分配関数Q vs 分子分配関数q

§ 分子が区別できる場合（結晶の場合位置で同種の分子が区別可能）

$$E_i = \epsilon_j^{\mathrm{mol1}} + \epsilon_k^{\mathrm{mol2}} + \epsilon_l^{\mathrm{mol3}} + \ldots$$

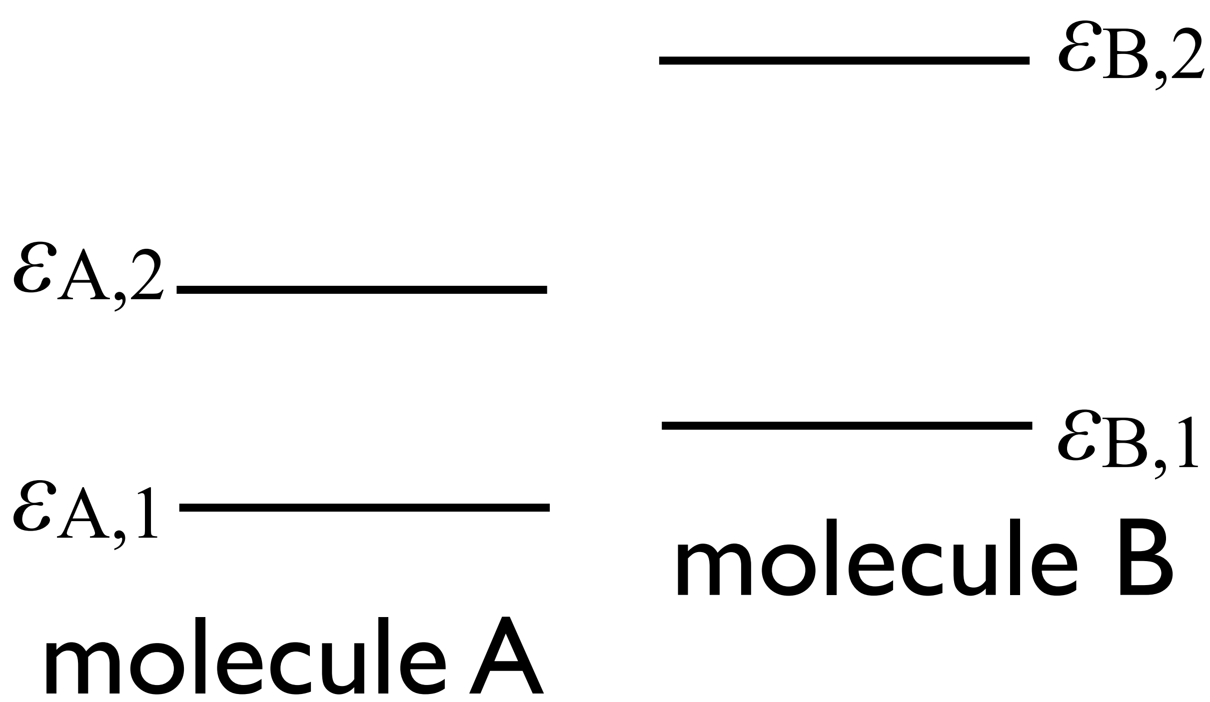
$$\begin{aligned} Q &= \sum_i e^{-\beta E_i} = \left(\sum_j^{\mathrm{mol1}} e^{-\beta\epsilon_j}\right)\left(\sum_k^{\mathrm{mol2}} e^{-\beta\epsilon_k}\right)\left(\sum_l^{\mathrm{mol3}} e^{-\beta\epsilon_l}\right) \\ &= q^N \end{aligned}$$

証明は次頁以降

$$q = \sum_i e^{-\beta\epsilon_i}$$

$$
\begin{aligned}
\sum_i e^{-\beta E_i} &= e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2} + e^{-\beta E_3} + \ldots \\
&= e^{-\beta(\epsilon_j^{\mathrm{mol1}} + \epsilon_k^{\mathrm{mol2}} + \epsilon_l^{\mathrm{mol3}} + \ldots)} \\
&\quad + e^{-\beta(\epsilon_m^{\mathrm{mol1}} + \epsilon_n^{\mathrm{mol2}} + \epsilon_o^{\mathrm{mol3}} + \ldots)} \\
&\quad + e^{-\beta(\epsilon_p^{\mathrm{mol1}} + \epsilon_q^{\mathrm{mol2}} + \epsilon_r^{\mathrm{mol3}} + \ldots)} + \ldots \\
&= (e^{-\beta\epsilon_1^{\mathrm{mol1}}} + e^{-\beta\epsilon_2^{\mathrm{mol1}}} + e^{-\beta\epsilon_3^{\mathrm{mol1}}} + \ldots) \\
&\quad \times (e^{-\beta\epsilon_1^{\mathrm{mol2}}} + e^{-\beta\epsilon_2^{\mathrm{mol2}}} + e^{-\beta\epsilon_3^{\mathrm{mol2}}} + \ldots) \\
&\quad \times (e^{-\beta\epsilon_1^{\mathrm{mol3}}} + e^{-\beta\epsilon_2^{\mathrm{mol3}}} + e^{-\beta\epsilon_3^{\mathrm{mol3}}} + \ldots) \\
&\quad \times \ldots \\
&= \left(\sum_j^{\mathrm{mol1}} e^{-\beta\epsilon_j}\right) \left(\sum_k^{\mathrm{mol2}} e^{-\beta\epsilon_k}\right) \left(\sum_l^{\mathrm{mol3}} e^{-\beta\epsilon_l}\right) = q^N \\
q &= \sum_i e^{-\beta\epsilon_i}
\end{aligned}
$$

$\epsilon_j^{\mathrm{mol1}}$:
1番目の分子
がjレベル



$$E_4 = \varepsilon_{A,2} + \varepsilon_{B,2}$$
$$E_3 = \varepsilon_{A,1} + \varepsilon_{B,2}$$
$$E_2 = \varepsilon_{A,2} + \varepsilon_{B,1}$$
$$E_1 = \varepsilon_{A,1} + \varepsilon_{B,1}$$

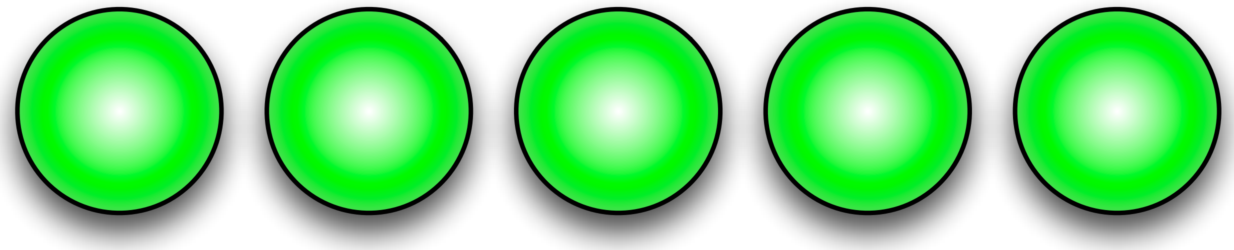
$$\begin{aligned}
\boxed{q_{\mathrm{A}} q_{\mathrm{B}}} &= (e^{-\beta\varepsilon_{\mathrm{A},1}} + e^{-\beta\varepsilon_{\mathrm{A},2}})(e^{-\beta\varepsilon_{\mathrm{B},1}} + e^{-\beta\varepsilon_{\mathrm{B},2}}) \\
&= e^{-\beta\varepsilon_{\mathrm{A},1}} e^{-\beta\varepsilon_{\mathrm{B},1}} + e^{-\beta\varepsilon_{\mathrm{A},2}} e^{-\beta\varepsilon_{\mathrm{B},1}} + e^{-\beta\varepsilon_{\mathrm{A},1}} e^{-\beta\varepsilon_{\mathrm{B},2}} + e^{-\beta\varepsilon_{\mathrm{A},2}} e^{-\beta\varepsilon_{\mathrm{B},2}} \\
&= e^{-\beta(\varepsilon_{\mathrm{A},1}+\varepsilon_{\mathrm{B},1})} + e^{-\beta(\varepsilon_{\mathrm{A},2}+\varepsilon_{\mathrm{B},1})} + e^{-\beta(\varepsilon_{\mathrm{A},1}+\varepsilon_{\mathrm{B},2})} + e^{-\beta(\varepsilon_{\mathrm{A},2}+\varepsilon_{\mathrm{B},2})} \\
&= e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_3} + e^{-\beta E_4} \\
&= \boxed{Q}
\end{aligned}$$

簡単のために区別のつく２分子２準位モデルで考えると？

分配関数Q vs 分子分配関数q

§ 分子が区別できない場合 （気体では同種の分子が区別不可能）

$$Q = \frac{q^N}{N!}$$



個々の原子(分子)のエネルギー　$\{\varepsilon_j^a\}$

a: 原子, j: その原子のエネルギーレベル

原子・分子系は一般には区別不可能であり,
系の分配関数を分子分配関数にするのは容易でない。

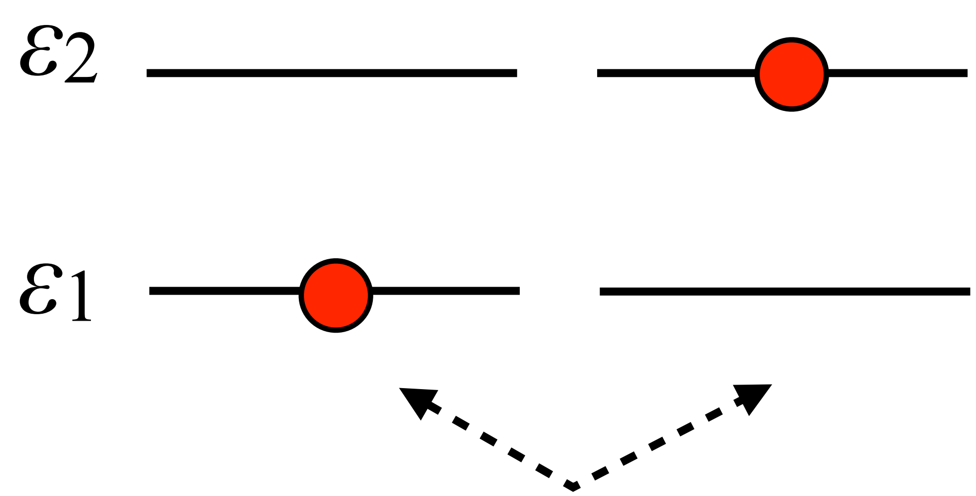
$$E_{ijk\ldots} = \underbrace{\varepsilon_i + \varepsilon_j + \varepsilon_k + \ldots}_{\text{sum of } N \text{ terms}}$$

$$Q(N,V,T) = \sum_{i,j,k,\ldots} e^{-\beta(\varepsilon_i+\varepsilon_j+\varepsilon_k+\ldots)}$$

和を分離してとれない。

フェルミ粒子（フェルミオン）

同じエネルギーレベルに入れない



例：相互作用しない２つのフェルミ粒子（区別不可能）

$\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \varepsilon_4$

$$Q(2,V,T) = \sum_{i,j} e^{-\beta(\epsilon_i + \epsilon_j)}$$

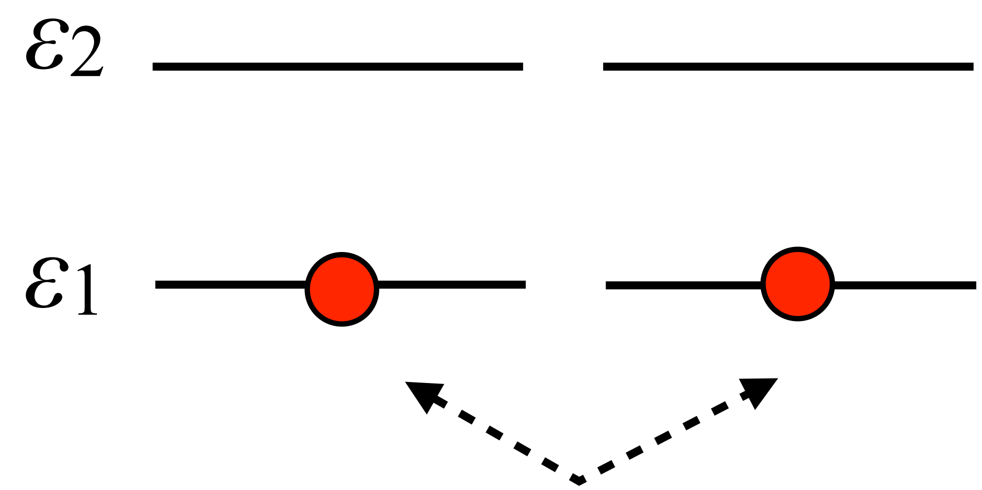
$$\begin{array}{llll}
\varepsilon_1 + \varepsilon_1, & \varepsilon_2 + \varepsilon_1, & \varepsilon_3 + \varepsilon_1, & \varepsilon_4 + \varepsilon_1 \\
\textcolor{red}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}, & \varepsilon_2 + \varepsilon_2, & \varepsilon_3 + \varepsilon_2, & \varepsilon_4 + \varepsilon_2 \\
\textcolor{red}{\varepsilon_1 + \varepsilon_3}, & \textcolor{red}{\varepsilon_2 + \varepsilon_3}, & \varepsilon_3 + \varepsilon_3, & \varepsilon_4 + \varepsilon_3 \\
\textcolor{red}{\varepsilon_1 + \varepsilon_4}, & \textcolor{red}{\varepsilon_2 + \varepsilon_4}, & \textcolor{red}{\varepsilon_3 + \varepsilon_4}, & \varepsilon_4 + \varepsilon_4
\end{array}$$

和は赤字の6項のみゆるされる

ボーズ粒子（ボゾン）

同じエネルギーレベルに

何個入ってもよい



例：相互作用しない２つのボーズ粒子（区別不可能）

$\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \varepsilon_4$

$$Q(2, V, T) = \sum_{i,j} e^{-\beta(\epsilon_i + \epsilon_j)}$$

$$\begin{array}{llll}
\varepsilon_1 + \varepsilon_1, & \varepsilon_2 + \varepsilon_1, & \varepsilon_3 + \varepsilon_1, & \varepsilon_4 + \varepsilon_1 \\
\varepsilon_1 + \varepsilon_2, & \varepsilon_2 + \varepsilon_2, & \varepsilon_3 + \varepsilon_2, & \varepsilon_4 + \varepsilon_2 \\
\varepsilon_1 + \varepsilon_3, & \varepsilon_2 + \varepsilon_3, & \varepsilon_3 + \varepsilon_3, & \varepsilon_4 + \varepsilon_3 \\
\varepsilon_1 + \varepsilon_4, & \varepsilon_2 + \varepsilon_4, & \varepsilon_3 + \varepsilon_4, & \varepsilon_4 + \varepsilon_4
\end{array}$$

和は赤字の10項のみゆるされる

$$\varepsilon_1+\varepsilon_1, \varepsilon_2+\varepsilon_1, \varepsilon_3+\varepsilon_1, \varepsilon_4+\varepsilon_1$$

$$\varepsilon_1+\varepsilon_2, \varepsilon_2+\varepsilon_2, \varepsilon_3+\varepsilon_2, \varepsilon_4+\varepsilon_2$$

$$\varepsilon_1+\varepsilon_3, \varepsilon_2+\varepsilon_3, \varepsilon_3+\varepsilon_3, \varepsilon_4+\varepsilon_3$$

$$\varepsilon_1+\varepsilon_4, \varepsilon_2+\varepsilon_4, \varepsilon_3+\varepsilon_4, \varepsilon_4+\varepsilon_4$$

4×4

同じレベルの黒を除いて，赤と青で$[q(V,N)]^2$

順番を入れ替えた赤と青で2!数え過ぎているの

で2!で割ればよい。

$[q(V,N)]^2 / 2!$

4×4/2=8

(≃6 or 10)

利用できる量子状態の数が粒子数よりもずっと大きい場合,
粒子が同じ状態にあることは起こりそうもない。

系のエネルギーは温度で$k_\mathrm{B}T$程度ゆらぐ。
そのゆらぎの中に量子状態の数が多くあれば,
すべての項が異なる添え字をもつεを含むことになるから,
$i, j, k, \ldots$について独立に和をとり,それを$N!$で割ればよい。

$$\overbrace{\underbrace{\varepsilon_1}_{\text{can select } N \text{ cases}} + \underbrace{\varepsilon_2}_{N-1} + \underbrace{\varepsilon_3}_{N-2} + \underbrace{\varepsilon_4}_{N-3} + \underbrace{\varepsilon_5}_{N-4} + \ldots + \underbrace{\varepsilon_N}_{1}}^{\text{sum of } N \text{ terms}} = N!$$

$$Q = \frac{q^N}{N!}$$