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

物質理工学院材料系　久保田 雄太

第5回第2部　量子統計力学: 多粒子系の量子力学

古典統計力学: エネルギー等分配則の問題

エネルギー等分配則: 運動の自由度一つ当たり $\frac{1}{2}k_BT$

気体でエネルギー分配則が成立する運動の自由度

○ 運動エネルギー

分子の重心の並進運動の自由度 3 ($<e_x>$, $<e_y>$, $<e_z>$)

○ 分子の回転エネルギー

二原子分子　　回転の自由度 2
(結合軸周りの回転は除く)

三原子以上の非棒状分子　回転の自由度 3

全自由度: 二原子分子では合計 6、三原子分子では 9 のはずだが、

残りの自由度は 分子振動だが、「等分配則」では無視されている
一方、固体中の原子振動は自由度として取り入れる

問題点:

- **なぜ分子の振動だけ無視するのか？**
- **低温の熱容量はデュロン･プティの法則に従わない**

多粒子系の量子統計力学

- 多数の粒子がエネルギー準位を占める分布関数
- 粒子間の相互作用は無視する

＝＞ 一つの準位をいくつの粒子が占められるかが重要

- スピンと量子統計
- ボース分布とフェルミ分布

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

孤立した平衡系で、指定した全エネルギー幅内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):

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

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

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 $H(\mathbf{r_i}, \mathbf{p_i}, t) = \sum_r \frac{1}{2m_i} |\mathbf{p_i}|^2 + V(\{\mathbf{r_i}\})$

に**量子力学の交換関係** $\hat{x}_i \hat{p}_{x,i} - \hat{p}_{x,i} \hat{x}_i = i\hbar$ 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 $\{E_i, \Psi_i(r_j)\}$

固有エネルギー (全エネルギー) E_i

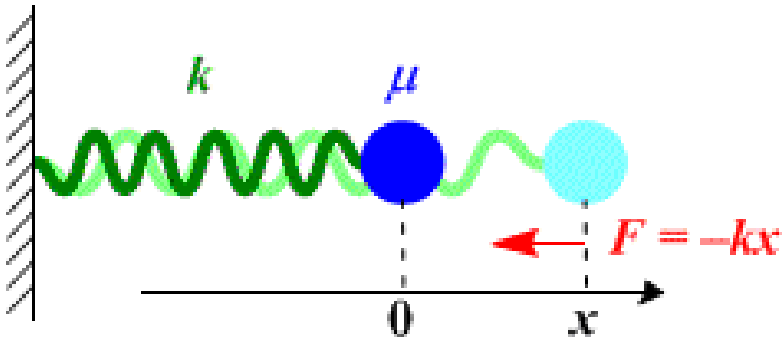
固有関数 (波動関数) $\Psi_i(r_j)$

量子統計力学: 正準分布による調和振動子

1次元調和振動子1つの系を考える

古典力学: $m\frac{d^2x}{dt^2} = -kx$

$$=>x = A^+e^{i\omega t} + A^-e^{-i\omega t} \quad (\omega = \sqrt{k/m})$$

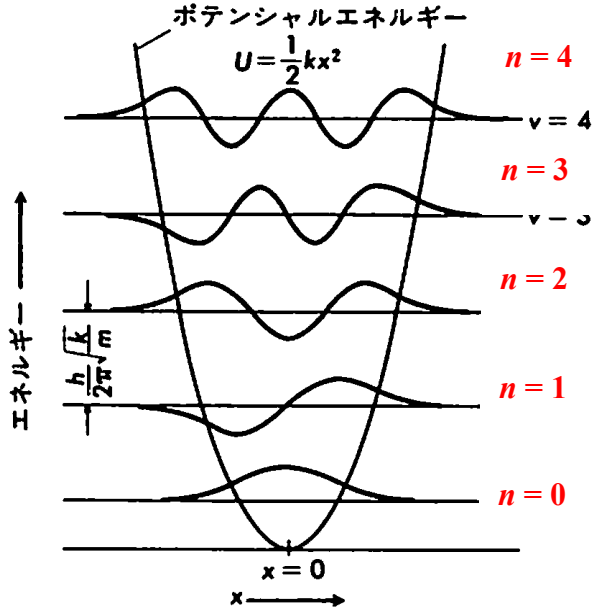


Schrödinger方程式

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dt^2} + \frac{1}{2}kx^2\right)\Psi = E\Psi$$

$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) \quad n = 0, 1, 2, 3, \ldots$$

調和振動子の波動関数



1つの調和振動子が
独立な正準集団 (N, T 一定) を構成:
調和振動子系は正準分布に従う

注意: 現在の一般的な解釈では、$E_n = \hbar\omega(n + 1/2)$の調和振動子系は
$\hbar\omega$のフォノンn個で構成されおり、“フォノンがBose-Einstein分布に従う”

量子統計力学: 正準分布による調和振動子

キッテル、固体物理学入門

- 1つの調和振動子を系と考える。
- この系は $E_n = \hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)$ の状態をとれる。

状態和 $Z = \sum_s \exp\left[-\beta\hbar\omega(s+\frac{1}{2})\right] = \exp\left(-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right)\sum_s x^s \quad (x = \exp(-\beta\hbar\omega))$

$$= \exp\left(-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right)\frac{1}{1-x} = \exp\left(-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right)\frac{1}{1-\exp(-\beta\hbar\omega)}$$

エネルギーの平均

$$\langle E\rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial\beta} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\left[-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega - \ln(1-\exp(-\beta\hbar\omega))\right]$$

$$= \frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\hbar\omega\exp(-\beta\hbar\omega)}{1-\exp(-\beta\hbar\omega)} = \frac{\hbar\omega}{2} + \hbar\omega\frac{\mathbf{1}}{\exp(\beta\hbar\omega)-\mathbf{1}}$$

エネルギー$\hbar\omega$を持つフォノンのPlanck分布

エネルギー $\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)$ を持つ調和振動子系は、

エネルギー $\hbar\omega$ をもつフォノンの集まりとして解釈できる

調和振動子の量子統計力学の取り扱い

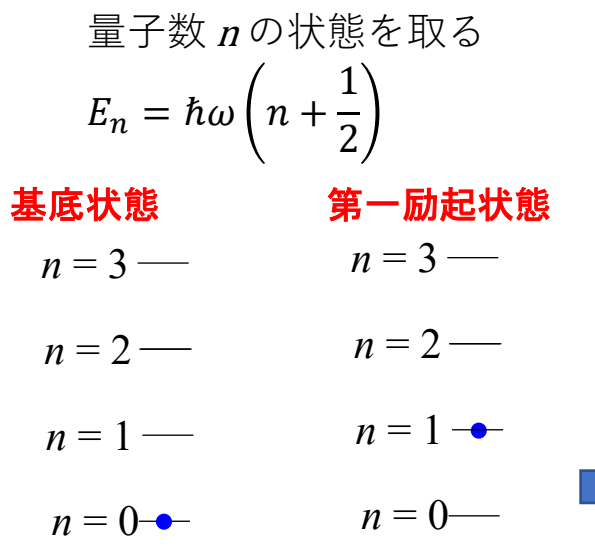
現在の量子力学の解釈:

1つの調和振動子: $E_n = \hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)$ => **エネルギー $\hbar\omega$のフォトンが n 個ある**と考える (零点エネルギーは無視)

調和振動子の解

量子数 n の状態を取る

$$E_n = \hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)$$



正準分布 (E_i) に従う

$$f(E_i) = Z^{-1}\exp(-\beta E_i)$$

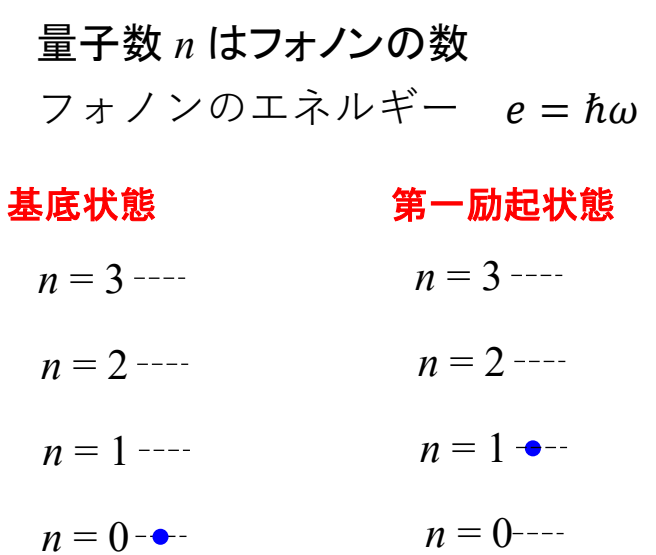
量子数の期待値 <n>

エネルギーの期待値 <E_n>

調和振動子をフォノンの集まりとみる

量子数 n はフォノンの数

フォノンのエネルギー　$e = \hbar\omega$



フォノン $(e = \hbar\omega)$ は大正準分布に従う

Planck分布

$$f(\hbar\omega) = \frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1}$$

多粒子系の量子力学的取り扱い

正確な方法: 全粒子に対する量子方程式を解き、
全粒子系の波動関数 $\Psi_i(\{r_i\})$とエネルギー固有値 E_i を扱う

例: 電子の場合　$H\Psi(\{\mathbf{r}_i\}) = E\Psi(\{\mathbf{r}_i\})$　=> $E_i, \Psi_i(\{\mathbf{r}_i\})$

E_iは系全体の固有エネルギー

全粒子方程式を解くのは難しい

=> $\Psi(\{r_i\}) = \varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2)\cdots\varphi_N(r_N)$　として変数分離

一粒子方程式: $h_i\varphi(\mathbf{r}_i) = \varepsilon\varphi(\mathbf{r}_i)$

解: 一粒子エネルギー準位 ε_i　一粒子波動関数 $\varphi_i(\mathbf{r}_i)$

=> どのε_iにいくつの粒子を配置するか が全粒子系の状態に対応

分布関数は $f(\varepsilon_i) = Z^{-1}\exp(-\beta\varepsilon_i)$ とは変わってくる

多粒子系の量子力学的取り扱い: 多電子原子の例

例: Li原子 (3電子系)

全電子Schrödinger方程式

$H\Psi(\mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_N) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_N)$

Eは系の全エネルギー

正確なE_iを
求めるのは難しい

一電子Schrödinger方程式 $h_i\varphi(\mathbf{r}_i) = \varepsilon\varphi(\mathbf{r}_i)$

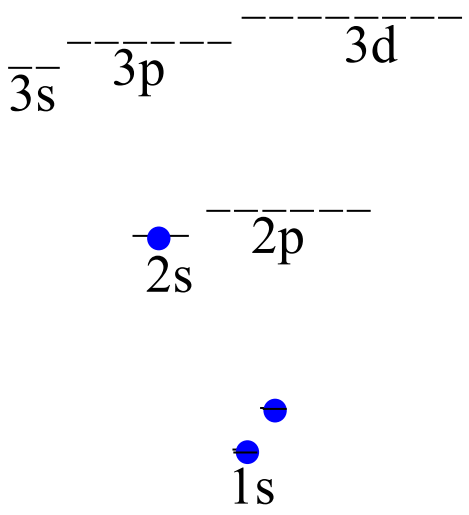
εはエネルギー準位 (一電子エネルギー)

一電子準位 ε_i による分布: $f(\varepsilon_i)$?

・電子配置、電子数、全エネルギーの制約条件

全電子方程式の解

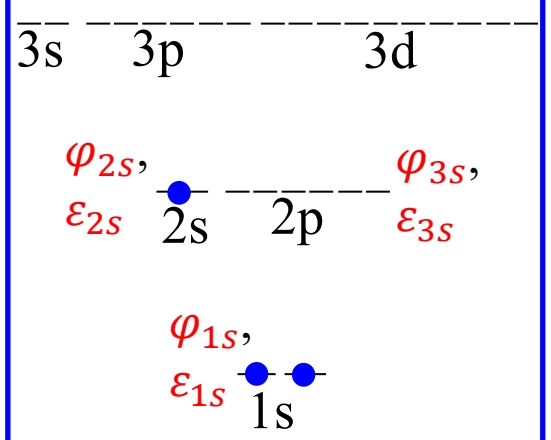
$\Psi(1,2,3)$, E_i



E_i に関する分布:
正準分布
$Z^{-1}\exp(-\beta E_i)$

一電子方程式の解

$\varphi(r_i)$, e_i



ε_i に関する分布:
Fermi-Dirac分布
Bose-Einstein分布
(Planck分布)

着目: 粒子毎ではなく、状態 (準位) を扱う: 粒子を区別できるかどうかは問題にならない

§ 7.1 スピンと量子統計

量子力学の「物理的状態 (固有状態 $\{E_i, \Psi_i(r_j)\}$)」は

「良い量子数」で規定され、エネルギー固有値E_n を持つ

良い量子数の例 :

	量子数	エネルギー固有値
自由並進運動	p_x, p_y, p_z (k_x, k_y, k_z)	$E = \frac{1}{2m}\left(p_x{}^2 + p_y{}^2 + p_z{}^2\right)$
調和振動子	n	$E = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)$
3次元井戸型ポテンシャル	n_x, n_z, n_y	$E = \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}\left(n_x{}^2 + n_y{}^2 + n_z{}^2\right)$
水素原子	n, l, m (, s)	$E = -\frac{me^4}{8h^2h\varepsilon_0{}^2}\frac{1}{n^2}$

スピン量子数 s: 粒子の内部自由度 (相対論的量子力学で出てくる)

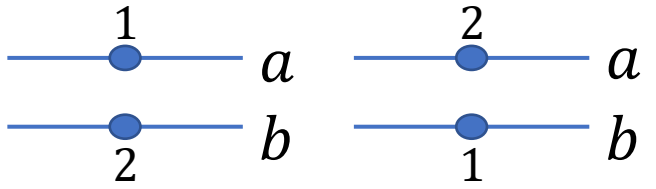
粒子の交換に対する波動関数の対称性

2つの粒子 $p = 1, 2$ が 状態 $i = a, b$ をとれる場合を考える

粒子 p が状態 i を取る場合の
一粒子波動関数: $\varphi_i(p)$

2つの粒子の状態 $\psi(1,2)$

$\varphi_a(1)\varphi_b(2)$ $\quad$ $\varphi_b(1)\varphi_a(2)$



全波動関数 $\psi(1,2)$ は 粒子1と粒子2の
一電子波動関数の積で表される

$$\psi(1,2) = \varphi_a(1)\,\varphi_b(2)$$

粒子の交換に対する波動関数の対称性

同種の粒子は区別できない:

粒子1 と 2 の 交換を行っても物理的状態は同じ

$\psi(1,2) = \varphi_a(1)\varphi_b(2)$ について、粒子1 と 2 の交換を行う:

$P\psi(1,2) = \psi(2,1) = \varphi_a(2)\varphi_b(1)$ (P は 1 と 2 を交換する演算子)

- **量子力学の要請:** ψは直接観測できないが、$|\psi|^2$は観測される物理量

  => 交換Pにより観測可能な物理的状態は変わらない

  $|P\psi(1,2)|^2 = |\psi(1,2)|^2 \Rightarrow P\psi(1,2) = e^{i\varphi}\psi(1,2)$

  同じ交換を2回繰り返したら同じ状態に戻るので

  $PP\psi(1,2) = e^{i2\varphi}\psi(1,2) = \psi(1,2)$: $e^{i\varphi} = \pm 1$

  => **$\psi(2,1) = +\psi(1,2)$: 対称な波動関数**

  $\psi(2,1) = -\psi(1,2)$: 反対称な波動関数

粒子の交換に対する波動関数の対称性: 反対称な場合

粒子の交換に対して**反対称な波動関数** (規格化係数を省略)

$$\psi(1,2) = \varphi_a(1)\varphi_b(2) - \varphi_a(2)\varphi_b(1)$$

確認: 1 と 2 を交換: $\psi(2,1) = \varphi_a(2)\varphi_b(1) - \varphi_a(1)\varphi_b(2) = \boldsymbol{-\psi(1,2)}$

1 と 2 が同じ状態を占める場合 $(a = b)$:

$$\psi(1,2) = \varphi_a(1)\varphi_a(2) - \varphi_a(2)\varphi_a(1) = 0$$

あらゆる場所で波動関数が 0: 物理的にあり得ない

一つの状態を2個以上の粒子が占めることはできない: フェルミ粒子

粒子の交換に対する波動関数の対称性: 対称な場合

粒子の交換に対して対称な波動関数

$$\psi(1,2) = \varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\varphi_b(1)$$

確認: 1 と 2 を交換: $\psi(2,1) = \varphi_a(2)\varphi_b(1) + \varphi_a(1)\varphi_b(2) = \psi(1,2)$

1 と 2 が同じ状態を占める場合 $(a = b)$:

$$\psi(1,2) = \varphi_a(1)\varphi_a(2) + \varphi_a(2)\varphi_a(1) = 2\varphi_a(1)\varphi_a(2)$$

$2\varphi_a(1)\varphi_a(2) \neq 0$ になる位置がある: 物理的意味を持つ

一つの状態を何個の粒子でも占めることができる: ボース粒子

ボース粒子とフェルミ粒子

波動関数の対称性は スピン量子数で決まっている (相対論的量子論)

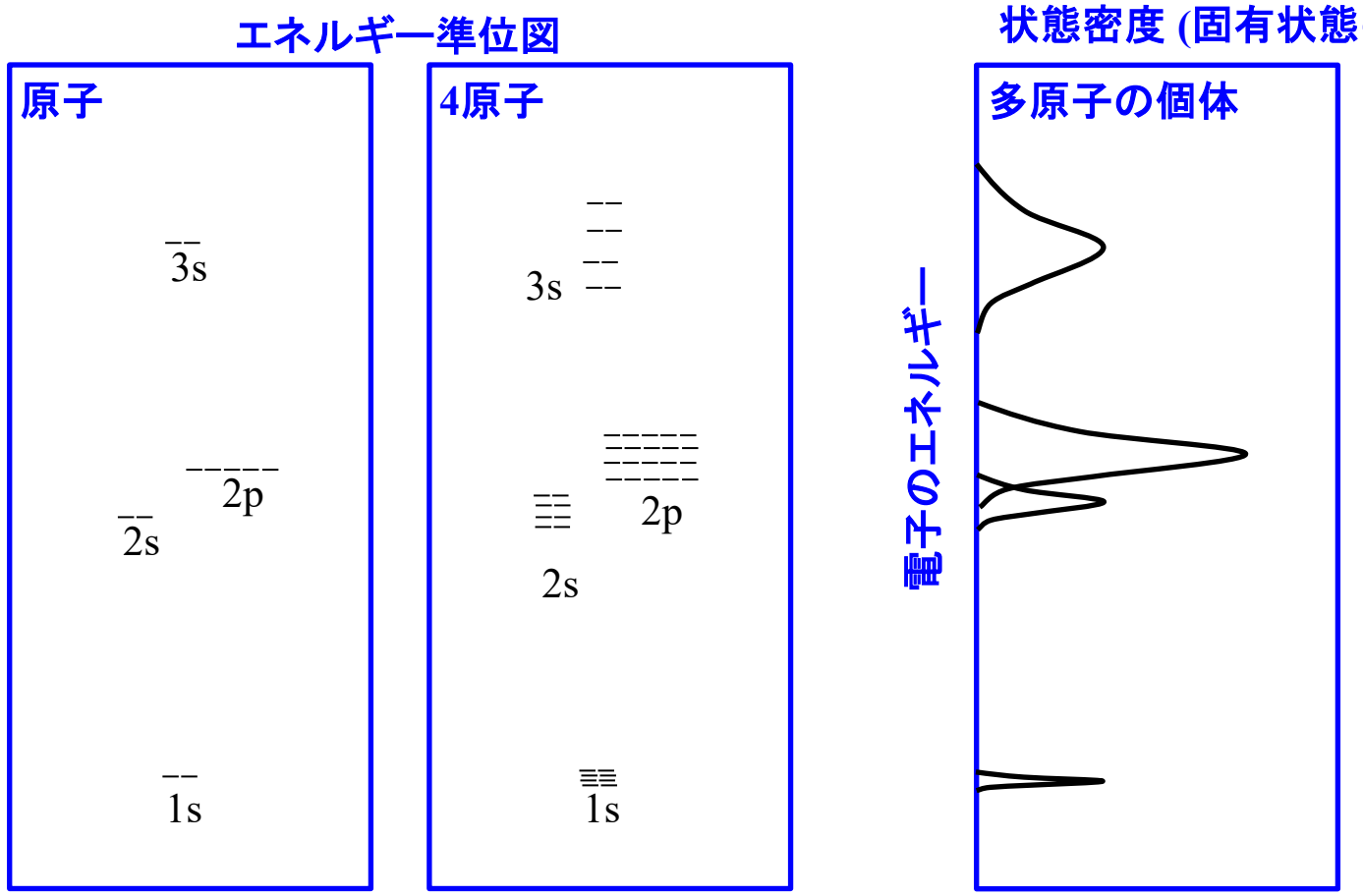
- スピン量子数が整数　: 波動関数は粒子の交換に対して対称
- スピン量子数が半整数: 波動関数は粒子の交換に対して反対称

	ボース粒子	フェルミ粒子
スピン量子数	整数	半整数
全波動関数の対称性	対称	反対称
同じ状態 i を占める ことができる粒子数 n_i	$n_i = 0, 1, 2, \ldots$	$n_i = 0, 1$
統計	Bose-Einstein統計	Fermi-Dirac統計
分布関数	Bose-Einstein分布関数	Fermi-Dirac分布関数
粒子の例	^{4}Heなどの原子核 フォノン、光子、重力子 マグノン	^{1}H, ^{3}Heなどの原子核、 電子、中性子、ミューオン

多粒子系の電子が取れる電子準位: 状態密度

原子が集まると化学結合を作り、エネルギー準位が分裂する。

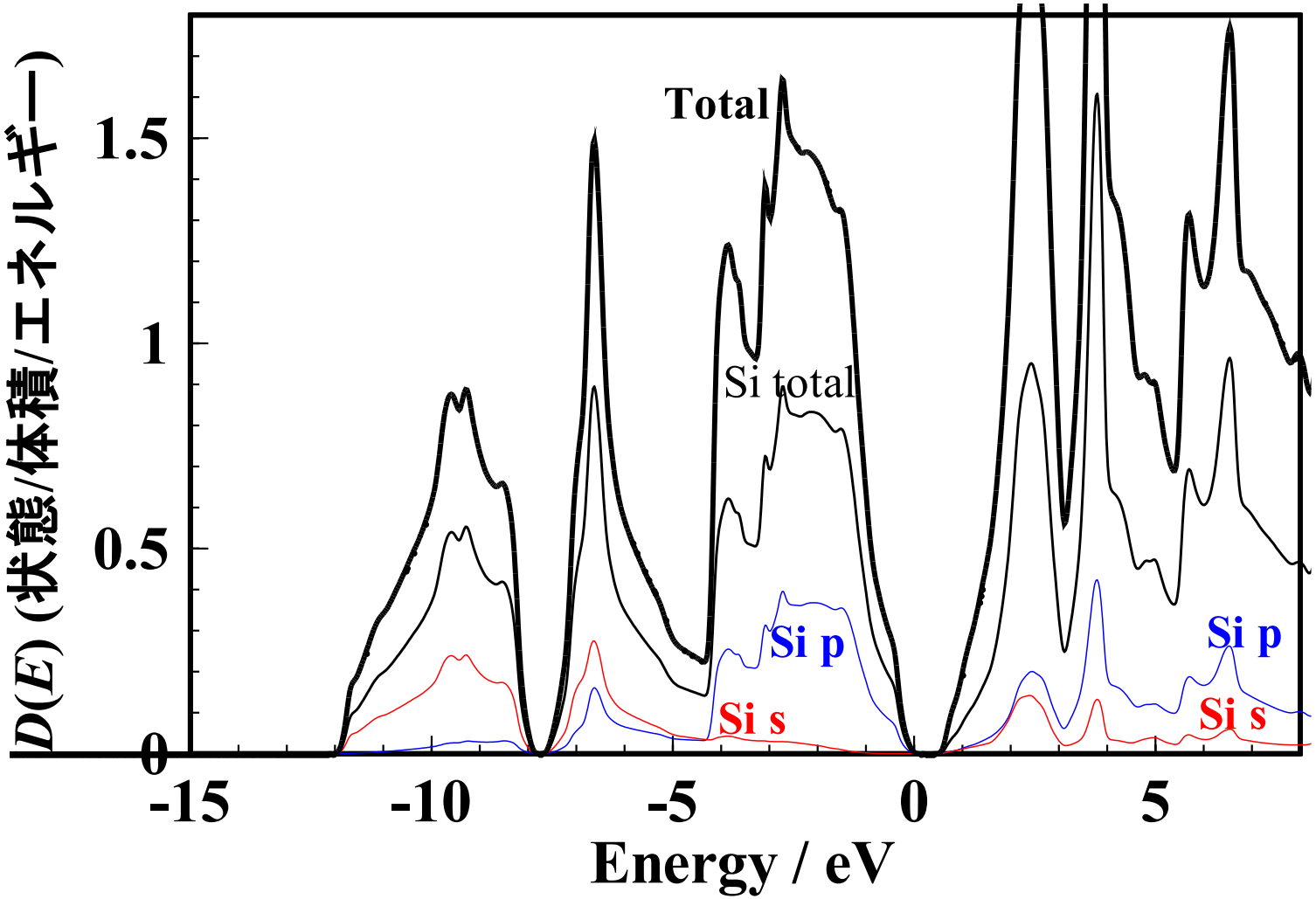
=> N個の原子が結合を作ると、1つのエネルギー準位がN個に分裂し、バンドを作る



状態密度 $D(E)$:

$E \sim E + \mathrm{d}E$ の範囲で電子がとることのできる状態数

実際の固体中の状態密度: Siの例



状態密度:
状態数の体積密度の
エネルギー密度

$\sim 10^{23}$ $cm^{-3}eV^{-1}$
の状態が含まれる