 個の入れ物に入れるのと同じだけの重率がある場合, エントロピーが

$$S = -k_B \sum_j \left(f_j \log f_j - (1 + f_j) \log(1 + f_j)\right) \tag{1}$$

となることを示し, 熱平衡状態で

$$f_j = \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon_\lambda - \mu}{k_B T} - 1\right)} \tag{2}$$

となることを示せ.

回答

準位 λ に幾つでも粒子を入れることができるので, 状態数は

$$W_\lambda = {}_{M_\lambda + N_\lambda - 1}\mathrm{C}_{N_\lambda} = \frac{(M_\lambda + N_\lambda - 1)!}{N_\lambda!(M_\lambda - 1)!} \tag{3}$$

したがってエントロピー S は Stirling の公式を用いて

$$\begin{aligned} S &= k_B \log \prod_\lambda W_\lambda \\ &= k_B \sum_\lambda ((M_\lambda + N_\lambda - 1) \log(M_\lambda + N_\lambda - 1) \\ &\quad - N_\lambda \log N_\lambda - (M_\lambda - 1) \log(M_\lambda - 1)) \end{aligned} \tag{4}$$

ここで $N_\lambda \gg 1$, $M_\lambda \gg 1$ なので

$$\begin{aligned} S &= k_B \sum_\lambda ((M_\lambda + N_\lambda) \log(M_\lambda + N_\lambda) - N_\lambda \log N_\lambda - M_\lambda \log M_\lambda) \\ &= -k_B \sum_\lambda M_\lambda \left(\frac{N_\lambda}{M_\lambda} \log \frac{N_\lambda}{M_\lambda} - \left(1 + \frac{N_\lambda}{M_\lambda}\right) \log\left(1 + \frac{N_\lambda}{M_\lambda}\right)\right) \end{aligned} \tag{5}$$

ここで準位 λ には M_λ の状態があるので $\sum_\lambda M_\lambda = \sum_j$ となる. したがって

$$S = -k_B \sum_j \left(f_j \log f_j - (1 + f_j) \log(1 + f_j)\right) \tag{6}$$

熱平衡状態ではエントロピーが最大になるので, その分布を求める. ここで全粒子数と全エネルギーは

$$N = \sum_\lambda N_\lambda = \sum_j f_j \tag{7}$$

$$E = \sum_\lambda N_\lambda \epsilon_\lambda = \sum_j f_j \epsilon_\lambda^{(j)} \tag{8}$$

で保存する. ここで $\epsilon_\lambda^{(j)}$ は粒子 j のエネルギーである. ラグランジュの未定乗数法を用いると

$$\tilde{S} = S - a\left(\sum_j f_j - N\right) - b\left(\sum_j f_j \epsilon_\lambda^{(j)} - E\right) \tag{9}$$

ここで両辺を f_j で偏微分すると

$$\begin{aligned} \tilde{S} = k_B\left(-\log f_j + \log(1+f_j)\right) - a - b\epsilon_\lambda^{(j)} = 0 \\ \log\left(\frac{1+f_j}{f_j}\right) = \frac{a+b\epsilon_\lambda^{(j)}}{k_B} \\ f_j = \frac{1}{\exp\left(\frac{a+b\epsilon_\lambda^{(j)}}{k_B}\right) - 1} \end{aligned} \tag{10}$$

となる. ここで熱力学関係式から

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} &= \sum_j \frac{\partial S}{\partial f_j}\frac{\partial f_j}{\partial E} \\ &= \sum_j -k_B(\log f_j - \log(1+f_j))\frac{\partial f_j}{\partial E} \\ &= \sum_j k_B \log\left(\frac{1+f_j}{f_j}\right)\frac{\partial f_j}{\partial E} \\ &= \sum_j (a + b\epsilon_\lambda^{(j)})\frac{\partial f_j}{\partial E} \\ &= a\frac{\partial}{\partial E}\left(\sum_j f_j\right) + b\frac{\partial}{\partial E}\left(\sum_j f_j \epsilon_j^{(j)}\right) \\ &= a\frac{\partial N}{\partial E} + b\frac{\partial E}{\partial E} = b \end{aligned} \tag{11}$$

$$
\begin{aligned}
-\frac{\mu}{T} = \frac{\partial S}{\partial N} &= \sum_j \frac{\partial S}{\partial f_j}\frac{\partial f_j}{\partial N} \\
&= a\frac{\partial N}{\partial N} + b\frac{\partial E}{\partial N} = a
\end{aligned} \tag{12}
$$

したがって (10) に代入すると

$$
f_j = \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon_\lambda - \mu}{k_B T}\right) - 1} \tag{13}
$$