

お知らせ: 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/tk210.html>

お知らせや宿題の解答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。

(1) 問題意識

固有状態の表し方

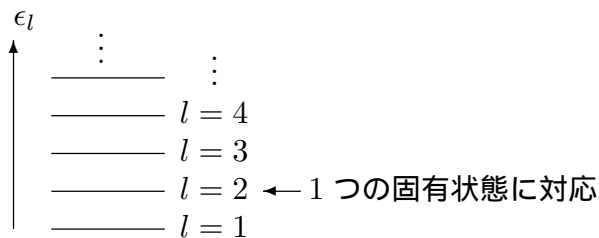
粒子が 1 つしかないとき

量子力学ではエネルギーはとびとびの値しか取らない。

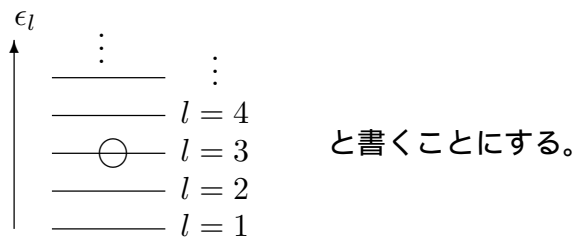
| | |
|---------------|----------------------|
| 固有状態 | l |
| 固有関数 | $\phi_l(\mathbf{r})$ |
| エネルギー固有値 (準位) | ϵ_l |

(量子力学 I 清水先生講義ノート No. 1P13 参照)

図で書くと



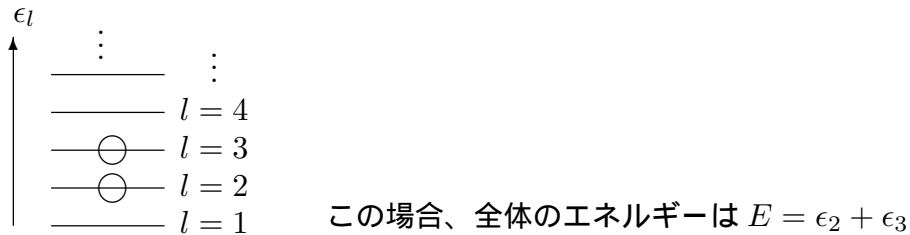
今、粒子が $l=3$ の状態にあるとき



*1 岩波基礎物理学シリーズ 7 「統計力学」、長岡洋介 著、岩波書店、P197-P209

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。



一般に l 番目の状態にある粒子の個数を n_l とすると、

$$E = \sum_l n_l \epsilon_l \quad (1)$$

n_l は確率的に分布するので $\langle \dots \rangle$ で平均を表すと、

$$\langle E \rangle = \sum_l \langle n_l \rangle \epsilon_l \quad (2)$$

つまり、 $\langle n_l \rangle$ が分れば $\langle E \rangle$ が計算できる。さらに、この $\langle E \rangle$ を使えば、全ての熱力学量を得ることが出来る。

(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、

$$Z(T, V, N) = \sum_r e^{-E_r/k_B T} \quad (3)$$

で与えられる。^{*2} 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、

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_N \sum_r e^{-(E_r - \mu N)/k_B T} \quad (4)$$

^{*2} *1 と同じ文献の P71(3.8) 式参照。ただし、記号が少し違う。

で与えられる。^{*3} 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、

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_{r'} e^{-(E_{r'} - \mu N_{r'}) / k_B T} \quad (5)$$

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 (「原子分子の量子力学」(3年後期) 参照)

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. パウリの排他律(付録参照^{*4})

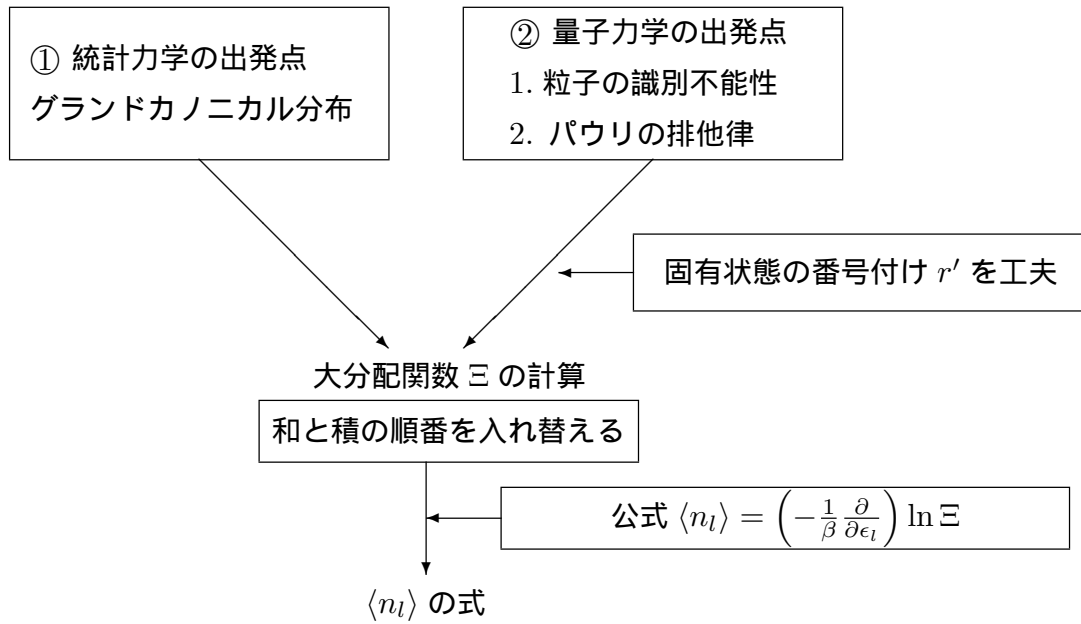
フェルミ粒子は同じ状態に 2 つ以上粒子が入れない。

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} *1 と同じ文献の P193(6.91) 式。ただし、記号が少し違う。

^{*4} または、*1 と同じ文献の P200 参照。

導出の流れ

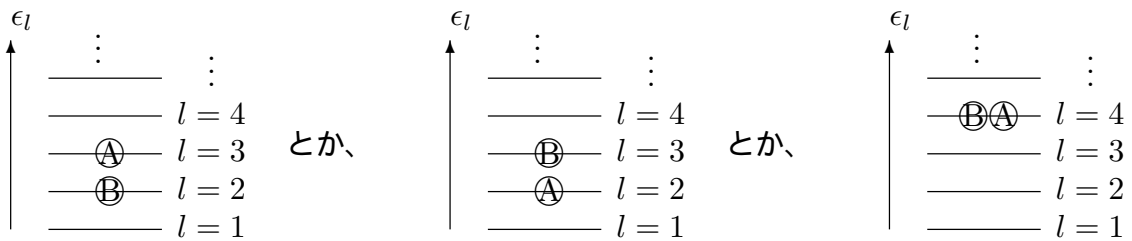


(3) 同種粒子の固有状態とその数え方

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。 $\epsilon_l, \phi_l(\mathbf{r})$

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

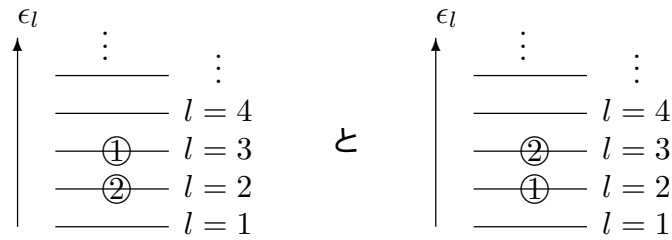


全体の固有関数は、1 番左の図ならば $\psi(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B) = \phi_3(\mathbf{r}_A)\phi_2(\mathbf{r}_B)$ と書ける。ただし、 $\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B$ は、A、B の粒子の位置を表す。

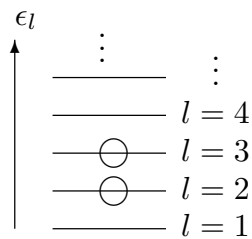
同種粒子(理想気体)

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



は許されず、重ね合わせの状態だけが OK (付録参照。あるいは、4. 多原子分子気体参照)。その重ね合わせの状態を



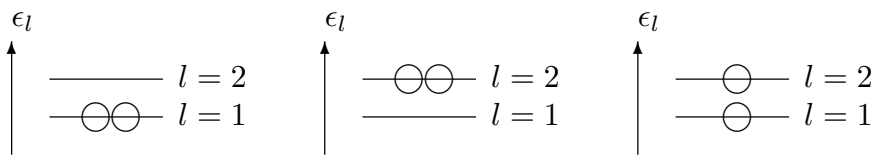
と表す。

フェルミ粒子とボース粒子

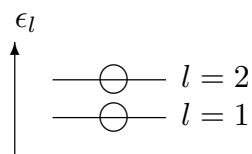
ボース粒子とフェルミ粒子で、固有状態が異なる。フェルミ粒子は、粒子力学の出発点
 2. パウリの排他律から、同じ状態に 2 つ以上粒子が入れない。ボース粒子にはこの制限はないから、

ボース粒子は、同じ状態にいくつでも入れる。

2 粒子 2 準位でいうと、ボース粒子は、



の 3 つが固有状態。フェルミ粒子は、



の 1 つしか無い。

固有状態の数え方^{*5}

ここまで、同種粒子系における理想気体の固有状態がどのようになるかを議論した。次に (5) 式で大分配関数を計算するために、固有状態の番号 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、 \dots の時、 $\{1, 1, 4, 2, \dots\}$ 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。

| | | | | | | | |
|----------|---|---|----|----|----|----|-----------|
| $\{l\}$ | = | { | 1, | 2, | 3, | 4, | \dots } |
| 粒子 1 | | | | | | | |
| 粒子 2 | | | | | | | |
| 粒子 3 | | | | | | | |
| 粒子 4 | | | | | | | |
| \vdots | | | | | | | |
| <hr/> | | | | | | | |
| 計 | | | 2 | 1 | 0 | 1 | |

つまり、

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

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。

(4) 大分配関数の計算^{*6}

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

$$N_{r'} = \sum_l n_l \quad (6)$$

^{*5} *1 と同じ文献の P201-202 「量子状態の粒子数表示」参照。

^{*6} *1 と同じ文献の P206-208 「大きな分配関数」参照。

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、

$$E_{r'} = \sum_l n_l \epsilon_l \quad (7)$$

なので、大分配関数は、

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum'_{\{n_l\}} e^{-(\sum_l n_l \epsilon_l - \mu \sum_l n_l)/k_B T} \quad (8)$$

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。

(8)式は、指数関数の和を積に直せば計算できる。 $\beta = 1/(k_B T)$ として、

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum'_{\{n_l\}} \exp[-\beta \sum_l n_l \epsilon_l + \beta \mu \sum_l n_l] \quad (9)$$

$$= \sum'_{\{n_l\}} \exp[-\beta n_1 \epsilon_1 + \beta \mu n_1] \exp[-\beta n_2 \epsilon_2 + \beta \mu n_2] \cdots \quad (10)$$

$$= \sum'_{\{n_l\}} \prod_l \exp[-\beta n_l \epsilon_l + \beta \mu n_l] \quad (11)$$

$z = e^{\beta \mu}$ とすると

$$= \sum'_{\{n_l\}} \prod_l (z e^{-\beta \epsilon_l})^{n_l} \quad (12)$$

和をあらわに書くと、

$$= \sum'_{n_1=0,1,2,\dots} \sum'_{n_2=0,1,2,\dots} \sum'_{n_3=0,1,2,\dots} \cdots \prod_l (z e^{-\beta \epsilon_l})^{n_l} \quad (13)$$

和と積の順番を入れ替えて、

$$= \prod_l \sum'_{n_l} (z e^{-\beta \epsilon_l})^{n_l} \quad (14)$$

$\Xi_l = \sum'_{n_l} (z e^{-\beta \epsilon_l})^{n_l}$ 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、 $n_l = 0, 1$ だけ。

$$\Xi_l = 1 + ze^{-\beta\epsilon_l} \quad (15)$$

1 項目は $n_l = 0$ で、2 項目は $n_l = 1$ からくる。

2. ボーズ粒子

いくつでも入るので、 $n_l = 0, 1, 2, \dots$ 。

$$\Xi_l = \sum_{n=0}^{\infty} (ze^{-\beta\epsilon_l})^n = \sum_{n=0}^{\infty} r^n \quad (16)$$

ここで、 $r = ze^{-\beta\epsilon_l}$ とした。(16) 式は無限等比級数だから、 $1/(1-r)$ と計算できるので、

$$\Xi_l = \frac{1}{1 - ze^{-\beta\epsilon_l}} \quad (17)$$

ただし、 $r = ze^{-\beta\epsilon_l} < 1$ でなければならない。

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、

$$Z = e^{-2\beta\epsilon} + e^{2\beta\epsilon} + 1 \quad (18)$$

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、

$$Z = 1 \quad (19)$$

• グランドカノニカル分布:

ボース統計

$$\Xi = \prod_{l=1}^2 \frac{1}{1 - ze^{-\beta\epsilon_l}} = \frac{1}{1 - ze^{\beta\epsilon}} \frac{1}{1 - ze^{-\beta\epsilon}} \quad (20)$$

フェルミ統計

$$\Xi = \prod_{l=1}^2 (1 + ze^{-\beta\epsilon_l}) = (1 + ze^{\beta\epsilon})(1 + ze^{-\beta\epsilon}) \quad (21)$$

(5) $\langle n_l \rangle$ の導出^{*7}

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、

$$P(\{n_l\}) = \frac{1}{\Xi} \exp[-\beta \sum_l n_l \epsilon_l + \beta \mu \sum_l n_l] \quad (22)$$

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、これらの統計が成り立たない $\{n_l\}$ に対する $P(\{n_l\})$ は 0 になる。例えば、フェルミ分布で $\{n_l\}$ の中で 1 つでも $n_l = 2$ があれば、 $P(\{n_l\}) = 0$ となる。

特定の l に対する n_l の平均は、この確率を使って、計算できる。

$$\langle n_l \rangle = \sum_{\{n_l\}} n_l P(\{n_l\}) \quad (23)$$

(22) 式を代入

$$= \sum_{\{n_l\}} n_l \frac{1}{\Xi} \exp[-\beta \sum_l n_l \epsilon_l + \beta \mu \sum_l n_l] \quad (24)$$

これは、 ϵ_l で微分する形に出来て、

$$= \frac{1}{\Xi} \sum_{\{n_l\}} \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_l} \right) \exp[-\beta \sum_l n_l \epsilon_l + \beta \mu \sum_l n_l] \quad (25)$$

ϵ_l の微分を $\sum'_{\{n_l\}}$ の外に出して、

$$= \frac{1}{\Xi} \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_l} \right) \sum'_{\{n_l\}} \exp[-\beta \sum_l n_l \epsilon_l + \beta \mu \sum_l n_l] \quad (26)$$

$\sum'_{\{n_l\}}$ を実行すると Ξ だから、

$$= \frac{1}{\Xi} \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_l} \right) \Xi = \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_l} \right) \ln \Xi \quad (27)$$

$\Xi = \prod_l \Xi_l$ だから

$$= \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_l} \right) \sum_{l'} \ln \Xi_{l'} \quad (28)$$

^{*7} *1 と同じ文献の P208-209 「粒子分布」参照。

微分は $l = l'$ にしかかからないから、

$$= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_l} \ln \Xi_l \quad (29)$$

(15) 式と (17) 式を代入すると、

$$= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_l} \{\pm \ln(1 \pm ze^{-\beta \epsilon_l})\} \quad (30)$$

対数の微分を計算すると、

$$= \mp \frac{1}{\beta} \frac{\mp \beta ze^{-\beta \epsilon_l}}{1 \pm ze^{-\beta \epsilon_l}} = \frac{ze^{-\beta \epsilon_l}}{1 \pm ze^{-\beta \epsilon_l}} \quad (31)$$

両辺を $ze^{-\beta \epsilon_l}$ で割って、 $z = e^{\beta \mu}$ を代入すると、

$$\langle n_l \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_l - \mu)} \pm 1} \quad (32)$$

分母の \pm は、+ がフェルミ統計で、- がボース統計になる。

付録: 波動関数の対称性(ガイダンスのスケジュール 4. 参照) *8

量子力学の出発点 1. 「粒子の識別不能性」と波動関数の関係を説明する。ここではもう一つ新しい出発点

3. 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 $\rightarrow a\psi + b\phi$ も量子状態

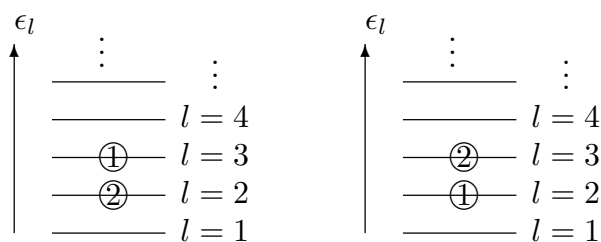
を使って量子力学の出発点 2. 「パウリの排他律」も導けることを示す。

粒子の識別不能性と波動関数は矛盾する?

量子力学の出発点 1. 「粒子の識別不能性」があると、粒子に番号はいつも付けられないのだろうか? しかし、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、新しい量子力学の出発点 3. 重ね合せの原理を考える。

今、仮に粒子に番号を付けて、次の 2 つの状態を考える。

*8 *1 と同じ文献の P197-200 参照。



1 番目の粒子の位置を \mathbf{r}_1 、2 番目を \mathbf{r}_2 と書いて、1 粒子の固有関数を $\phi_l(\mathbf{r})$ で表すとすると、左の状態は、 $\phi_3(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)$ 、右の状態は、 $\phi_3(\mathbf{r}_2)\phi_2(\mathbf{r}_1)$ と波動関数で書ける。しかし、量子力学ではこのどちらの状態も許されず、量子力学の出発点 3. 重ね合せの原理による重ね合わせの状態しか許されない。つまり、

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = a\phi_2(\mathbf{r}_1)\phi_3(\mathbf{r}_2) + b\phi_2(\mathbf{r}_2)\phi_3(\mathbf{r}_1) \quad (33)$$

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。

→ 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 = $|\psi|^2$ 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、 $|\psi|^2$ が変わる 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 $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ は、

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = c\psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \text{ で、 } |c|^2 = 1 \quad (34)$$

を満たさなければならない。ここで、 c は $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$ 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

$$= c^2\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (35)$$

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

つまり、

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \pm\psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (36)$$

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

結局、

| | |
|---------|---|
| ボース粒子: | 入れ替えても値が変わらない。 例えば、 $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ |
| 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、 $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = -\psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ |

2 粒子 2 準位の場合 ($l = 1, 2$)

全粒子の波動関数は、(33) 式同様、

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = a\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) + b\phi_1(\mathbf{r}_2)\phi_2(\mathbf{r}_1) \quad (37)$$

と表せる。

ボース粒子は、(36) 式に代入して、

$$a\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) + b\phi_1(\mathbf{r}_2)\phi_2(\mathbf{r}_1) = a\phi_1(\mathbf{r}_2)\phi_2(\mathbf{r}_1) + b\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) \quad (38)$$

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

$$a\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) + b\phi_1(\mathbf{r}_2)\phi_2(\mathbf{r}_1) = -a\phi_1(\mathbf{r}_2)\phi_2(\mathbf{r}_1) - b\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) \quad (39)$$

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

$$\text{ボース粒子} \quad \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = a\{\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) + \phi_1(\mathbf{r}_2)\phi_2(\mathbf{r}_1)\} \quad (40)$$

$$\text{フェルミ粒子} \quad \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = a\{\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) - \phi_1(\mathbf{r}_2)\phi_2(\mathbf{r}_1)\} \quad (41)$$

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。このことから量子力学の出発点 2. パウリの排他律が導ける。

宿題 (5 月 13 日締め切り)

- 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。この時、(5) 式の r' を系統的に数え上げなさい。
2. 粒子に区別がある古典力学に対応する統計に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。