講義資料
http://d2mate.mdxes.iir.isct.ac.jp/D2MatE/D2MatE_programs.html?page=statistics

統計力学 (C)

元素戦略MDX研究センター　神谷利夫

フロンティア材料研究所　伊澤誠一郎

量子統計力学

- Schrödinger方程式と固有状態
- 量子統計力学における等確率の原理
- 正準理論

熱容量の問題: 量子力学誕生のきっかけ

Newton力学と古典統計力学

・気体や固体の熱容量は、自由度ごとに $(1/2)k_B$: 等分配の法則

熱力学第三法則と矛盾

$$S(T) = \int_0^T \frac{C_V}{T}\, dT$$

C_Vが一定だと、$T \to 0$ で $S \to \infty$ となってしまう

・固体の熱容量の実測: 低温で C_V は T^3 に比例して 0 になる

⇩

古典統計力学でも、エネルギー準位間隔 >> $k_B T$ の場合は
$T \to 0$ で $C_V \to 0$ になる

・二準位系 (Isingモデル)

⇩

量子力学では多くのエネルギー準位が離散化される

量子方程式

電子	: Schrödinger方程式
光子 (フォトン)	: Maxwellの方程式を量子化
格子振動 (フォノン)	: 波動方程式を量子化

Schrödinger方程式

古典的なハミルトニアン $H(\mathbf{r_i}, \mathbf{p_i}, t) = \sum_r \frac{1}{2m_i} |\mathbf{p_i}|^2 + V(\mathbf{r_i}, \mathbf{p_i})$

に**量子力学の交換関係** $\boldsymbol{\hat{x}_i \hat{p}_{x,i} - \hat{p}_{x,i} \hat{x}_i = i\hbar}$ などを代入して量子化する。

例えば $\hat{x}_i = x_i, \hat{p}_{x,i} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_i}$ と置きかえる

$$H\Psi(\mathbf{r}_i) = E\Psi(\mathbf{r}_i)$$ **Schrödinger方程式 (固有方程式)**

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_l \nabla_l{}^2 + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, , ,)$$

解は 固有値 と 固有関数として得られる:

固有状態 $\boldsymbol{\{E_i, \Psi_i(r_j)\}}$

固有エネルギー (全エネルギー) $\boldsymbol{E_i}$

固有関数 (波動関数) $\boldsymbol{\Psi_i(r_j)}$

量子統計: 等確率の原理と正準理論

等確率(等重率)の原理: 古典統計

・位相空間内の同じエネルギーの状態が出現する確率は、
位相空間に占める体積に比例する

等確率(等重率)の原理:量子統計

不確定性原理 ($\Delta x \Delta p_x \geq \hbar/2$) があるため、微視的状態は位相空間では拡がりをもつ
すべての固有状態が等確率で出現する

等確率の原理を置き換えると、正準理論はそのまま量子統計にも使える:
ただし、**E_iは固有状態の固有エネルギー**

正準分布 (N一定、T一定、E可変):

$$M_i = \frac{M}{Z}\exp(-\beta E_i)$$

$$Z = \sum_i \exp(-\beta E_i)$$

大正準分布 (N可変、μ一定、T一定、E可変):

$$M_i = \frac{M}{Z}\exp(\beta(N\mu_{i,N} - E_{i,N}))$$

$$Z = \sum_{i,N} \exp(N\mu_{i,N} - E_{i,N}))$$