2008 年度統計力学 II 授業ノート 1

復習: フェルミ分布・ボーズ分布 §7.4、§7.5

2008.4.30 担当 吉森 明

お知らせ:

1. 授業のホームページをつくりました。

   http://www.cmt.phys.kyushu-u.ac.jp/ ˜A.Yoshimori/tk208.htm

   宿題の解答、授業の進路などを載せますので、参考にして下さい。また、授業中に配るプリントを PDF でおいておきます。

2. オフィースアワーの時間を変更します。

   毎週金曜日 15:30〜17:00

   2635 か 2639 のどちらかにいます。

(1) 問題意識

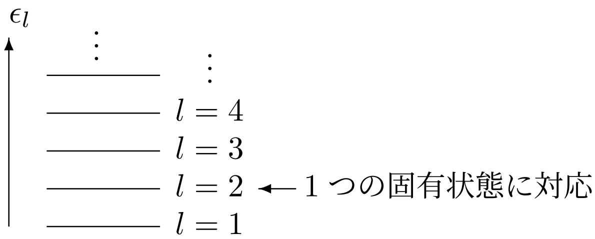
固有状態の表し方

○ 粒子が 1 つしかないとき

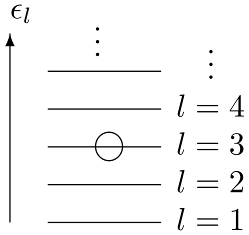
量子力学ではエネルギーはとびとびの値しか取らない。

固有状態	l
固有関数	$\phi_l(\mathbf{r})$
エネルギー固有値	ϵ_l

図で書くと



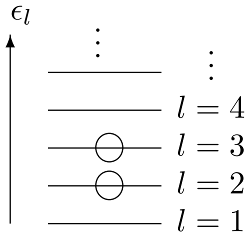
今、粒子が $l = 3$ の状態にあるとき



と書くことにする。

○ 同じ種類の粒子が 2 つあるとき

1 つの時と同様に固有状態を図で書く事が出来る。



この場合、全体のエネルギーは $E = \epsilon_2 + \epsilon_3$

(2) 出発点と全体の流れ

○ 出発点

① 統計力学の出発点

カノニカル分布 (復習): 分配関数 $Z(T,V,N)$ は、教科書 P54(4.7) 式で与えられる。

$$Z(T,V,N) = \sum_r e^{-E_r/k_\mathrm{B}T} \tag{1}$$

今の場合、E_r は、**全粒子の**エネルギー固有値を表す。r は、**全粒子の**固有関数を区別するための添字で、r で指定される状態を**固有状態**と呼ぶ。カノニカル分布は、**粒子数が指定されている**ことに注意。

■グランドカノニカル分布:　大分配関数 $\Xi(T,V,\mu)$ は、教科書 P80(5.7) 式で与えられる。

$$\Xi(T,V,\mu) = \sum_N \sum_r e^{-(E_r-\mu N)/k_\mathrm{B}T} \tag{2}$$

グランドカノニカル分布で指定されているのは、化学ポテンシャル μ で、**粒子数 N は指定されていない**。したがって、N に対しても和を取らなければならないが、$\sum$ の記号を 2 つ重ねて書くのは面倒なので、粒子数が N の固有状態 r をまとめて r' と表して、

$$\boxed{\Xi(T,V,\mu) = \sum_{r'} e^{-(E_{r'}-\mu N_{r'})/k_\mathrm{B}T}} \tag{3}$$

と書くことにする。ここで、E_r と $N_{r'}$ は、状態 r' のエネルギーと粒子数を表す。

② 量子力学の出発点

主な仮定は次の 2 つ

1. **粒子の識別不能性**

古典力学: N 個の粒子に区別がある $\longleftrightarrow$ 量子力学: **区別が無い**

2. **重ね合せの原理**

1 つの量子状態 ψ と別の量子状態 ϕ の線形結合: $a\psi + b\phi$ も量子状態

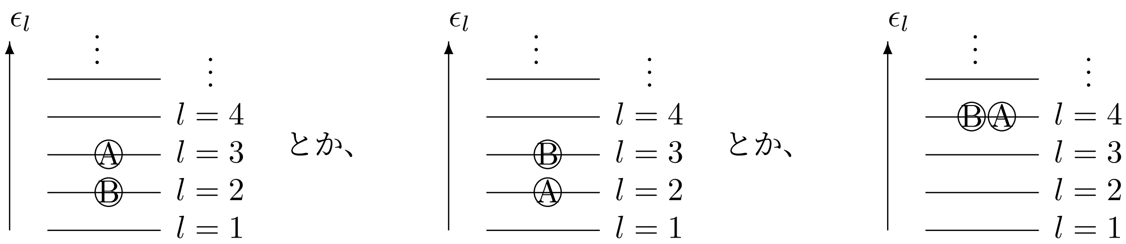
この他、量子力学 I で習った事項は断りなく使い、他の仮定はその都度明記する。

(3) 波動関数の対称性[*1]

○ 違う種類の粒子 A と B が 2 つあるとき (相互作用ない=理想気体)

Ⓐ Ⓑ :ただし、1 粒子の固有値、固有状態は A と B で同じ。ϵ_l、$\phi_l(\mathbf{r})$

この時、**2 粒子全体の**固有状態は図で書くことが出来て、例えば

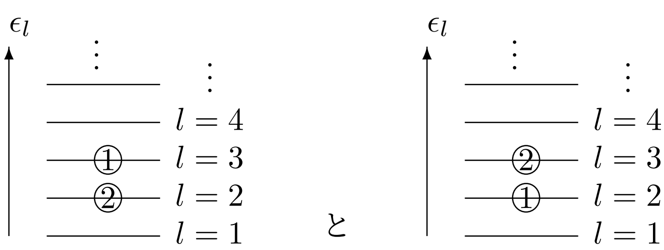


全体の固有関数は、1 番左の図ならば $\psi(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B) = \phi_3(\mathbf{r}_A)\phi_2(\mathbf{r}_B)$ と書ける。

○ **同種粒子**(理想気体)

まず 2 個の粒子を考えて、仮に番号を付けてみる: ① ②

量子力学の出発点 1. **粒子の識別不能性**から

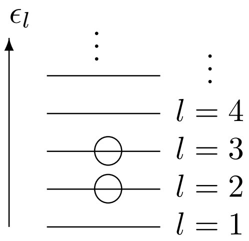


[*1] 主に教科書 P109〜111 の内容を分かりやすいように図を使って説明した。

は、同じ状態を表す。(教科書 P110 7 行目)

$\boxed{\textbf{同種粒子は、粒子を入れ替えても同じ固有状態}}$

したがって、固有状態を図で書くときは、粒子に番号を付けない。



○ 粒子の識別不能性があると、粒子に番号はいつも付けれないのだろうか?

波動関数は、番号のついた粒子の座標の関数なので、番号がつけられないと困る。

そこで、量子力学の出発点 2. **重ね合せの原理**を考える。つまり、1 番目の粒子の位置を $\mathbf{r}_1$、2 番目を $\mathbf{r}_2$ と書いて、全体の波動関数 $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ を

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = a\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) + b\phi_1(\mathbf{r}_2)\phi_2(\mathbf{r}_1) \tag{4}$$

の様に表す。これなら、粒子の番号のついた座標を使って、なおかつ量子力学の出発点 1. **粒子の識別不能性**も満たす。

$\longrightarrow a, b$ は、どうやって決めるのか。

○ 波動関数の対称性

同種粒子は、粒子を入れ替えても同じ状態 $=$ $\boxed{|\psi|^2 \text{ が変らない}}$

例えば、$\psi = \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)$ は、粒子 1 と 2 を入れ替えると、$\phi_1(\mathbf{r}_2)\phi_2(\mathbf{r}_1)$ となる。これは、$\boxed{|\psi|^2 \text{ が変る}}$ ので、$\psi = \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)$ は、**許されない**。

一般に N 個の粒子系で許される波動関数を考えよう。$\mathbf{r}_i$ を i 番目の粒子の位置とすると、粒子系全体の波動関数 $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_N)$ は、

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_N) = c\psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N) \text{ で、} \boxed{|c|^2 = 1} \tag{5}$$

を満たさなければならない。ここで、c は $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_N$ によらない定数と仮定する。右辺でもう 1 度 $\mathbf{r}_1$ と $\mathbf{r}_2$ を入れ替えると

$$= c^2\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_N) \tag{6}$$

これは最初の波動関数と同じでなければならない。$\longrightarrow c^2 = 1$、ゆえに $c = \pm 1$

つまり、

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_N) = \pm\psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N) \tag{7}$$

$\pm$ は、粒子の種類によって違う (仮定) $\longrightarrow \begin{cases} +: & \text{ボース粒子} \\ -: & \text{フェルミ粒子} \end{cases}$

結局、

ボース粒子:	入れ替えても値が変らない。
	例えば、$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_N) = \psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N)$
フェルミ粒子:	入れ替えるとマイナスを付けたものと同じ。
	例えば、$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_N) = -\psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N)$

○ 2 粒子 2 準位の場合

ボース粒子は、(4) 式を (7) 式に代入して、

$$a\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) + b\phi_1(\mathbf{r}_2)\phi_2(\mathbf{r}_1) = a\phi_1(\mathbf{r}_2)\phi_2(\mathbf{r}_1) + b\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) \tag{8}$$

$\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)$ と $\phi_1(\mathbf{r}_2)\phi_2(\mathbf{r}_1)$ は独立だから、左辺の第 1 項と右辺の第 2 項、左辺の第 2 項と右辺の第 1 項が等しくなければならない。したがって、$a = b$ が示せる。

フェルミ粒子は、

$$a\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) + b\phi_1(\mathbf{r}_2)\phi_2(\mathbf{r}_1) = -a\phi_1(\mathbf{r}_2)\phi_2(\mathbf{r}_1) - b\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) \tag{9}$$

だから、同様に左辺の第 1 項と右辺の第 2 項、左辺の第 2 項と右辺の第 1 項が等しくなければならないので、$a = -b$ となる。

結局

$$\text{ボース粒子} \qquad \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = a\{\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) + \phi_1(\mathbf{r}_2)\phi_2(\mathbf{r}_1)\} \tag{10}$$

$$\text{フェルミ粒子} \qquad \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = a\{\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) - \phi_1(\mathbf{r}_2)\phi_2(\mathbf{r}_1)\} \tag{11}$$

○ パウリの排他律

$\phi_1(\mathbf{r}) = \phi_2(\mathbf{r})$ の時、フェルミ粒子: $\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) - \phi_1(\mathbf{r}_2)\phi_2(\mathbf{r}_1) = 0$ だから、存在しない。

フェルミ粒子は同じ状態に 2 つ以上粒子が入れない。

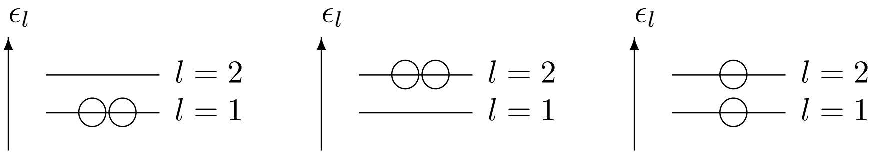
(パウリの排他律: 教科書 P111 下から 3 行目)

ボース粒子にはこの制限はないから、

ボース粒子は、同じ状態にいくつでも入れる。

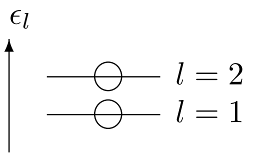
○ 固有状態

ボース粒子とフェルミ粒子で、固有状態が異なる。2 粒子 2 準位でいうと、ボース粒子は、



$\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_1(\mathbf{r}_2)$ $\qquad$ $\phi_2(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)$ $\qquad$ $\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)+\phi_2(\mathbf{r}_1)\phi_1(\mathbf{r}_2)$

の 3 つが固有状態。フェルミ粒子は、



$$\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)-\phi_2(\mathbf{r}_1)\phi_1(\mathbf{r}_2)$$

の 1 つしか無い。

(4) 固有状態の数え方[*2]

同種粒子系のおける理想気体の固有状態がどのようになるか分った。次に (3) 式で大分配関数を計算するために、粒子数と固有状態を両方指定する番号 r' をどうやって付ければ良いかを考える。

理想気体で N 個粒子があり、1 粒子の固有状態が m 個ある時、固有状態を指定するには 2 通りの方法がある。

1. **粒子に番号を付ける方法**
   番号を付けた粒子がどの 1 粒子固有状態 (準位) にあるかを指定する。例えば、1 番目の粒子が 1 番目の準位で、2 番目の粒子が 1 番目の準位で、3 番目の粒子が 4 番目の準位で、4 番目の粒子が 2 番目の準位で、$\cdots$ の時、$\{1, 1, 4, 2, \cdots\}$ と書く。
2. **粒子に番号を付けない方法**
   準位ごとに何個の粒子があるかを指定する。

[*2] ここは、教科書に対応する部分はない。P112 に書いてあることが分かるように付け足した。

$\{l\}$	$=$	$\{$	1,	2,	3,	4,	$\cdots\}$
粒子 1			○				
粒子 2			○				
粒子 3						○	
粒子 4				○			
$\vdots$							
計			2	1	0	1	

つまり、

$$\boxed{r' = \{n_l\} = \{2, 1, 0, 1, \dots, \}\ \text{で指定}}$$

1 の方法は、粒子数一定のカノニカル分布に向いている。2 は、粒子数一定の状態を選び出すのは難しいので、グランドカノニカルに向いている。フェルミ統計やボース統計では 2 でグランドカノニカル分布を使う。

(5) $\langle n_l \rangle$ の導出[*3]

① 大分配関数の計算

(3) 式の r' に $\{n_l\}$ を対応させることが出来る。全粒子数は、

$$N_{r'} = \sum_l n_l \tag{12}$$

全エネルギーは、1 粒子のエネルギー固有値 (準位) を ϵ_l とすると、

$$E_{r'} = \sum_l n_l \epsilon_l \tag{13}$$

なので、大分配関数は、

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_{\{n_l\}}{}' e^{-(\sum_l n_l \epsilon_l - \mu \sum_l n_l)/k_{\mathrm{B}}T} \tag{14}$$

ここで、$\sum'_{\{n_l\}}$ は、フェルミ粒子とボース粒子が満たす固有状態で足し合わせる。

[*3] 教科書 P112〜115 に対応する。ただし、$g(\{n_l\})$ は分かりにくいので使わなかった。

(14) 式は、**指数関数の和を積に直せ**ば計算できる。$\beta = 1/(k_{\mathrm{B}}T)$ として、

$$\Xi(T,V,\mu) = \sum_{\{n_l\}}{}' \exp[-\beta \sum_l n_l \epsilon_l + \beta\mu \sum_l n_l] \tag{15}$$

$$= \sum_{\{n_l\}}{}' \exp[-\beta n_1 \epsilon_1 + \beta\mu n_1] \exp[-\beta n_2 \epsilon_2 + \beta\mu n_2] \cdots \tag{16}$$

$$= \sum_{\{n_l\}}{}' \prod_l \exp[-\beta n_l \epsilon_l + \beta\mu n_l] \tag{17}$$

$z = e^{\beta\mu}$ とすると

$$= \sum_{\{n_l\}}{}' \prod_l \left(ze^{-\beta\epsilon_l}\right)^{n_l} \tag{18}$$

教科書 P113(7.67) 式に従うと

$$= \sum_{n_1}{}' \sum_{n_2}{}' \sum_{n_3}{}' \cdots \prod_l \left(ze^{-\beta\epsilon_l}\right)^{n_l} \tag{19}$$

$$= \prod_l \sum_{n_l}{}' \left(ze^{-\beta\epsilon_l}\right)^{n_l} \tag{20}$$

$\Xi_l = \sum'_{n_l} \left(ze^{-\beta\epsilon_l}\right)^{n_l}$ とすると、Ξ_l の計算は、フェルミ統計とボース統計で違う。

1. フェルミ粒子

   同じ状態に 2 つ以上入れないから、$\boxed{n_l = 0, 1 \text{ だけ}}$。

   $$\Xi_l = 1 + ze^{-\beta\epsilon_l} \tag{21}$$

   1 項目は $n_l = 0$ で、2 項目は $n_l = 1$ から来る。

2. ボーズ粒子

   いくつでも入るので、$\boxed{n_l = 0, 1, 2, \ldots}$。

   $$\Xi_l = \sum_{n=0}^{\infty} \left(ze^{-\beta\epsilon_l}\right)^n = \sum_{n=0}^{\infty} r^n \tag{22}$$

   ここで、$r = ze^{-\beta\epsilon_l}$ とした。(22) 式は無限等比級数だから、$1/(1-r)$ と計算できるので、

   $$\Xi_l = \frac{1}{1 - ze^{-\beta\epsilon_l}} \tag{23}$$

② 2 粒子 2 準位系

簡単のために 1 粒子のエネルギー固有状態 (準位) を ϵ と $-\epsilon$ とする。

○カノニカル分布:

ボース統計　固有状態は、3 つ。エネルギーは、それぞれ $2\epsilon, -2\epsilon, 0$ だから、分配関数は、

$$Z = e^{-2\beta\epsilon} + e^{2\beta\epsilon} + 1 \tag{24}$$

フェルミ統計:　固有状態は、1 つで、エネルギーは、0 だから、分配関数は、

$$Z = 1 \tag{25}$$

○ グランドカノニカル分布:

ボース統計

$$\Xi = \prod_{l=1}^{2} \frac{1}{1 - ze^{-\beta\epsilon_l}} = \frac{1}{1 - ze^{\beta\epsilon}} \frac{1}{1 - ze^{-\beta\epsilon}} \tag{26}$$

フェルミ統計

$$\Xi = \prod_{l=1}^{2} (1 + ze^{-\beta\epsilon_l}) = (1 + ze^{\beta\epsilon})(1 + ze^{-\beta\epsilon}) \tag{27}$$

③ l 番目の準位にある粒子数の平均値

グランドカノニカル分布で、系が $\{n_l\}$ で指定される状態をとる確率は、

$$P(\{n_l\}) = \frac{1}{\Xi} \exp[-\beta \sum_l n_l \epsilon_l + \beta\mu \sum_l n_l] \tag{28}$$

ただし、この式が成り立つのは、フェルミ統計かボース統計を満たす $\{n_l\}$ だけで、それ以外の確率は 0 になる。これを使って、教科書 P114 の (7.74) 式を説明すると、

$$\boxed{\langle n_l \rangle = {\sum_{\{n_l\}}}' n_l P(\{n_l\})} \tag{29}$$

$$= {\sum_{\{n_l\}}}' n_l \frac{1}{\Xi} \exp[-\beta \sum_l n_l \epsilon_l + \beta\mu \sum_l n_l] \tag{30}$$

$$= \frac{1}{\Xi} {\sum_{\{n_l\}}}' \left(-\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial \epsilon_l}\right) \exp[-\beta \sum_l n_l \epsilon_l + \beta\mu \sum_l n_l] \tag{31}$$

$$= \frac{1}{\Xi} \left(-\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial \epsilon_l}\right) \Xi = \left(-\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial \epsilon_l}\right) \ln \Xi \tag{32}$$

$\Xi = \prod_l \Xi_l$ だから

$$= \left(-\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial \epsilon_l}\right)\sum_l \ln \Xi_l \tag{33}$$

(21) 式と (23) 式を代入すれば、教科書 (7.74) 式

$$\langle n_l \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_l - \mu)} \pm 1} \tag{34}$$

分母の $\pm$ は、$+$ がフェルミ統計で、$-$ がボース統計になる。

宿題 (5 月 7 日締め切り)

1. 1 粒子のエネルギー固有状態が 3 個ある 3 準位系を考える。それぞれの状態のエネルギー固有値は、$0, \epsilon, 2\epsilon$ で、粒子はたがいに相互作用していない理想気体とする。
   (a) 温度 T の熱溜に接しているとし、粒子がフェルミ統計、ボーズ統計に従う場合の**カノニカル分布**における分配関数をそれぞれ求めなさい。ただし、粒子数は $N = 3$ する。
   (b) さらに、化学ポテンシャルを μ の粒子溜めに接するとして、**グランドカノニカル分布**の大分配関数を求めなさい。ただし、$\mu < 0$ とする。
2. 粒子に区別がある古典力学に対応する統計に **(マクスウェル-) ボルツマン統計**がある。これは、粒子に番号をつけて固有状態を数え、最後に粒子数 N の $N!$ で割る。宿題 1 の 3 準位系で、カノニカル分布の分配関数 ($N = 3$) と、グランドカノニカル分布の大分配関数を求めなさい。また、粒子を区別するのにも関わらず、なぜ $N!$ で割るのか、説明しなさい。