61908697 佐々木良輔

(1)

(a)

粒子の見分けがつかない時, 準位 λ は M_λ の状態を持つとしたので, 粒子の見分けがつかない場合の準位 λ の状態数 W_λ は以下のとおりである.

$$W_\lambda = \frac{M_\lambda^{N_\lambda}}{N_\lambda!} \tag{1}$$

(b)

(a) から全状態数 W は

$$W = \prod_\lambda \frac{M_\lambda^{N_\lambda}}{N_\lambda!} \tag{2}$$

なので Boltzmann の公式からエントロピー S は

$$\begin{aligned} S &= k_B \log W \\ &= k_B \sum_\lambda (\log M_\lambda^{N_\lambda} - \log N_\lambda!) \end{aligned} \tag{3}$$

ここで Stirling の公式を用いると

$$\begin{aligned} S &= k_B \sum_\lambda (N_\lambda \log M_\lambda - N_\lambda \log N_\lambda + N\lambda) \\ &= -k_B \sum_\lambda \left(N_\lambda \log \frac{N_\lambda}{M_\lambda} - N_\lambda \right) \end{aligned} \tag{4}$$

また準位 λ には M_λ の状態があるので $\sum_\lambda M_\lambda = \sum_j$ であるので

$$-k_B \sum_\lambda \left(N_\lambda \log \frac{N_\lambda}{M_\lambda} - N_\lambda \right) = -k_B \sum_j (f_j \log f_j - f_j) \tag{5}$$

(c)

全粒子数と全エネルギー一定の条件

$$\sum_\lambda N_\lambda = \sum_j f_j = N \tag{6}$$

$$\sum_\lambda N_\lambda \epsilon_\lambda = \sum_j f_j \epsilon_\lambda^{(j)} = E \tag{7}$$

よりラグランジュの未定乗数法を用いると

$$\tilde{S} = -k_B \sum_j (f_j \log f_j - f_j) - a\left(\sum_j f_j - N\right) - b\left(\sum_j f_j \epsilon_\lambda^{(j)} - E\right) \tag{8}$$

となる. ただし $\epsilon_\lambda^{(j)}$ は粒子 j のエネルギーである. ここで f_j で偏微分すると

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{S}}{\partial f_j} &= -k_B \log f_j - a - b\epsilon_\lambda^{(j)} = 0 \\ f_j &= \exp\left(-\frac{a + b\epsilon_\lambda^{(j)}}{k_B}\right) \end{aligned} \tag{9}$$

となる. ここで (6) 式, (7) 式から a, b は

$$\sum_j \exp\left(-\frac{a + b\epsilon_\lambda^{(j)}}{k_B}\right) = N \tag{10}$$

$$\sum_j \epsilon_\lambda^{(j)} \exp\left(-\frac{a + b\epsilon_\lambda^{(j)}}{k_B}\right) = E \tag{11}$$

を満たすように定まる.

(d)

(9) からエントロピーは

$$\begin{aligned} S &= -k_B \sum_j (f_j \log f_j - f_j) \\ &= k_B \sum_j f_j \left(\frac{a}{k_B} + \frac{b}{k_B}\epsilon_\lambda^{(j)} + 1\right) \\ &= N(a + k_B) + Eb \end{aligned} \tag{12}$$

ここで熱力学関係式から

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = b \tag{13}$$

また

$$\mu = -T\frac{\partial S}{\partial N} = -T(a + k_B) \tag{14}$$

ここで μ の基準が自由に定められることから $\mu + k_B T$ に基準を取り直すと

$$a = -\frac{\mu}{T} \tag{15}$$

以上から (9) 式は

$$f_j = \exp\left(-\frac{\epsilon_\lambda - \mu}{k_B T}\right) \tag{16}$$

(2)

M_λ 個の準位のうち N_λ 個に粒子が入るとすると, その状態数は

$$W_\lambda = {}_{M_\lambda}\mathrm{C}_{N_\lambda} = \frac{M_\lambda!}{N_\lambda!(M_\lambda - N_\lambda)!} \tag{17}$$

したがってエントロピー S は Stirling の公式を用いて

$$\begin{aligned} S &= k_B \log \prod_\lambda W_\lambda \\ &= k_B \sum_\lambda (M_\lambda(\log M_\lambda - 1) - N_\lambda(\log N_\lambda - 1) \\ &\quad - (M_\lambda - N_\lambda)(\log(M_\lambda - N_\lambda) - 1) \\ &= -k_B \sum_\lambda M_\lambda \left(\frac{N_\lambda}{M_\lambda} \log \frac{N_\lambda}{M_\lambda} + (1 - \frac{N_\lambda}{M_\lambda}) \log(1 - \frac{N_\lambda}{M_\lambda}) \right) \\ &= -k_B \sum_j \left(f_j \log f_j + (1 - f_j) \log(1 - f_j) \right) \end{aligned} \tag{18}$$

ここで熱平衡状態においてエントロピーは最大化するので, ラグランジュの未定乗数法をもちいると

$$\tilde{S} = S - a \left(\sum_j f_j - N \right) - b \left(\sum_j f_j \epsilon_\lambda^{(j)} - E \right) \tag{19}$$

ここで両辺を f_j で偏微分すると

$$\begin{aligned} \tilde{S} = k_B \left(-\log f_j + \log(1 - f_j) \right) - a - b\epsilon_\lambda^{(j)} &= 0 \\ \log \left(\frac{1 - f_j}{f_j} \right) &= \frac{a + b\epsilon_\lambda^{(j)}}{k_B} \\ f_j &= \frac{1}{\exp\left(\frac{a + b\epsilon_\lambda^{(j)}}{k_B} \right) + 1} \end{aligned} \tag{20}$$

となる. ここで熱力学関係式から

$$
\begin{aligned}
\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} &= \sum_j \frac{\partial S}{\partial f_j}\frac{\partial f_j}{\partial E} \\
&= \sum_j -k_B(\log f_j - \log(1-f_j))\frac{\partial f_j}{\partial E} \\
&= \sum_j k_B \log\left(\frac{1-f_j}{f_j}\right)\frac{\partial f_j}{\partial E} \\
&= \sum_j (a + b\epsilon_\lambda^{(j)})\frac{\partial f_j}{\partial E} \\
&= a\frac{\partial}{\partial E}\left(\sum_j f_j\right) + b\frac{\partial}{\partial E}\left(\sum_j f_j \epsilon_j^{(j)}\right) \\
&= a\frac{\partial N}{\partial E} + b\frac{\partial E}{\partial E} = b
\end{aligned}
\tag{21}
$$

$$
\begin{aligned}
-\frac{\mu}{T} = \frac{\partial S}{\partial N} &= \sum_j \frac{\partial S}{\partial f_j}\frac{\partial f_j}{\partial N} \\
&= a\frac{\partial N}{\partial N} + b\frac{\partial E}{\partial N} = a
\end{aligned}
\tag{22}
$$

したがって (10) に代入すると

$$
f_j = \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon_\lambda - \mu}{k_B T}\right) + 1}
\tag{23}
$$

(3)

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

$$W_\lambda = {}_{M_\lambda+N_\lambda-1}\mathrm{C}_{N_\lambda} = \frac{(M_\lambda+N_\lambda-1)!}{N_\lambda!(M_\lambda-1)!} \tag{24}$$

したがってエントロピー S は Stirling の公式を用いて

$$\begin{aligned} S &= k_B \log \prod_\lambda W_\lambda \\ &= k_B \sum_\lambda ((M_\lambda+N_\lambda-1)\log(M_\lambda+N_\lambda-1) \\ &\quad - N_\lambda \log N_\lambda - (M_\lambda-1)\log(M_\lambda-1)) \end{aligned} \tag{25}$$

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

$$\begin{aligned} S &= k_B \sum_\lambda ((M_\lambda+N_\lambda)\log(M_\lambda+N_\lambda) - N_\lambda \log N_\lambda - M_\lambda \log M_\lambda) \\ &= -k_B \sum_\lambda M_\lambda \left(\frac{N_\lambda}{M_\lambda} \log \frac{N_\lambda}{M_\lambda} - \left(1+\frac{N_\lambda}{M_\lambda}\right) \log \left(1+\frac{N_\lambda}{M_\lambda}\right)\right) \end{aligned} \tag{26}$$

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

$$S = -k_B \sum_j \left(f_j \log f_j - (1+f_j)\log(1+f_j)\right) \tag{27}$$

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

$$N = \sum_\lambda N_\lambda = \sum_j f_j \tag{28}$$

$$E = \sum_\lambda N_\lambda \epsilon_\lambda = \sum_j f_j \epsilon_\lambda^{(j)} \tag{29}$$

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

$$\tilde{S} = S - a\left(\sum_j f_j - N\right) - b\left(\sum_j f_j \epsilon_\lambda^{(j)} - E\right) \tag{30}$$

ここで両辺を f_j で偏微分すると

$$\begin{aligned} \tilde{S} = k_B \left(-\log f_j + \log(1+f_j)\right) - a - b\epsilon_\lambda^{(j)} &= 0 \\ \log\left(\frac{1+f_j}{f_j}\right) &= \frac{a+b\epsilon_\lambda^{(j)}}{k_B} \\ f_j &= \frac{1}{\exp\left(\frac{a+b\epsilon_\lambda^{(j)}}{k_B}\right)-1} \end{aligned} \tag{31}$$

となる. ここで熱力学関係式から

$$
\begin{aligned}
\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} &= \sum_j \frac{\partial S}{\partial f_j} \frac{\partial f_j}{\partial E} \\
&= \sum_j -k_B(\log f_j - \log(1+f_j)) \frac{\partial f_j}{\partial E} \\
&= \sum_j k_B \log\left(\frac{1+f_j}{f_j}\right) \frac{\partial f_j}{\partial E} \\
&= \sum_j (a + b\epsilon_\lambda^{(j)}) \frac{\partial f_j}{\partial E} \\
&= a\frac{\partial}{\partial E}\left(\sum_j f_j\right) + b\frac{\partial}{\partial E}\left(\sum_j f_j \epsilon_j^{(j)}\right) \\
&= a\frac{\partial N}{\partial E} + b\frac{\partial E}{\partial E} = b
\end{aligned}
\tag{32}
$$

$$
\begin{aligned}
-\frac{\mu}{T} = \frac{\partial S}{\partial N} &= \sum_j \frac{\partial S}{\partial f_j} \frac{\partial f_j}{\partial N} \\
&= a\frac{\partial N}{\partial N} + b\frac{\partial E}{\partial N} = a
\end{aligned}
\tag{33}
$$

したがって (10) に代入すると

$$
f_j = \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon_\lambda - \mu}{k_B T}\right) - 1} \tag{34}
$$