

量子理想気体 (2)

[1] 状態密度

前回の授業により、量子理想気体の平均粒子数 N と内部エネルギー U が、温度 T 、体積 V 、化学ポテンシャル μ の関数として以下のように与えられることがわかった。

$$N = \sum_k \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} \mp 1}, \quad (1a)$$

$$U = \sum_k \frac{\epsilon_k}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} \mp 1}. \quad (1b)$$

ただし k は一粒子状態の量子数である。ここで一粒子状態密度 $D(\epsilon)$ を次式で定義する。

$$D(\epsilon) \equiv \sum_k \delta(\epsilon - \epsilon_k). \quad (2)$$

ここで δ は Dirac のデルタ関数である。すると (1) 式は、以下のようにエネルギー積分の形に書き換えられる。

$$N = \int_{-\infty}^{\infty} D(\epsilon) \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} \mp 1} d\epsilon, \quad (3a)$$

$$U = \int_{-\infty}^{\infty} D(\epsilon) \frac{\epsilon}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} \mp 1} d\epsilon. \quad (3b)$$

この表式より、外部ポテンシャルや系の次元の影響は、すべて一粒子状態密度を通して熱力学量に反映することがわかる。

[2] 3次元自由粒子

以下、質量が m でスピンの大きさが s の同種粒子 N 個が、一辺 L の立方体中に閉じ込められた場合を考察する。周期境界条件を採用すると、一粒子状態を指定する上記の量子数 k は、具体的に

$$k \rightarrow km_s, \quad \mathbf{k} = \frac{2\pi}{L}(n_1, n_2, n_3), \quad m_s = s, s-1, \dots, -s+1, -s. \quad (4)$$

と書くことができる。ここで n_j ($j = 1, 2, 3$) は整数である。従って、 $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$ と書くと、 k_j ($j = x, y, z$) は離散的な値をとり、一定の間隔

$$\Delta k_j = \frac{2\pi}{L}$$

で並ぶことになる。系の体積 $V \equiv L^3$ が大きくなると $\Delta k_j \rightarrow 0$ となる。

一粒子エネルギーはスピン量子数 m_s に依らず、以下のように書くことができる。

$$\epsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (5)$$

この系の状態密度は下記のように計算できる。

$$\begin{aligned}
D(\varepsilon) &= (2s+1) \sum_{\mathbf{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}) \\
&= \frac{2s+1}{\Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z} \sum_{\mathbf{k}} \Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}) && L \rightarrow \infty \text{の極限を取る} \\
&\rightarrow \frac{2s+1}{(2\pi/L)^3} \int d^3k \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}) && \text{極座標に変数変換} \\
&= \frac{(2s+1)V}{(2\pi)^3} 4\pi \int_0^\infty dk k^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}) && \text{変数変換 } k = \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2} \varepsilon_{\mathbf{k}}^{1/2} \\
&= \frac{(2s+1)V}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty d\varepsilon_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}}^{1/2} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}) \\
&= \frac{(2s+1)V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \theta(\varepsilon) \varepsilon^{1/2}, && \theta(\varepsilon) \equiv \begin{cases} 1 & : \varepsilon \geq 0 \\ 0 & : \varepsilon < 0 \end{cases}. \quad (6)
\end{aligned}$$

物理現象を見る際には、系の特徴的長さ・質量・時間を見定め、それらを単位とすると見通しが良くなることが多い。そのようにして一見異なる様々な系の性質が統一的に理解できるようになる。この系の特徴的長さとしては、ある m_s を持つ粒子一個が閉める平均体積の $1/3$ 乗

$$l_Q \equiv \left[\frac{V}{N/(2s+1)} \right]^{1/3} = \left[\frac{(2s+1)V}{N} \right]^{1/3}$$

が挙げられる。この l_Q を用いると、系の特徴的波数

$$k_Q \equiv \frac{\pi}{l_Q}$$

が定義できる。ここで π は便宜上の定数で、他の 1 程度の数でも構わない。さらに、系の特徴的エネルギーとして、

$$\varepsilon_Q \equiv \frac{\hbar^2 k_Q^2}{2m} \quad (7)$$

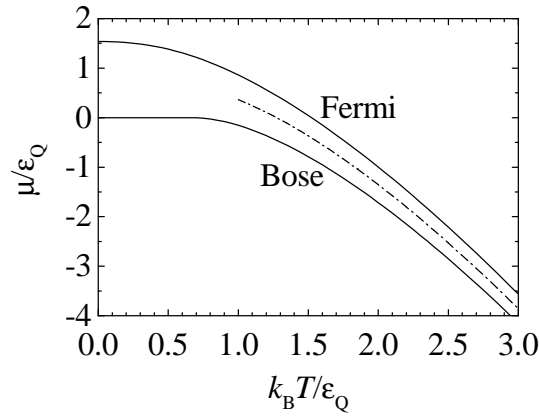
を導入する。系のエネルギーを ε_Q を単位として測ると便利である。次のように無次元量を導入する。

$$\varepsilon = \varepsilon_Q \tilde{\varepsilon}, \quad \mu = \varepsilon_Q \tilde{\mu}, \quad k_B T = \varepsilon_Q \tilde{T}. \quad (8)$$

(6) 式と (8) 式を用いると、(3a) 式が次のように書き換えられる。

$$\begin{aligned}
1 &= \frac{(2s+1)V}{4\pi^2 N} \left(\frac{2m\varepsilon_Q}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\tilde{\varepsilon}^{1/2}}{e^{(\tilde{\varepsilon}-\tilde{\mu})/\tilde{T}} \mp 1} d\tilde{\varepsilon} \\
&= \frac{\pi}{4} \int_0^\infty \frac{\tilde{\varepsilon}^{1/2}}{e^{(\tilde{\varepsilon}-\tilde{\mu})/\tilde{T}} \mp 1} d\tilde{\varepsilon}. \quad (9)
\end{aligned}$$

この式は、与えられた \tilde{T} に対して $\tilde{\mu} = \tilde{\mu}(\tilde{T})$ を決定する積分方程式と見なせる。この式を数値的に解くと、 $\tilde{\mu}(\tilde{T})$ の温度依存性が下図のように得られる。



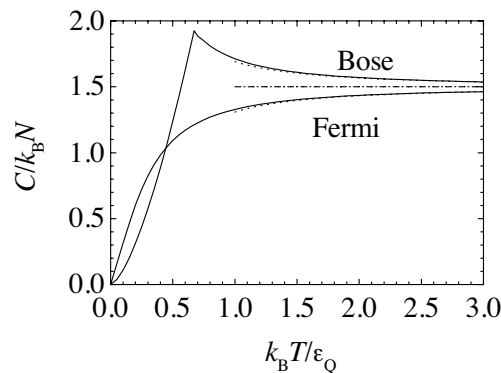
化学ポテンシャルの温度依存性

図中の一点鎖線は古典統計力学による温度依存性である。低温になるにつれ、量子理想気体の化学ポテンシャルは古典統計の値から大きくずれることがわかる。特にボーズ統計においては $\tilde{T} = 0.67$ において $\tilde{\mu} = 0$ となってボーズ・アインシュタイン凝縮をおこし、最低エネルギー準位 $\tilde{\epsilon}_0 = 0$ を巨視的な数の粒子が占有し始める。また $\tilde{T} \leq 0.67$ での化学ポテンシャルは零に留まる。一方、フェルミ統計の $\tilde{\mu}$ は零を通り越して増大し、一定値 $\tilde{\mu}(0) = 1.54$ に近づく。

次に (3b) 式を粒子数 N で割って無次元化した量 $\tilde{u} \equiv U/N\epsilon_Q$ は、以下のように表現できる。

$$\begin{aligned} \tilde{u} &= \frac{(2s+1)V}{4\pi^2 N} \left(\frac{2m\epsilon_Q}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\tilde{\epsilon}^{3/2}}{e^{(\tilde{\epsilon}-\tilde{\mu})/\tilde{T}} \mp 1} d\tilde{\epsilon} \\ &= \frac{\pi}{4} \int_0^\infty \frac{\tilde{\epsilon}^{3/2}}{e^{(\tilde{\epsilon}-\tilde{\mu})/\tilde{T}} \mp 1} d\tilde{\epsilon}. \end{aligned} \quad (10)$$

この式は、各々の \tilde{T} と $\tilde{\mu} = \tilde{\mu}(\tilde{T})$ に対して、一粒子当りの (無次元化された) 内部エネルギーを与える。さらに一粒子当りの比熱が $\tilde{c} \equiv d\tilde{u}/d\tilde{T}$ より計算できる。このようにして得られたボーズ統計およびフェルミ統計における \tilde{c} の温度依存性は下図の通りである。



比熱の温度依存性

図中の一点鎖線は古典統計力学による値 (=エネルギー等分配則による値) $\tilde{c} = 3/2$ を表す。いずれの統計の場合にも、低温になるに従って古典統計の値 $3/2$ からずれ始め、最終的に $\tilde{T} \rightarrow 0$ で $\tilde{c} \rightarrow 0$ となる。しかし途中の温度依存性は二つの統計で対照的である。ボーズ統計の場合には、ボーズ・アインシュタイン凝縮温度 $\tilde{T} = 0.67$ でピーク値 $\tilde{c} = 1.93$ を持ち、それ以下の温度で $\tilde{T}^{3/2}$ に比例して零に近づく。一方、フェルミ統計の場合には、 $3/2$ から単調に減少し、低温で \tilde{T} に比例して零に近づく。