問 1. 熱力学の関係式

(a) Gibbs の自由エネルギー $G(T,p,N)=F+pV$ について、示量変数が N のみである（他の 2 つは示強変数）ということに注意して以下を示せ。

i) $G=N\mu$

ii) $SdT-Vdp+Nd\mu=0$ (Gibbs–Duhem の関係式)

iii) $E=ST-pV+\mu N$

(b) $\Omega(T,V,\mu)=F-\mu N$（熱力学的ポテンシャル）について、上と同様に示量変数が V のみであるということに注意して $\Omega=-pV$ を導け。

問 2. 大正準集団（古典理想気体）

質量 m の単原子分子からなる理想気体が体積 V の箱の中に閉じ込められている。

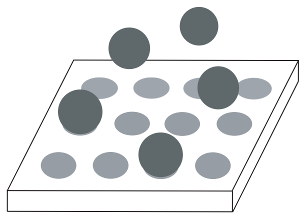
(a) 古典論の立場から、分子が N 個あるときの分配関数 Z_N を求めよ。

(b) 大分配関数 $\Xi=\sum_{N=0}^{\infty}e^{\beta\mu N}Z_N$ を計算せよ。

(c) $\Omega(T,V,\mu)=-k_{\rm B}T\log\Xi$ より、S、E、N を変数 T、V、μ の関数として求めよ。

(d) S、E を T、V、N の関数として表し、これらが正準集団による結果と一致することを示せ。また、状態方程式 $pV=Nk_{\rm B}T$ を導け。

問 3. 結晶表面への分子の吸着



結晶表面への分子の吸着のモデルを考える。結晶表面に M 個の吸着点が並んでおり、それぞれの吸着点は 1 個の分子を吸着することができる。ただし、吸着した分子のエネルギーは、自由な分子より ϵ だけ低いものとする。この結晶が単原子分子からなる理想気体の中に置かれており、全体が温度 T に保たれているとき、

(a) N 個の分子がこの結晶に吸着しているときの分配関数 Z_N を求めよ。

(b) 化学ポテンシャルを μ として、大分配関数 $\Xi=\sum_{N=0}^{M}e^{\beta\mu N}Z_N$ を計算せよ。

(c) 吸着している分子数の平均 $\overline{N}$ を μ を用いて表せ。

(d) 単原子分子からなる理想気体について、圧力 p が

$$p=k_{\rm B}T\Big(\frac{2\pi mk_{\rm B}T}{h^2}\Big)^{3/2}e^{\beta\mu}$$

と書けることを示せ。

(e) 分子が吸着点を覆っている割合、すなわち被覆率 $\theta\equiv\overline{N}/M$ が

$$p_0(T)=k_{\rm B}T\Big(\frac{2\pi mk_{\rm B}T}{h^2}\Big)^{3/2}e^{-\beta\varepsilon}$$

とおくとすると、

$$\theta=\frac{p}{p+p_0(T)}$$

と表せることを示せ (Langmuir の等温吸着式)。

問 4. 理想量子統計の分布関数（大正準集団によるアプローチ）

Z_N を N 粒子系の分配関数（状態和）とすると大分配関数 Ξ は

$$\Xi = \sum_N e^{N\mu/k_\mathrm{B}T} Z_N$$

と書ける。（μ は化学ポテンシャル。）このことを用いて 1 粒子状態 i のエネルギーが ε_i $(i = 1,\ 2, \ldots, M)$ であり、粒子間の相互作用がない系（理想系）について

(a) 同種フェルミ (Fermi) 粒子からなる系で $M = 3$ について、Z_0、Z_1、Z_2、Z_3 をそれぞれ求め、大分配関数 Ξ を計算せよ (Ξ の式は因数分解できて簡単な形に書けることに注意！)。同種ボーズ (Bose) 粒子からなる系では Ξ はどうなるか説明せよ。

(b) 同種フェルミ粒子からなる系、同種ボーズ粒子からなる系、それぞれについて一般の M について大分配関数 Ξ を計算せよ。

(c) 1 粒子状態 i を占める平均粒子数 $\langle n_i \rangle$ が、

$$\langle n_i \rangle = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial \varepsilon_i} \log \Xi$$

で与えられることを示せ。

(d) 上の 2 つの系各々について、$\langle n_i \rangle$ を求めよ。

(e) ボーズ粒子およびフェルミ粒子以外にも、1 つの 1 粒子状態に n_p 個までの粒子が入りうるような仮想的な粒子を考えることができ、そのような粒子の従う統計はパラ統計と呼ばれる。$n_\mathrm{p} = 2$ について 1 粒子状態 i を占める平均粒子数 $\langle n_i \rangle$ を求めよ。

問 5. 相互作用しない同種粒子の多体波動関数

ポテンシャル $V(\boldsymbol{r})$ 中の質量 m の 1 個の粒子のハミルトニアンは座標表示で $\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\boldsymbol{r})$ であり、この粒子の固有関数を $\psi_i(\boldsymbol{r})$、対応する固有エネルギーを ε_i とすると、

$$[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\boldsymbol{r})]\psi_i(\boldsymbol{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\boldsymbol{r}) \tag{1}$$

となる (ただし、$\int \psi_i^*(\boldsymbol{r})\psi_j(\boldsymbol{r})\, d^3\boldsymbol{r} = \delta_{i,j}$ と正規直交化されているとする)。この粒子が N 個ある系を考える。粒子間の相互作用が無視できるとして、系のハミルトニアンが、粒子の座標を $\boldsymbol{r}_l$ $(l = 1,\ 2,\ 3, \ldots, N)$ として

$$\mathcal{H}_N = \sum_{l=1}^{N} [-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_l^2 + V(\boldsymbol{r}_l)] \tag{2}$$

と表せるとする。ただし、$\nabla_l \equiv (\partial/\partial x_l, \partial/\partial y_l, \partial/\partial z_l)$ とする。また、ここではスピン等の粒子の内部自由度については、考えないこととする（実際は、例えば内部自由度としてスピンがあるとすると、座標の入れ替えと言った場合、空間座標 $\boldsymbol{r}$ だけでなくスピン座標 σ も同時に入れ替える)。

(a) 粒子が 2 個の場合 $(N = 2)$ について考える。このとき、2 体の波動関数 $\Phi_1(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) \equiv \psi_i(\boldsymbol{r}_1)\psi_j(\boldsymbol{r}_2)$、$\Phi_2(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) \equiv \psi_i(\boldsymbol{r}_2)\psi_j(\boldsymbol{r}_1)$ およびこの 2 つの任意の線形結合 $c_1\Phi_1(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) + c_2\Phi_2(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)$ は全て式 (2) の固有関数でかつ固有エネルギーが等しく、$\varepsilon_i + \varepsilon_j$ となることを示せ。

(b) (a) から、粒子の 1 つが 1 粒子状態 i を、もう 1 つが $j\ (\neq i)$ を取る 2 粒子状態は一般に

$$\Psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = c_1\Phi_1(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) + c_2\Phi_2(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)$$

で表されると考えられる ($|c_1|^2 + |c_2|^2 = 1$)。

i) 座標の入れ替えに対してこの 2 体波動関数が対称である、すなわち

$$\Psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = \Psi(\boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{r}_1)$$

と仮定した場合、係数 c_1、c_2 はどうなるか？（これは、同種のボーズ粒子の 2 体波動関数に対応している。）

ii) 座標の入れ替えに対して反対称である、すなわち

$$\Psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = -\Psi(\boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{r}_1)$$

と仮定した場合、係数 c_1、c_2 はどうなるか？（これは、同種のフェルミ粒子の 2 体波動関数に対応している。）

iii) (i)、(ii) それぞれの場合について、1 つの状態 i に 2 つ粒子がいるとするとどうなるか?

(c) 粒子が 3 個の場合、3 つの異なる 1 粒子状態 i、j、k をこれら 3 つの粒子が 1 つずつ占めるとすると、1 体波動関数の積で表される 3 体波動関数は $3!\,(=6)$ 通りある。その 1 つは、例えば $\Phi_1(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{r}_2) \equiv \psi_i(\boldsymbol{r}_1)\psi_j(\boldsymbol{r}_2)\psi_k(\boldsymbol{r}_3)$ である。残りの 5 つを書き出せ。これらが、やはり式 (2) の固有関数でかつ固有エネルギーが等しいことを確かめよ。これら 6 つの線形結合で表される波動関数

$$\Psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{r}_3) = \sum_{n=1}^{6} c_n \Phi_n(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{r}_3)$$

に対し、任意の 2 つの座標の入れ替えに対してこの波動関数が (i) 対称な場合（ボーズ粒子）、(ii) 反対称な場合（フェルミ粒子）について c_n を求めよ。

(d) 粒子が 3 個の場合で、２つが 1 粒子状態 i を、１つが j を占めるとき、任意の 2 つの座標の入れ替えに対して対称な場合（ボーズ粒子）の波動関数を求めよ。反対称な場合（フェルミ粒子）はどうなるか？同様に、３つが同一の 1 粒子状態 i を占めるときについても考えよ。

(e) (a)-(d) の議論を一般化すると N 個の同種のフェルミ粒子が 1 粒子状態 $i_1, i_2, \ldots, i_N$ を占めているとすると、その N 体波動関数は座標の入れ替えに対して完全反対称で

$$\begin{aligned}
\Psi_{i_1,i_2,\ldots,i_N}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \ldots, \boldsymbol{r}_N) &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P \psi_{i_1}(\boldsymbol{r}_{P(1)})\psi_{i_2}(\boldsymbol{r}_{P(2)}) \cdots \psi_{i_N}(\boldsymbol{r}_{P(N)}) \\
&= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{i_1}(\boldsymbol{r}_1) & \psi_{i_1}(\boldsymbol{r}_2) & \cdots & \psi_{i_1}(\boldsymbol{r}_N) \\ \psi_{i_2}(\boldsymbol{r}_1) & \psi_{i_2}(\boldsymbol{r}_2) & \cdots & \psi_{i_2}(\boldsymbol{r}_N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_{i_N}(\boldsymbol{r}_1) & \psi_{i_N}(\boldsymbol{r}_2) & \cdots & \psi_{i_N}(\boldsymbol{r}_N) \end{vmatrix}
\end{aligned} \tag{3}$$

ここで、$\sum_P$ は、$(1, 2, \ldots, N)$ の全ての置換（$N!$ 個ある）の和を取ることを意味している。$P(i)$ は置換の左から i 番目の要素、$(-1)^P$ は偶置換なら $+1$ 奇置換なら -1 をとる。同様に、同種のボーズ粒子が 1 粒子状態 $i_1, i_2, \ldots$ をそれぞれ順に $n_1, n_2, \ldots$ 個ずつ占めているとすると

$$\begin{aligned}
&\Psi_{i_1,i_2,\ldots}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \ldots, \boldsymbol{r}_N) \\
&\quad = \frac{1}{\sqrt{N!\,n_1!\,n_2!\cdots}} \sum_P \psi_{i_1}(\boldsymbol{r}_{P(1)}) \cdots \psi_{i_1}(\boldsymbol{r}_{P(n_1)})\psi_{i_2}(\boldsymbol{r}_{P(n_1+1)}) \cdots \psi_{i_2}(\boldsymbol{r}_{P(n_1+n_2)}) \cdots
\end{aligned} \tag{4}$$

となる。ただし、上の式の右辺は左から順に ψ_{i_1} が n_1 個、ψ_{i_2} が n_2 個、... という配列になっている。フェルミ粒子、ボーズ粒子の波動関数がこのように表されることを説明せよ。