熱統計力学演習 II

5　理想気体の量子統計

5.1　状態密度

質量 m の粒子からなる理想量子気体が、一辺の長さ L の立方体の箱 (体積 $V = L^3$) に入っている。壁は侵入できない剛体壁であり、その 1 粒子量子状態 n は、Schrödinger 方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_n(\boldsymbol{r}) = \epsilon_n\psi_n(\boldsymbol{r}) \tag{5.1}$$

によって決められる。(ここではスピン自由度は考えない。)

このとき 1 粒子状態の波動関数 $\psi_n(\boldsymbol{r})$ とそのエネルギー固有値 ϵ_n を計算し、エネルギーが ϵ 以下の状態数 $\Omega(\epsilon)$ と状態密度 $D(\epsilon) = \dfrac{d\Omega(\epsilon)}{d\epsilon}$ を求めよ。また、1 次元、2 次元の場合、状態密度はどのようになるか答えよ。

5.2　量子性

次に N 粒子系について考える。エネルギー E までの状態数 $\Omega(E)$ を求め、これよりエントロピー $S(E)$ を計算せよ。さらに、統計力学的な温度の定義

$$\frac{1}{T} = \frac{dS(E)}{dE} \tag{5.2}$$

を用いて、古典的エネルギー等分配則を示せ。また、量子性はどの程度の温度から効いてくると考えられるか？熱的 de Broglie 波長

$$\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_{\mathrm{B}} T}} \tag{5.3}$$

を用いて説明せよ。

5.3　Fermi 分布

総数 N 個の粒子系を考える。まず、個々の粒子に許される量子状態の分布をいくつかのグループに分ける。このとき、ℓ 番目のグループは G_ℓ 個

の量子状態をもち、そのエネルギーはほぼ ϵ_ℓ であるとする。全系の状態は各グループに属する粒子数 N_ℓ を指定することで決まる。ここで、G_ℓ、N_ℓ は、ともに大きな数であるとする。

(a) Fermi気体に対し、$\{N_\ell\}$ の組で指定された状態の熱力学的重率 $W(\{N_\ell\})$ と、エントロピー $S(\{N_\ell\})$ を求めよ。

(b) 全粒子数と全エネルギーがともに一定 ($\sum_\ell N_\ell = N$、$\sum_\ell \epsilon_\ell N_\ell = E$) の条件下で、エントロピー $S(\{N_\ell\})$ を最大にする分布 N_ℓ/G_ℓ を求めよ。

(c) この結果から、Fermi 気体に対して、1 粒子状態 k の占有数の熱平均値が

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{\exp\left(\dfrac{\epsilon_i - \mu}{k_\mathrm{B} T}\right) + 1} \tag{5.4}$$

となることを示せ。ここで、μ は化学ポテンシャル、T は温度である。

5.4 Bose 分布

前問と同様にして、Bose 気体に対する $\langle n_i \rangle$ を求めよ。

5.5 分布関数 (グランドカノニカル)

(a) 問題 5.3、5.4 で扱った理想量子気体の大分配関数を求めよ。

(b) 粒子数の平均値を求め、分布関数

$$f(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} \pm 1} \tag{5.5}$$

を導け。ここで + は Fermi 統計、− は Bose 統計の場合である。

(c) 両統計とも古典極限において、Boltzmann 統計に帰着する。その条件について調べよ。

5.6 大分配関数

$\Omega(T,V,\mu) = -k_\mathrm{B}T\log\Xi(T,V,\mu)$ の全微分と、T,V,μ を独立変数にした時の熱力学関数 pV の全微分を比較し、$\Omega = -pV$ であることを示せ。ただし、$\Xi(T,V,\mu)$ は大分配関数である。

5.7 状態方程式

(a) 大分配関数を使って、理想量子気体の圧力 p、エントロピー S、自由エネルギー F が次式で与えられることを示せ。

$$p = \pm\frac{k_\mathrm{B}T}{V}\int_0^\infty d\epsilon D(\epsilon)\log\bigl(1\pm \mathrm{e}^{(\mu-\epsilon)/k_\mathrm{B}T}\bigr) \tag{5.6}$$

$$S = k_\mathrm{B}\int_0^\infty d\epsilon D(\epsilon)\Bigl[-f(\epsilon)\log f(\epsilon) \mp \bigl(1\mp f(\epsilon)\bigr)\log\bigl(1\mp f(\epsilon)\bigr)\Bigr] \tag{5.7}$$

$$F = N\mu \mp k_\mathrm{B}T\int_0^\infty d\epsilon D(\epsilon)\log\bigl(1\pm e^{(\mu-\epsilon)/k_\mathrm{B}T}\bigr) \tag{5.8}$$

ただし、$D(\epsilon)$ は状態密度、$f(\epsilon)$ は分布関数であり、符合の上は Fermi 統計、下は Bose 統計の場合である。

(b) 3 次元理想気体では $D(\epsilon) \propto \sqrt{\epsilon}$ である。このとき、

$$pV = \frac{2}{3}E \quad \text{(Bernoulli の式)}$$

が成立することを示せ。ただし、E は内部エネルギーである。

一般に、$D(\epsilon) \propto \epsilon^{\ell-1}$ $(\ell > 0)$ のときはどうなるか？

(c) 断熱変化では、$pV^\gamma =$ 一定となることを示せ。

(d) 圧力の古典極限が $p = \dfrac{Nk_\mathrm{B}T}{V}$ になることを示せ。また、量子性を考慮したときのずれの 1 次を計算し、どのようにずれるかをその統計性と関連付けて説明せよ。