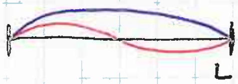
# 量子理想気体

2012-06-22

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m}\sum_{i=1}^{N}\vec{p}_i^{\,2} \qquad \mathcal{H}\psi = E\psi$$

$$\begin{cases} E = \dfrac{\hbar k^2}{2m} \\ \psi = \dfrac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \end{cases}$$



$$\begin{cases} k = \dfrac{\pi}{L} n, \quad n = 1, 2, \dots \\ k = \dfrac{\pi}{2L} n, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \end{cases}$$

モード $(n_x, n_y, n_z)$

$$Z_1 = \sum_{n_x}\sum_{n_y}\sum_{n_z} e^{-\beta\frac{\hbar^2}{2m}(n_x^2+n_y^2+n_z^2)} = \frac{1}{8}\left(\frac{L}{\pi}\right)^3 \int_0^\infty 4\pi k^2 dk\, e^{-\frac{\hbar^2 k^2}{2m}}$$

$$= V^3\left(\sqrt{2\pi k_B T m/\hbar^2}\right)^3$$

古典理想気体

$\frac{1}{c}\iint dp\,dx$ ; $c = \hbar$ であった。

区別できない $N$ 個の粒子：

$Z = \frac{1}{N!}(Z_1)^N \cdots$ (古典)

(縮退した気体)

量子系では状態が離散的になるので、2つ以上の粒子が同じ状態になることがある。 (古典：$(x,p) = (x',p')$ …測度 0).

1個の粒子の取る状態 $(1, 2, \dots, m, \dots)$ $(n_x, n_y, n_z)$

$$Z_1 = e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2} + \cdots$$

$(Z_1)^N$　N=3の例：$(Z_1)^3 = e^{-\beta(E_i+E_i+E_i)} + 3e^{-\beta(E_i+E_i+E_j)} + 6e^{-\beta(E_i+E_j+E_k)} + \cdots$

区別できない $\Longrightarrow$ $e^{-\beta(E_i+E_i+E_i)} + e^{-\beta(E_i+E_i+E_j)} + e^{-\beta(E_i+E_j+E_k)}$

（すべての粒子が状態 $i$ にある）（2つが $i$、1つが $j$）（$i, j, k$ の状態に占有されている）

状態（系全体）の表現の仕方を変える。

ある粒子がどの状態にあるか

↓

ある状態が何個の粒子で占められているか

$$Z = \prod_{m=1}^{\infty}\left(1 + e^{-\beta E_m} + e^{-2\beta E_m} + \cdots\right) = \prod_{m=1}^{\infty}\frac{1}{1-e^{-\beta E_m}}$$ …箱の中の粒子が決まっていない？

$$\langle n_k \rangle = \left(\sum_{n_k} n_k e^{-\beta n_k E_k}\right)\prod_{m' \neq k}\left(1 + e^{-\beta E_{m'}} + \cdots\right) \Big/ \prod_{m=1}^{\infty}\left(1 + e^{-\beta E_m} + \cdots\right)$$

$$\langle n_k \rangle = \frac{\left(0 + e^{-\beta E_k} + 2e^{-2\beta E_k} + \cdots\right)}{\left(1 + e^{-\beta E_k} + e^{-2\beta E_k} + \cdots\right)} = \frac{1}{e^{\beta E_k} - 1}$$

粒子数のコントロール

人頭税的な重み

1個粒子が有ると $e^{\beta\mu}$ の重み

$\Longrightarrow$

$$Z = \prod_m \sum_{n_m} e^{-\beta E_m n_m + \beta\mu n_m} \quad \left(E_m \to E_m - \mu\right)$$

$$\langle N \rangle = \sum_k \frac{1}{e^{\beta(E_k-\mu)} - 1}$$ …$\mu$ の関数

箱の中の粒子数が $N$ のとき、$\langle N \rangle = N$ となるように $\mu$ を決める。

$\mu$：化学ポテンシャル

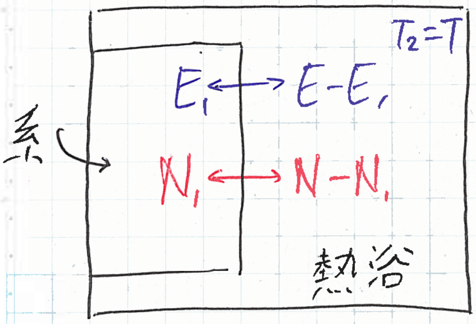
$Z \to \Xi$ 大分配関数 $(T, V, \mu)$

$$\boxed{\begin{array}{l}\text{分配関数}\\ \quad Z(T,V,N)\end{array}}$$

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} Z_N e^{\beta\mu N}$$

E, V, N

全系(ミクロカノニカル)




## グランドカノニカル集団 $(T, V, \mu)$

カノニカル集団

系がエネルギー $E_1$ を持つ確率

$$\frac{W_1(E_1)\,W_2(E-E_1)}{W(E)} = P(E_1) \propto W_1(E_1)\, e^{+\frac{S_2(E-E_1)}{k_B}}$$

$$P(E_1) \propto W_1(E_1)\, e^{\frac{1}{k_B}\left(S_2(E) - \underbrace{\frac{\partial S_2}{\partial E}}_{\frac{1}{T_2}} E_1 + \cdots\right)}$$

$$\Rightarrow P(E_1) \propto W(E_1)\, e^{-\frac{E_1}{k_B(T_2=T)}}$$

$$P(E_1, N_1) = \frac{W_1(E_1, N_1)\, e^{\frac{1}{k_B} S_2(E-E_1, N-N_1)}}{W(E,N)} \propto W_1(E_1, N_1)\, e^{\frac{1}{k_B}\left[S(E,N) - \underbrace{\frac{\partial S}{\partial E}}_{\frac{1}{T}} E_1 - \underbrace{\frac{\partial S}{\partial N}}_{-\frac{\mu}{T}} N_1 + \cdots\right]}$$

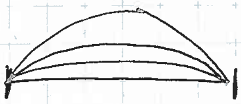
$$dU = TdS - PdV + \mu dN$$

$$\frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\mu}{T}$$

$$\Rightarrow P(E_1, N_1) \propto W(E_1, N_1)\, e^{-\frac{1}{k_B T}(E_1 - \mu N_1)}$$

# 5-1. 量子統計

$\sum_{n_m=0}^{\infty}$ … 各モードを占有する粒子数はいくらでもよい。



振幅のようなもの

2体の波動関数

$\varphi_A(\mathbf{r}_1)\,\varphi_B(\mathbf{r}_2)$　　$\varphi_A(\mathbf{r}_2)\,\varphi_B(\mathbf{r}_1)$

粒子1の位置

$$\Psi_{AB}(\mathbb{r}_1,\mathbb{r}_2) \xrightarrow[1\leftrightarrow 2]{\text{粒子の入替}} \alpha\,\Psi_{AB}(\mathbb{r}_2,\mathbb{r}_1) \longrightarrow \alpha^2\,\Psi_{AB}(\mathbb{r}_1,\mathbb{r}_2)$$

2体の波動関数.　　係数

$$\alpha^2 = 1\ ;\quad \alpha = \pm 1$$

$$\Rightarrow \Psi_{AB}(\mathbb{r}_1,\mathbb{r}_2) = \frac{\varphi_A(\mathbb{r}_1)\varphi_B(\mathbb{r}_2) \pm \varphi_A(\mathbb{r}_2)\varphi_B(\mathbb{r}_1)}{\sqrt{2}}$$

A=Bの場合：

$$\Psi_{AA}(\mathbb{r}_1,\mathbb{r}_2) = \varphi_A(\mathbb{r}_1)\varphi_A(\mathbb{r}_2) \cdots + \quad \text{ボーズ粒子 (Bose Einstein)} \to \sum_{n_m=0}^{\infty}$$

$$= 0 \cdots - \quad \text{フェルミ粒子 (Fermi Dirac)} \to \sum_{n_m=0}^{1}$$

1つの状態は2つ以上の粒子で占有できない。

Pauliの排他律

$$\Xi_{BE} = \prod_m \left(1 + e^{-\beta(E_m-\mu)} + e^{-\beta 2(E_m-\mu)} + \cdots\right) = \prod_m \frac{1}{1-e^{-\beta(E_m-\mu)}}$$

$$\Xi_{FD} = \prod_m \left(1 + e^{-\beta(E_m-\mu)}\right)$$

$k$番目のモードの占有数

$$\langle n_k \rangle_{BE} = \frac{0 + e^{-\beta(E_k-\mu)} + 2e^{-2\beta(E_k-\mu)} + \cdots}{1 + e^{-\beta(E_k-\mu)} + e^{-2\beta(E_k-\mu)} + \cdots} = \frac{\frac{\partial}{\partial(\beta\mu)}\left(\frac{1}{1-e^{-\beta(E_k-\mu)}}\right)}{\frac{1}{1-e^{-\beta(E_k-\mu)}}}$$

$\parallel$

Bose-Einstein分布

$$= \frac{\partial}{\partial(\beta\mu)} \ln\left(\frac{1}{1-e^{-\beta(E_k-\mu)}}\right) = \frac{e^{-\beta(E_k-\mu)}}{1-e^{-\beta(E_k-\mu)}} = \frac{1}{e^{\beta(E_k-\mu)}-1}$$

$$\langle n_k \rangle_{FD} = \frac{e^{-\beta(E_k-\mu)}}{1+e^{-\beta(E_k-\mu)}} = \frac{1}{e^{\beta(E_k-\mu)}+1}$$

$\parallel$

Fermi-Dirac分布