$$
\begin{aligned}
&\quad + \frac{\partial}{\partial N_{II}} \log W_{II}(E_T - E_j, N_T - N_j)\bigg|_{N_{II}=N_T} (N_{II} - N_T) + C' \\
&\downarrow \quad \text{エントロピー，化学ポテンシャルの定義と，平衡の条件より} \\
&= \quad -\frac{1}{k_B T} E_j + \frac{\mu}{k_B T} N_j = -\beta\left(E_j - \mu N_j\right) \qquad (5.60)
\end{aligned}
$$

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

$$
P_j = \frac{1}{\Xi}\exp\left(-\beta(E_j - \mu N_j)\right), \quad \Xi = \sum_j e^{(-\beta(E_j - \mu N_j))} \qquad (5.61)
$$

である．

(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，

$$
\begin{aligned}
P &= -\left\langle \frac{\partial E}{\partial V} \right\rangle = -\sum_i \frac{\partial E_i}{\partial V} \frac{e^{-\beta(E_i - \mu N_i)}}{\Xi} = \frac{1}{\Xi}\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\sum_i e^{-\beta(E_i - \mu N_i)} = k_B T \frac{\frac{\partial \Xi}{\partial V}}{\Xi} \\
&= k_B T \frac{\partial}{\partial V} \log \Xi = -\frac{\partial}{\partial V} A \qquad (5.62)
\end{aligned}
$$

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，

$$
\begin{aligned}
A(T, \alpha V, \mu) = \alpha A(T, V, \mu) \quad \rightarrow \quad & \frac{\partial}{\partial \alpha} A(T, \alpha V, \mu) = A(T, V, \mu) \\
& V \frac{\partial}{\partial \alpha V} A(T, \alpha V, \mu) = A(T, V, \mu) \qquad (5.63)
\end{aligned}
$$

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，(5.62) より，

$$
PV = -A
$$

が示される．

(3) 粒子数の平均値は，

$$
\langle N \rangle = \frac{1}{\Xi}\sum_i N_i Z(N) e^{\beta\mu N_i} = \frac{1}{\Xi}\sum \frac{\partial}{\partial \beta\mu} Z(N)^{\beta\mu N_i} = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial \mu} \log \Xi \qquad (5.64)
$$

であり，同様に粒子数の二乗平均値は，

$$
\langle N^2 \rangle = \frac{1}{\Xi}\sum_i N_i^2 Z(N) e^{\beta\mu N_i} = \frac{1}{\Xi}\frac{\partial^2}{\partial \mu^2}\Xi \qquad (5.65)
$$

である．ここで粒子数の二乗ゆらぎを密度 $\rho = \langle N \rangle / V$ の関数として求めてみる．

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

$$
\begin{aligned}
&= \frac{1}{\beta^2}\left[\frac{\Xi''}{\Xi}-\left(\frac{\Xi'}{\Xi}\right)^2\right] = \frac{1}{\beta^2}\left[\frac{\Xi''\Xi-\Xi'2}{\Xi^2}\right] = \frac{1}{\beta^2}\left[\frac{\Xi'}{\Xi}\right]' \\
&= \frac{1}{\beta^2}\frac{\partial}{\partial\mu}\left(\frac{1}{\Xi}\frac{\partial\Xi}{\partial\mu}\right) = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\mu}\langle N\rangle = k_BT\frac{\partial}{\partial\mu}\frac{\langle N\rangle}{V}V\frac{\langle N\rangle}{\langle N\rangle} \\
&= \frac{k_BT\langle N\rangle}{\rho}\frac{\partial}{\partial\mu}\rho \qquad (5.66)
\end{aligned}
$$

(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 (5.66) は粒子数の揺らぎが $\sqrt{\langle N\rangle}$ 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，

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

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．

問題 2-12 理想気体のグランドカノニカル分布の取扱い：

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．
(1) 一粒子系の分配関数 Z_1 は，

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

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，大分配関数は，

$$
\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} Z_N e^{\beta\mu N} = \sum_N \left[\frac{V(2\pi k_BTm)^{3/2}}{h^3}e^{\beta\mu}\right]^N \frac{1}{N!} = \exp\left[\frac{V(2\pi k_BTm)^{3/2}}{h^3}e^{\beta\mu}\right] \qquad (5.67)
$$

となる
(2) グランドポテンシャルは，

$$
A = -k_BT\log\Xi = -k_BT\left[\frac{V(2\pi k_BTm)^{3/2}}{h^3}e^{\beta\mu}\right] \qquad (5.68)
$$

となる．
(3) 粒子数の平均値は，

$$
\langle N\rangle \;=\; \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\mu}\log\Xi = \frac{1}{\beta}\beta\left[\frac{V(2\pi k_BTm)^{3/2}}{h^3}e^{\beta\mu}\right] = \left[\frac{V(2\pi k_BTm)^{3/2}}{h^3}e^{\beta\mu}\right] \qquad (5.69)
$$

となる．この式から化学ポテンシャルと粒子数の関係

$$\mu = k_B T \left[\log \frac{\langle N \rangle}{V} - \frac{3}{2}\left(\frac{2\pi k_B T m}{h^2}\right)\right] = k_B T \log \frac{\langle N \rangle}{V} - \mu_0(T) \tag{5.70}$$

を表しており、粒子密度に依存する第一項と温度だけで決まる第二項に分けられる．この式はまた，グランドポテンシャルを用いて，

$$\langle N \rangle = -\frac{A}{k_B T} \tag{5.71}$$

とも表すことができる．

(4) 状態方程式を求めるために，圧力を求めておく．定義より，

$$P \;=\; k_B T \frac{\partial}{\partial V} \log \Xi = k_B T \left[\frac{(2\pi k_B T m)^{3/2}}{h^3} e^{\beta\mu}\right] = k_B T \frac{\langle N \rangle}{V} \tag{5.72}$$

となる．これから，$PV = \langle N \rangle k_B T$ が求まる．これは前問の (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 (5.68) が示量的であることから，前問 (2) と式 (5.71) より，$PV = -A = \langle N \rangle k_B T$ がすぐに導ける．

(5) エントロピーを求めてみる．

$$\begin{aligned}
S &= -\frac{\partial}{\partial T} A = k_B \log \Xi + k_B T \frac{\partial}{\partial T} \log \Xi \\
&\downarrow \left(\frac{\partial}{\partial T} \log \Xi = \frac{3}{2T} \log \Xi + \left(-\frac{\mu}{k_B T^2}\right) \log \Xi\right) \\
&= \frac{5k_B}{2} \log \Xi - \frac{\mu}{T} \log \Xi = \frac{5}{2} \langle N \rangle k_B + \langle N \rangle k_B \left[\log \frac{V}{\langle N \rangle} \left(\frac{2\pi k_B T m}{h^2}\right)^{3/2}\right] \\
&= \langle N \rangle k_B \left[\log \left(\frac{V}{\langle N \rangle} \left(\frac{2\pi k_B T m}{h^2}\right)^{3/2}\right) + \frac{5}{2}\right]
\end{aligned} \tag{5.73}$$

これは，カノニカル分布による結果と一致している．

問題 2-13 二準位系のグランドカノニカル分布での取扱い： この問題では二準位系をグランドカノニカル分布の考え方で扱う．まず，逆温度 $1/k_{\mathrm{b}} T$ を β として，一粒子の分配関数 Z_1 は，

$$Z_1 = e^{\beta\epsilon} + e^{-\beta\epsilon} = 2\cosh \beta\epsilon$$

である．大分配関数 Ξ は，

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} (2\cosh \beta\epsilon)^N e^{\beta\mu N} = \frac{1}{1 - 2\cosh \beta\epsilon e^{\beta\epsilon}}$$

となる．平均粒子数 $\langle N\rangle$，平均エネルギー $\langle E\rangle$，エントロピー S をそれぞれ求める．

$$\langle N\rangle = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\mu}\log\Xi = \frac{2e^{\beta\mu}\cosh\beta\epsilon}{1-2e^{\beta\mu}\cosh\beta\epsilon},$$

$$\langle E\rangle = \langle N\rangle\mu - \frac{\partial}{\partial\beta}\log\Xi = \langle N\rangle\mu - \frac{2e^{\beta\mu}(\mu\cosh\beta\epsilon+\epsilon\sinh\beta\epsilon)}{1-2e^{\beta\mu}\cosh\beta\epsilon} = -\langle N\rangle\epsilon\tanh\beta\epsilon,$$

$$\begin{aligned} S &= -\frac{\partial}{\partial T}\left(k_{\mathrm{B}}T\log\Xi\right) = -k_{\mathrm{B}}\log\Xi - k_{\mathrm{B}}T\frac{\partial}{\partial T}\log\Xi \\ &= k_{\mathrm{B}}\log\left(1-2e^{\beta\mu}\cosh\beta\epsilon\right) + \frac{1}{T}\left[\frac{\epsilon\sinh\beta\epsilon+2\mu e^{\beta\epsilon\cosh\beta\epsilon}}{1-2e^{\beta\mu}\cosh\beta\epsilon}\right] \end{aligned}$$

問題 2-14 重力中の理想気体のグランドカノニカル分布での取扱い：

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．
(1) 高さ z の位置にいる N 粒子系の分配関数は,

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

である．
(2) 大分配関数は,

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} Z_N e^{\beta\mu N} = \exp\left[\frac{V}{h^3}(2\pi k_B Tm)^{3/2}e^{-\beta mgz+\beta\mu}\right] \tag{5.74}$$

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,

$$\begin{aligned} \langle N\rangle &= \frac{\partial}{\partial\beta\mu}\log\Xi = \frac{V}{h^3}(2\pi k_B Tm)^{3/2}e^{-\beta mgz+\beta\mu} \\ \beta\mu &= \beta mgz + \log\left[\frac{\langle N\rangle}{V}\left(\frac{2\pi k_B Tm}{h^2}\right)^{-3/2}\right] \end{aligned} \tag{5.75}$$

と求まる[26]．
(3) 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．圧力 $P(z)$ は状態方程式 $PV=\langle N\rangle k_B T$ に従うので，式 (5.76) より,

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

[26]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．

となり,

$$P(z) \propto \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right) \tag{5.76}$$

が求まる．

問題 2-15 表面吸着の問題：

吸着する分子は変動するので，グランドカノニカル分布を用いて考える．まず、N_1 個の分子が吸着されている状態の分配関数を求める．全体の吸着のエネルギーは $-N_1\epsilon$ であり，その吸着の仕方は，N 個の吸着点から N_1 個を選ぶ場合の数だけある．結果として，分配関数 Z_{N_1} は,

$$Z_{N_1} = {}_N C_{N_1} \exp(\beta N_1 \epsilon) = \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!} e^{\beta N_1 \epsilon}$$

となる．この系の大分配関数は,

$$\Xi = \sum_{N_1=0}^{N} Z_{N_1} e^{\beta\mu N_1} = \sum \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!} \left(e^{\beta(\mu+\epsilon)}\right)^{N_1} = \left(1 + e^{\beta(\mu+\epsilon)}\right)^N$$

である．吸着分子数の期待値を求めると,

$$\langle N_1 \rangle = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\mu}\log\Xi = N\frac{e^{\beta(\mu+\epsilon)}}{1+e^{\beta(\mu+\epsilon)}} \tag{5.77}$$

である．求めたい被覆比は,

$$\theta = \frac{\langle N_1 \rangle}{N} = \frac{e^{\beta(\mu+\epsilon)}}{1+e^{\beta(\mu+\epsilon)}} \tag{5.78}$$

となる．

もう少し考察を続けてみる．吸着分子が理想気体だとすると，その化学ポテンシャルは圧力 P で表せる．

$$e^{\beta\mu} = \frac{P}{k_B T}\left(\frac{h^2}{2\pi k_B T m}\right)^{3/2}$$

この式を用いると、

$$\theta = \frac{1}{1+e^{-\beta(\mu+\epsilon)}} = \frac{P}{P_0(T)+P} \tag{5.79}$$

となることが分かる．ここで，$P_0(T) = \frac{k_B T}{e^{\beta\epsilon}}\left(\frac{h^2}{2\pi k_B T m}\right)^{-3/2}$ であり、温度のみに依存して圧力には寄らない．結局被覆比の圧力依存性は簡単な式にまとめることが出来る．この式は Langmuir の吸着式と呼ばれている．