練習問題 17

17-1 平均値を m として，スピン変数 S_i を平均値とそれからのずれとして，$S_i = m + (S_i - m)$ と表すことにする．ここで，ずれを $\delta S_i \equiv m - S_i$ とおいて，エネルギー関数を書く直すことにする．

$$
\begin{aligned}
E &= -J\sum_{\langle ij\rangle} S_iS_j = -J\sum_{\langle ij\rangle}(m-\delta S_i)(m-\delta S_j) = -J\sum_{\langle ij\rangle}\Big(m^2 - m(\delta S_i + \delta S_j) + \delta S_i\delta S_j)\Big) \\
&\quad\downarrow\ \text{ここで最後の項はずれの二乗なので，小さいとして無視する．} \\
&\quad\downarrow\ \text{また,} \sum_{\langle ij\rangle} 1 = \frac{Nz}{2}\text{であるから,} \\
&\simeq -\frac{NJzm^2}{2} + Jmz\sum_i \delta S_i = \underline{\frac{NJzm^2}{2} - Jmz\sum S_i}
\end{aligned} \tag{17.1}
$$

より，与式が示された．

17-2 分配関数は,

$$
Z_{\mathrm{MFA}} = \sum_{S_i} \exp\left(-\beta E_{\mathrm{MFA}}\right) = \exp\left(-\frac{N\beta Jzm^2}{2}\right)\left(2\cosh\beta Jmz\right)^N \tag{17.2}
$$

であり[14]，自由エネルギーは,

$$
-\beta F(m) = \log Z_{\mathrm{MFA}} = -\frac{N\beta Jzm^2}{2} + N\log(2\cosh\beta Jzm) \tag{17.3}
$$

である．

17-3 m の満たすべき条件は，最初に設定した平均値がこの平均場エネルギーによって得られる平均値と同じであるとすることである[15]．その条件は,

$$
m = \langle S_i\rangle_{\mathrm{MFA}} = \frac{\sum_{S_i} S_i e^{-\beta E_{\mathrm{MFA}}}}{\sum_{S_i} e^{-\beta E_{\mathrm{MFA}}}} = \frac{e^{\beta Jmz} - e^{-\beta Jmz}}{e^{\beta Jmz} + e^{-\beta Jmz}} = \tanh(\beta Jzm) \tag{17.4}
$$

である．一方で，前問で求めた自由エネルギーが極値を持つ条件は,

$$
0 = \frac{\partial}{\partial m}F(m) = NJzm - \frac{N}{\beta}Jz\beta\tanh(\beta Jzm) = NJz\left(m - \tanh(\beta Jzm)\right) \tag{17.5}
$$

となり，式 (17.4) と同じである．

17-4 まず，温度によらず $m = 0$ はいつでも解になっていることがわかる．増減表を調べたり，グラフを描けば明かである．

[14] ここで “MFA” は，Mean-Field Approximation の略.

[15] この m の決定方程式は，Self-consistent Equation と呼ばれている．日本語では自己無撞着方程式である．日本語は難しい.

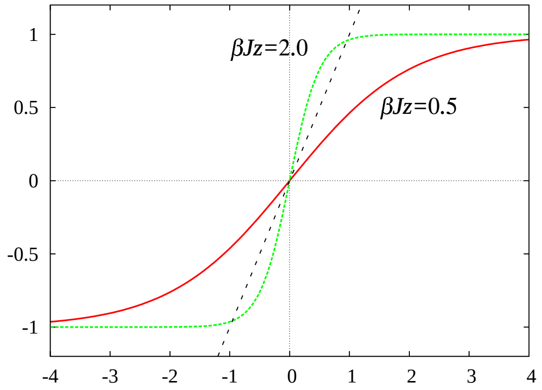


図 6: m の決定方程式の両辺をグラフに描いてみる．点線は左辺 $y = x$ を表し，二本の曲線は右辺 $\tanh \beta Jzm$ を表していて，それぞれ $\beta Jz = 2.0$ と 0.5 である．$\beta Jz = 1$ を境界に，$m = 0$ の解だけの場合 $(\beta Jz > 1)$ と $m \neq 0$ の解が現れる場合 $(\beta Jz < 1)$ に区別できる．

転移温度は，$\tanh(\beta Jzm)$ の $m = 0$ での傾きが 1 になるときなので，$\beta Jz = 1$ より，

$$k_B T_c = Jz \tag{17.6}$$

が求まる．

17-5 低温 $(\beta J \gg 1)$ では，$\tanh(\beta Jzm) = \dfrac{1 - \exp(-2\beta Jzm)}{1 + \exp(-2\beta Jzm} \simeq 1 - 2\exp(-2\beta Jzm)$ なので，

$$\begin{aligned} m &= \tanh \beta Jzm \simeq 1 - 2e^{-2\beta Jzm} \simeq 1 - 2\exp(-2\beta Jz(1 - 2e^{-2\beta Jz})) \\ &\simeq 1 - 2\exp(-2\beta Jz) \end{aligned} \tag{17.7}$$

となる．

17-6 一方で，転移温度近傍では，$m \ll 1$ であり，$\tanh(\beta Jzm) = Jzm - \dfrac{1}{3}(Jzm)^3$ なので，

$$\begin{aligned} m &\simeq \beta Jzm - \frac{1}{3}(\beta Jzm)^3 = \frac{Tc}{T}m - \frac{1}{3}\left(\frac{Tc}{T}\right)^3 m^3 \\ m &\simeq \sqrt{3}\left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}\left(\frac{T_c}{T} - 1\right)^{1/2} = \sqrt{3}\left(\frac{T}{T_c}\right)\left(\frac{Tc - T}{T_c}\right)^{1/2} \end{aligned} \tag{17.8}$$

となる．

17-7

磁化率を求めるには，磁場中での計算を行う必要がある．エネルギー関数に磁場のエネルギー $-H\sum_i S_i$ を加えると，17.1 の Jmz を $Jmz + H$ に変更すればよいことがわかる．このことから，m の決定方程式 (17.4) は磁場中では，

$$m = \tanh(\beta(Jzm + H)) \tag{17.9}$$

と変更される．さて，磁化率 χ は $\chi = \lim_{H\to 0} \frac{\partial m}{\partial H}$ で定義される．

$$\chi = \lim_{H\to 0} \frac{\partial m}{\partial H} = \lim_{H\to 0} \frac{\partial}{\partial H} \tanh(\beta(Jzm + H))$$

$$
\begin{aligned}
&= \lim_{H\to 0}\left[\beta\left(Jz\frac{\partial m}{\partial H}+1\right)\frac{1}{\cosh^2\left(\beta(Jzm+H)\right)}\right]=\frac{\beta\left(Jz\chi+1\right)}{\cosh^2\left(\beta(Jzm+H)\right)}\\
&\downarrow \quad \left(\frac{1}{\cosh^2\beta Jzm}=1-\tanh^2\beta Jzm=1-m^2\right)\\
&= \beta\left(Jz\chi+1\right)\left(1-m^2\right)
\end{aligned}
$$

これを解いて，

$$
\chi=\frac{\beta(1-m^2)}{1-\frac{T_c}{T}(1-m^2)} \tag{17.10}
$$

となり，スピンの平均値を用いて表すことができた．m はこれまでに求めてあるので，これらをまとめると以下のようになる．

<u>$T\le T_c$</u> $m=0$ であり，

$$
\chi=\frac{1}{k_BT}\frac{1}{1-\frac{T_c}{T}}
$$

となる．これは転移温度に向かって温度を下げて来ると，発散することを意味している．二準位系のキュリー則とは異なるこの振舞いは，キュリー＝ワイス則と呼ばれている．

<u>$T\sim T_c$</u> $m^2=3\left(\frac{T_c}{T}\right)^2\left(\frac{Tc-T}{Tc}\right)\simeq 3\left(\frac{Tc-T}{Tc}\right)$ より，

$$
\chi=\frac{\beta(1-m^2)}{1-\frac{T_c}{T}(1-m^2)}\simeq\frac{1}{2k_B(T_c-T)}
$$

となる．上と同様に温度が T_c に近付くにつれ発散する．係数が 2 倍だけ異なる．

<u>$T\sim 0$</u> $m=1-2e^{-2\beta Jz}$ から，$1-m^2\simeq 4e^{-2\beta Jz}$ であり，

$$
\chi\simeq\frac{4e^{-2\frac{T_c}{T}}}{k_BT}
$$

となり，絶対零度ではゼロになる．

<u>**17-8**</u> エネルギーは，

$$
\begin{aligned}
\langle E\rangle &= -\frac{\partial}{\partial\beta}\log Z_{\mathrm{MFA}}=\frac{NJzm^2}{2}-NJzm\tanh\beta Jzm\\
&= NJzm(\frac{m}{2}-\tanh\beta Jzm)=-\frac{NJz}{2}m^2
\end{aligned} \tag{17.11}
$$

であり，m の値を代入すればよい．また，比熱も，

$$
C = \frac{\partial}{\partial T}\langle E\rangle=-NJz\frac{\partial\beta}{\partial T}m\frac{\partial m}{\partial\beta}=NTc\frac{m}{k_BT^2}\frac{\partial m}{\partial\beta}
$$

$\downarrow$ 最後の微分は，m の決定方程式を再び使って，

$$
\begin{aligned}
&\downarrow \quad \frac{\partial m}{\partial \beta} = \frac{\partial(\tanh \beta Jzm)}{\partial \beta} = (Jzm + \beta z)\frac{\partial m}{\partial \beta}\frac{1}{\cosh \beta Jzm} = (Jzm + \beta z)\frac{\partial m}{\partial \beta}(1-m^2) \\
&\downarrow \quad \text{これを解いて,} \frac{\partial m}{\partial \beta} = \frac{Tcm(1-m^2)}{1 - \frac{T_c}{T}(1-m^2)} \\
&= \quad N\frac{m^2 T_c^2}{k_B T^2}\frac{1-m^2}{1-\frac{T_c}{T}(1-m^2)} \qquad (17.12)
\end{aligned}
$$

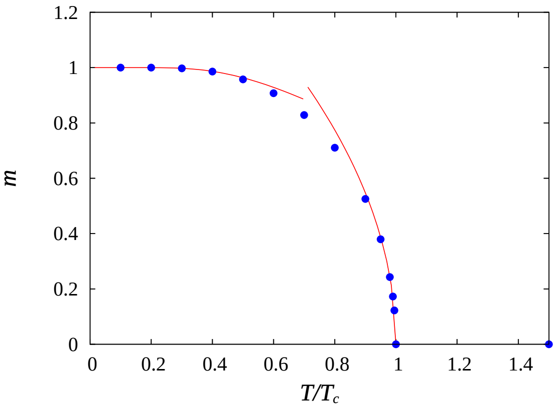
であり，m を代入すればよい．
17-9 エントロピーは，

$$
\begin{aligned}
S &= \frac{E-F}{T} = \frac{1}{T}\left[-\frac{NJzm^2}{2} - \left\{-\frac{NJzm^2}{2} + \frac{N}{\beta}\log(2\cosh \beta Jzm)\right\}\right] \\
&= N(\log 2 + \log(\cosh \beta Jzm)) \qquad (17.13)
\end{aligned}
$$

である．高温では $m=0$ なので，$S = N\log 2$ である．

おまけ 上で求めた平均磁化の温度依存性の結果をグラフに描いてみた．

図 7: 点は m の決定方程式を数値的に解いた結果．二本の線はそれぞれ，低温極限の振舞い (17.7) と転移温度近傍での振舞い (17.8) の式を表している．



また，磁場がある場合の M の決定方程式 (17.9) を反復方程式として解いてみる．

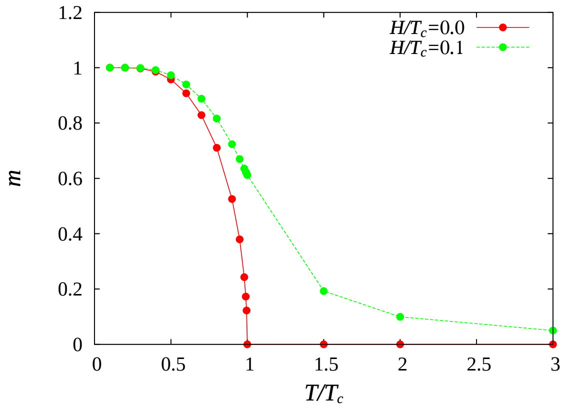
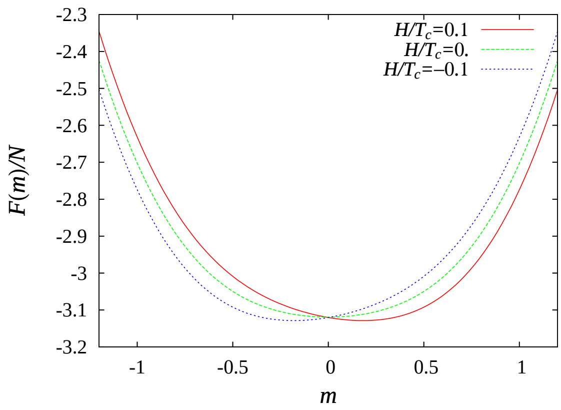


図 8: $H=0.$ と $H=0.1$ の平均磁化の温度依存性．磁場があることで，相転移が消えていることがわかる．



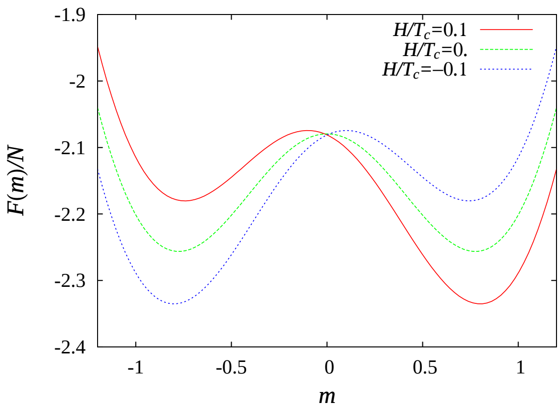


図 9: **(左)**$T > T_c$ のときの "自由エネルギー" の m 依存性．磁場の値は $H/T_c = 0.1, 0, -0.1$ の 3 つの場合が示されている．自由エネルギーの最小は一つしか無く，最小の m の値は H の減少にともない，正から負に連続的に移動している．**(右)**$T < T_c$ のときの "自由エネルギー" の極小値は 2 つあり，その m の値は H の減少にともない，正から負に移動しており，$H = 0$ のときに不連続になっている．

練習問題 18

18-1 これは 17 ー 7 で示した．
18-2 磁場があるときの "自由エネルギー" $F(m)$ は，

$$F(m) = N\frac{Jzm^2}{2} - \frac{N}{\beta}\log\left(2\cosh\beta(Jzm + H)\right)$$

である．一階の微係数は，

$$\frac{\partial}{\partial m}F(m) = NJz(m - \tanh\beta(Jzm + H))$$

であり，これがゼロになる条件が m の決定方程式になっている．また，二階の微係数は，

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2}{\partial m^2}F(m) &= NJz\left(1 - \frac{\beta Jz}{\cosh^2\beta(Jzm + H)}\right)\\ &= NJz\left[(1 - \beta Jz) + \beta Jz\tanh^2\beta(Jzm + H)\right]\end{aligned} \tag{18.1}$$

となる．この式から，$1 - \beta Jz \geq 0$ のとき，すなわち，ゼロ磁場での転移温度を $T_c = Jz$ とすると，$T \geq Tc$ のときは，$\frac{\partial^2}{\partial m^2}F(m) \geq 0$ であり，ひとつだけ極小値をもつことがわかる．磁場を正から負に変えたときも，唯一の最小値が H とともに変化するだけである．

一方で，$T < T_c$ の場合には，2 つの極小があり，H と同じ方向の m の値が自由エネルギーの最小になる．そこで，H の符号を正から負に変えると，その m の値は $H = 0$ のところで不連続になる．概略図は，図 9 に示した．

18-3 M の決定方程式を反復方程式として解いた結果は，練習問題 **17** の図 8 に示した．

練習問題 16

この問題は，理想気体が単原子分子ではなくて，二原子分子であることを考慮した理想気体を統計力学的に調べる問題である．

まず，理想気体はお互いに相互作用をしないので，N 粒子系の分配関数 Z_N は 1 粒子系の分配関数 Z_1 とは，$Z_N = Z_1^N$ の関係があることがわかる．ここでは Z_1 を求めることを考える．二原子分子一個のエネルギーは，重心の運動エネルギーとその回りの回転の得エネルギーの和

$$E_{\rm tot} = E_{\rm trans} + E_{\rm rot} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + \frac{1}{2I}\left(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2\theta}p_\phi^2\right)$$

で表される[16]．ここで重心運動の変数 (x, y, z, p_x, p_y, p_z) と回転運動の変数 $(\theta, \phi, p_\theta, p_\phi)$ が分離していることから，その全分配関数 Z_1 は

$$\begin{aligned} Z_1(T) &= \frac{1}{h^3}\int dxdydzdp_xdp_ydp_z \exp\left(-\beta E_{\rm trans}\right)\frac{1}{h^2}\int d\theta d\phi dp_\theta dp_\phi \exp\left(-\beta E_{\rm rot}\right) \\ &= Z_{\rm trans}\cdot Z_{\rm rot} \end{aligned} \tag{16.1}$$

のように表すことが出来る[17]．また，重心運動の分配関数は理想気体のときと同じなので，体積を V として，

$$Z_{\rm trans} = V\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \tag{16.2}$$

である．回転運動の分配関数は，

$$\begin{aligned} Z_{\rm rot} &= \frac{1}{h^2}\int d\theta d\phi dp_\theta dp_\phi \exp\left(-\frac{\beta}{2I}\left(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2\theta}p_\phi^2\right)\right) \\ &= \frac{2\pi}{h^2}\sqrt{\frac{2\pi I}{\beta}}\int_0^\pi d\theta\sqrt{\frac{2\pi I}{\beta}\sin^2\theta} = \frac{4\pi^2 I}{\beta h^2}2 = \frac{8\pi^2 I k_B T}{h^2} \end{aligned} \tag{16.3}$$

である．まとめると，

$$Z_N = Z_1^N = \left(V\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2}\frac{8\pi^2 I k_B T}{h^2}\right)^N \tag{16.4}$$

となる．

自由エネルギーは，

$$-\beta F = \log Z_N = N\log\left(V\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2}\frac{8\pi^2 I k_B T}{h^2}\right)$$

[16] これを示すには解析力学の知識が必要である．ここではその詳細には立ち入らないで，このエネルギー関数からわかることを議論することにする．

[17] ここで回転運動に関しても，重心運動と同様に位相空間のメッシュを (回転座標 X 回転運動量)$= h$ で与えた．

である．エネルギーは,

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z_N = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \left[-\frac{3}{2} \log \beta - \log \beta \right] = \frac{5}{2} k_B T \tag{16.5}$$

であり，比熱は,

$$C = \frac{5}{2} k_B \tag{16.6}$$

である．比熱は理想気体から $k_B T$ だけ増えているが，これは回転運動から来ていることに他ならないことは，計算の過程からわかる．また，等分配則の観点からは，回転に 2 つの自由度があるので，それぞれに $k_B T/2$ のエネルギーが割り当てられていることになる．もしも，回転運動が剛体のようでなくて，軸方向に伸縮できるのであればさらに $k_B T/2$ 加わることになる．

練習問題 19

19-1 注目する系と熱浴 (粒子浴) からなる孤立系を考える．この系の全エネルギーは E_T，粒子数は N_T とする．等重率の原理を仮定すると，注目する系がエネルギー E_j，粒子数 N_j であるミクロな状態 j が実現する確率 P_j は,

$$P_j \propto W_{II}(E_T - E_j, N_T - N_j)$$

である．ここで，$W_{II}(E, N)$ は熱浴がエネルギー E，粒子数 N を持つ場合の数である．今，注目する系のエネルギー及び粒子数は多くないとする，つまり，$E_T \gg E_j, N_T \gg N_j$ とする．このとき，ある定数を C として，確率 P_j は,

$$\begin{aligned} P_j &= \log W_{II}(E_T - E_j, N_T - N_j) + C \\ &\simeq \frac{\partial}{\partial E_{II}} \log W_{II}(E_T - E_j, N_T - N_j) \bigg|_{E_{II}=E_T} (E_{II} - E_T) \\ &\quad + \frac{\partial}{\partial N_{II}} \log W_{II}(E_T - E_j, N_T - N_j) \bigg|_{N_{II}=N_T} (N_{II} - N_T) + C' \\ &\downarrow \quad \text{エントロピー，化学ポテンシャルの定義と，平衡の条件より} \\ &= -\frac{1}{k_B T} E_j + \frac{\mu}{k_B T} N_j = -\beta \left(E_j - \mu N_j \right) \end{aligned} \tag{19.1}$$

となる．ここで，β は $1/k_B T$ である．規格化因子も含めて表すと,

$$P_j = \frac{1}{\Xi} \exp\left(-\beta(E_j - \mu N_j) \right), \quad \Xi = \sum_j e^{(-\beta(E_j - \mu N_j))} \tag{19.2}$$

である．

19-2

まず，圧力 P とグランドポテンシャルの関係を調べておく．圧力の統計力学的な定義から，

$$
\begin{aligned}
P &= -\left\langle \frac{\partial E}{\partial V} \right\rangle = -\sum_i \frac{\partial E_i}{\partial V} \frac{e^{-\beta(E_i-\mu N_i)}}{\Xi} = \frac{1}{\Xi}\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\sum_i e^{-\beta(E_i-\mu N_i)} = k_B T \frac{\frac{\partial \Xi}{\partial V}}{\Xi} \\
&= k_B T \frac{\partial}{\partial V}\log\Xi = -\frac{\partial}{\partial V}A
\end{aligned}
\tag{19.3}
$$

であることがわかる．問題文より，グランドポテンシャル A は示量的であることから，示量性の条件式の両辺を α で微分すると，

$$
\begin{aligned}
A(T,\alpha V,\mu) = \alpha A(T,V,\mu) \quad \rightarrow \quad & \frac{\partial}{\partial \alpha}A(T,\alpha V,\mu) = A(T,V,\mu) \\
& V\frac{\partial}{\partial \alpha V}A(T,\alpha V,\mu) = A(T,V,\mu)
\end{aligned}
\tag{19.4}
$$

となる．$\alpha = 1$ とすれば，$\frac{\partial}{\partial V}A(T,V,\mu) = A(T,V,\mu)/V$ となり，(19.3) より，

$$PV = -A$$

が示される．

19-3

粒子数の平均値は，

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\Xi}\sum_i N_i Z(N) e^{\beta\mu N_i} = \frac{1}{\Xi}\sum \frac{\partial}{\partial \beta\mu} Z(N)^{\beta\mu N_i} = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial \mu}\log\Xi \tag{19.5}$$

であり，同様に粒子数の二乗平均値は，

$$\langle N^2 \rangle = \frac{1}{\Xi}\sum_i N_i^2 Z(N) e^{\beta\mu N_i} == \frac{1}{\beta^2}\frac{\partial^2}{\partial \mu^2}\log\Xi \tag{19.6}$$

である．ここで粒子数の二乗ゆらぎを密度 $\rho = \langle N \rangle$ 求めてみる．

$$
\begin{aligned}
\left\langle (N-\langle N \rangle)^2 \right\rangle &= \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \frac{1}{\beta^2}\frac{\partial^2}{\partial \mu^2}\log\Xi - \left(\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial \mu}\log\Xi\right)^2 \\
&= \frac{1}{\beta^2}\left[\frac{\Xi'^2}{\Xi^2} - \frac{\Xi''}{\Xi}\right] = \frac{1}{\beta^2}\left[\frac{\Xi'^2 - \Xi\Xi''}{\Xi^2}\right] = \frac{1}{\beta^2}\left[\frac{\Xi'}{\Xi}\right]' \\
&= \frac{1}{\beta^2}\frac{\partial}{\partial \mu}\left(\frac{1}{\Xi}\frac{\partial \Xi}{\partial \mu}\right) = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial \mu}\langle N \rangle = k_B T \frac{\partial}{\partial \mu}\frac{\langle N \rangle}{V} V \frac{\langle N \rangle}{\langle N \rangle} \\
&= \frac{k_B T \langle N \rangle}{\rho}\frac{\partial}{\partial \mu}\rho
\end{aligned}
\tag{19.7}
$$

19-4

平均密度 ρ は粒子数 N に比例して大きくなる量ではないことから，式 (19.7) は粒子数の揺らぎが $\sqrt{N}$ に比例していることがわかる．これは平均値と比較すると，

$$\frac{\langle (N-\langle N\rangle)^2\rangle}{\langle N\rangle} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}$$

であり，マクロな系では微小な量であると言える．ここから，粒子数の平均値からのずれは，マクロな系ではほぼ実現しないことがわかる．

練習問題 20

ここでは理想気体の問題をグランドカノニカル分布の考え方で扱ってみる．

20-1 一粒子系の分配関数 Z_1 は，

$$Z_1 = \frac{1}{h^3}\int d^3x \int d^3p \exp\left(-\beta\frac{\boldsymbol{p}^2}{2m}\right) = \frac{V}{h^3}(2\pi k_B T m)^{3/2}$$

である．二粒子系の分配関数 Z_2 は，粒子の不可分性を考慮して，

$$Z_2 = \frac{1}{2!}Z_1^2$$

である．これから，第分配関数は，

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} Z_N e^{\beta\mu N} = \sum_N \left[\frac{V(2\pi k_B T m)^{3/2}}{h^3}e^{\beta\mu}\right]^N \frac{1}{N!} = \exp\left[\frac{V(2\pi k_B T m)^{3/2}}{h^3}e^{\beta\mu}\right] \quad (20.1)$$

となる

20-2 グランドポテンシャルは，

$$A = -k_B T\log\Xi = -k_B T\left[\frac{V(2\pi k_B T m)^{3/2}}{h^3}e^{\beta\mu}\right] \quad (20.2)$$

となる．

20-3 粒子数の平均値は，

$$\langle N\rangle = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\mu}\log\Xi = \frac{1}{\beta}\beta\left[\frac{V(2\pi k_B T m)^{3/2}}{h^3}e^{\beta\mu}\right] = \left[\frac{V(2\pi k_B T m)^{3/2}}{h^3}e^{\beta\mu}\right] \quad (20.3)$$

となる．この式はまた，グランドポテンシャルを用いて，

$$\langle N\rangle = -\frac{A}{k_B T} \quad (20.4)$$

とも表すことができる．

20-3 状態方程式を求めるために，圧力を求めておく．定義より，

$$P = k_B T\frac{\partial}{\partial V}\log\Xi = k_B T\left[\frac{(2\pi k_B T m)^{3/2}}{h^3}e^{\beta\mu}\right] = k_B T\frac{\langle N\rangle}{V} \quad (20.5)$$

となる．これから，$PV = \langle N \rangle k_B T$ が求まる．これは **19-4** の議論をすれば，カノニカル分布による結果と同じである．

また，理想気体のグランドポテンシャル (20.2) が示量的であることから，**19-2** と式 (20.4) より，$PV = -A = \langle N \rangle k_B T$ がすぐに導ける．

<u>20-4</u> エントロピーを求めてみる．

$$\begin{aligned} S &= -\frac{\partial}{\partial T} A = k_B \log \Xi + k_B T \frac{\partial}{\partial T} \log \Xi \\ &\downarrow \left(\frac{\partial}{\partial T} \log \Xi = \frac{3}{2T} \log \Xi + \left(-\frac{\mu}{k_B T^2} \right) \log \Xi \right) \\ &= \frac{5 k_B}{2} \log \Xi - \frac{\mu}{T} \log \Xi = \frac{5}{2} \langle N \rangle k_B + \langle N \rangle k_B \left[\log \frac{V}{\langle N \rangle} \left(\frac{2\pi k_B T m}{h^2} \right)^{3/2} \right] \\ &= \langle N \rangle k_B \left[\frac{V}{\langle N \rangle} \left(\frac{2\pi k_B T m}{h^2} \right)^{3/2} - \frac{5}{2} \right] \end{aligned} \tag{20.6}$$

これは，カノニカル分布による結果と一致している．

$\boxed{\text{練習問題 21}}$

ここでは重力ポテンシャル中の理想気体の問題をグランドカノニカル分布の考え方で扱ってみる．

<u>21-1</u> 高さ z の位置にいる N 粒子系の分配関数は，

$$Z_N = \frac{1}{N!} \left[\frac{V}{h^3} (2\pi k_B T m)^{3/2} \right]^N \exp(-N\beta m g z)$$

である．

<u>21-2</u> 大分配関数は，

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} Z_N e^{\beta \mu N} = \exp \left[\frac{V}{h^3} (2\pi k_B T m)^{3/2} e^{-\beta m g z + \beta \mu} \right] \tag{21.1}$$

であるので，粒子数の平均値と化学ポテンシャルの関係は，

$$\begin{aligned} \langle N \rangle &= \frac{\partial}{\partial \beta \mu} \log \Xi = \frac{V}{h^3} (2\pi k_B T m)^{3/2} e^{-\beta m g z + \beta \mu} \\ \beta \mu &= \beta m g z + \log \left[\frac{\langle N \rangle}{V} \left(\frac{2\pi k_B T m}{h^2} \right)^{-3/2} \right] \end{aligned} \tag{21.2}$$

と求まる[18]．

<u>21-3</u> 粒子数のやりとりがある系の平衡条件は「化学ポテンシャルが一定」である．今の問題では，それぞれの高さでの化学ポテンシャルが丁度つり合っているのである．圧

[18]別解として，化学ポテンシャルとヘルムホルツの自由エネルギーの関係を使っても良い．$\mu = \frac{\partial}{\partial N} F_N$ からも同じ答えが導ける．

力 $P(z)$ は状態方程式 $PV = \langle N \rangle k_B T$ に従うので，式 (21.2) より，

$$\begin{aligned}
\mu &= mgz + k_B T \log\left[\frac{P(z)}{k_B T}\left(\frac{2\pi k_B T m}{h^2}\right)^{-3/2}\right] = mgz + k_B T \log P(z) + \text{z indep. term} \\
&\Longrightarrow mgz + k_B T \log P(z) = \text{定数}
\end{aligned}$$

となり，

$$P(z) \propto \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right) \tag{21.3}$$

が求まる．