統計力学1 第3回練習問題

1. 大きさ $L \times L \times L$ の箱に閉じ込められている質量 m の粒子のエネルギー固有値を Schrodinger 方程式より導け。(離散変数 $n_x, n_y, n_z (= 1, 2, 3, 4, \dots)$ を用いて表せ)

2. 1の結果を用いてこの粒子のエネルギー ϵ が E よりも小さいとした時の粒子の取りうる状態の数を求めよ。$2\pi\hbar/L$ が十分小さく、$2\pi\hbar n_\alpha/L$ を連続値としてみなしてよい。

3. 2の結果を用いて、粒子のエネルギーが E $E + dE$ の間にある時の状態数を dE について１次のオーダーまでで表せ。またその結果を dE で割った状態密度 $W(E)$ を書いてみよ。

4. 同様の箱にお互いが相互作用しない粒子が N 個入っている時の、状態数・状態密度を計算せよ。(N 次元の半径 r の球の体積が $2\pi^{N/2}/N\Gamma(N/2)r^N$ と書けることを用いて良い。Γ はガンマ関数である。(定義を知らなければ調べて書いてみよう。)) ここで N 個の粒子は互いに区別しないとして計算せよ。

5. ４の問題設定において、エントロピーを $S(E) = k_B \log[W(E)]$ とおき、N が十分大きいとして N の一番大きなオーダーのみ考えた時、理想気体のエネルギー E が $E = \frac{3}{2}Nk_BT$ で与えられる事を示せ。

(1) まず 1次元の $0\sim L$ の箱に入った粒子の schrödinger. eq を考える.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi(x) = E\psi(x)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi(x) = -\frac{2mE}{\hbar^2}\psi(x) \qquad k=\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \text{ として.}$$

$\psi(x) = a_+ e^{+ikx} + a_- e^{-ikx}$ と書ける.

$\psi(0) = \psi(L) = 0$

$$\Rightarrow a_+ + a_- = 0, \quad a_+ e^{ikL} + a_- e^{-ikL} = 0$$

$$\Rightarrow a_- = -a_+, \quad e^{ikL} - e^{-ikL} = 0$$

$$\Rightarrow k = \frac{n\pi}{L} \Rightarrow \frac{2mE_n}{\hbar^2} = \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 \Rightarrow E_n = \frac{\pi^2\hbar^2}{2mL}n^2$$

3次元の場合も. それぞれ, x, y, z 方向に対してこの問題を解くことになるので, エネルギー固有値は. その和.

$$E_{n=(n_x,n_y,n_z)} = \frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2}(n_x^2+n_y^2+n_z^2) \quad \text{で書ける.}$$

(Schrödinger eq. が. $-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi(x,y,z) = E\psi(x,y,z)$ となっているので, 微分の形が. x, y, z で分離しているので. $\psi(x,y,z) = \varphi(x)\varphi(y)\varphi(z)$ として良く. $E = E_x + E_y + E_z$ と取れば. 1次元のエネルギー固有値3つの和となる)

(2). $\frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2}(n_x^2+n_y^2+n_z^2) \leq E$

$$\Rightarrow n_x^2+n_y^2+n_z^2 \leq \frac{2mL^2}{\pi^2\hbar^2}E \quad -①$$

右辺が十分大きい時. ①を満たす (n_x, n_y, n_z) の個数は.
半径 $\left(\frac{2mL^2}{\pi^2\hbar^2}E\right)^{\frac{1}{2}}$ の球の第1象限の体積 $\left(\frac{1}{8}\cdot\frac{4}{3}\pi r^3\right)$ に等しいので.

(表面で個数の誤差が生じるが $O(r^2)$ であり. 個数の $O(r^3)$ に対して無視できる)

$$\Rightarrow \Omega(E) = \frac{1}{6}\pi\left(\frac{2mL^2}{\pi^2\hbar^2}E\right)^{\frac{3}{2}} = \frac{1}{6\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\cdot V\cdot E^{\frac{3}{2}}$$

(3) $$\Omega(E+dE) = \frac{1}{6\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{3}{2}}\left(1+\frac{dE}{E}\right)^{\frac{3}{2}}$$
$$\simeq \Omega(E)\cdot\left(1+\frac{3}{2}\frac{dE}{E}\right)$$
$$W(E) = \left(\Omega(E+dE)-\Omega(E)\right)/dE = \frac{3}{2}\frac{\Omega(E)}{E} = \frac{1}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}}$$

(4) $(n_x, n_y, n_z) \rightarrow \{n_x^{(i)}, n_y^{(i)}, n_z^{(i)}\}_{i=1}^{N}$ となるので.

3N次元球の第1象限の体積が $\dfrac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}+1\right)} r^{\frac{3N}{2}} \cdot \dfrac{1}{2^{3N}}$ となる事を用いて.

それぞれの粒子は区別しないとして古典極限を考えると

$$\Omega(E) = \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}+1\right)}\left(\frac{2mE}{\pi^2\hbar^2}\right)^{\frac{3N}{2}}\cdot V^N \Big/ \left(2^{3N}\cdot N!\right)$$
$$W(E) = \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)}\left(\frac{2mE}{\pi^2\hbar^2}\right)^{\frac{3N}{2}}\cdot V^N \Big/ \left(2^{3N}\cdot N!\cdot E\right)$$

(5) $$\frac{S(E)}{k_B} = \ln W(E)$$
$$= \frac{3N}{2}\left\{\ln\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\cdot E\right) - \left(\ln\frac{3N}{2}-1\right)\right\} - N(\ln N - 1) + N\ln V$$
$$= \frac{3N}{2}\ln\left(\frac{m}{3\pi\hbar^2}\frac{E}{N}\right) + N\ln\frac{V}{N}$$

$$\frac{dS}{dE} = \frac{3Nk_B}{2E} = \frac{1}{T} \Rightarrow E = \frac{3}{2}Nk_BT$$