2005 年度統計力学 II 授業ノート 1

量子力学 I と統計力学 I の復習、スピン

2005.4.18 担当 吉森 明

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/tkII05.htm

宿題の解答、授業の反省や質問の回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 角運動量[*1]

○ 角運動量は、ベクトル $\hat{\boldsymbol{l}}$ で、量子力学 I では、微分演算子として定義した。極座標で書くと、

$$\hat{l}_x = i\hbar \left(\sin\phi \frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta \cos\phi \frac{\partial}{\partial\phi} \right) \tag{1}$$

$$\hat{l}_y = i\hbar \left(-\cos\phi \frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta \sin\phi \frac{\partial}{\partial\phi} \right) \tag{2}$$

$$\hat{l}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial\phi} \tag{3}$$

$$\hat{\boldsymbol{l}}^2 = \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2 \tag{4}$$

○ 固有値、固有関数

$\hat{\boldsymbol{l}}^2$ と $\hat{l}_z$ は、同時対角化可能なので、共通の固有関数を持つ。今、仮にそれを $\psi(\theta,\phi)$ とかくと、

$$\hat{\boldsymbol{l}}^2 \psi(\theta\phi) = a\psi(\theta\phi) \tag{5}$$

$$\hat{l}_z \psi(\theta\phi) = b\psi(\theta\phi) \tag{6}$$

a と b は固有値で、実数を取る。

$\psi(\theta,\phi)$ の具体的な形は分かっていて、名前がついている。

$$\boxed{\psi(\theta,\phi) = Y_{lm}(\theta,\phi) : \text{球面調和関数}} \tag{7}$$

添え字 l と m は、固有値と関係している。

[*1] 量子力学 I 講義ノート No. 4 を参照のこと。

固有値 a, b 求まっている。$a = l(l+1), b = m$ だから、つまり、

$$\boxed{\begin{aligned}\hat{\boldsymbol{l}}^2 Y_{lm}(\theta,\phi) &= l(l+1)Y_{lm}(\theta,\phi) \\ \hat{l}_z Y_{lm}(\theta,\phi) &= mY_{lm}(\theta,\phi)\end{aligned}} \tag{8}$$

○ 縮退度

$Y_{lm}(\theta,\phi)$ は、2 つの整数の組 (l, m) で指定される。ただし、l は、マイナスはなく、$l = 0, 1, 2, \ldots$ となる。m は l によって取れる範囲が違う。つまり、$-l \le m \le l$ だから、m は、$2l+1$ 個の値を取る。例えば、$l = 1$ のとき、$m = -1, 0, 1$ で、m は 3 つ。

$\hat{\boldsymbol{l}}^2$ の固有値は、l だけで決まって、m によらない。$Y_{lm}(\theta,\phi)$ と $Y_{lm'}(\theta,\phi)$ は、同じ固有値 $l(l+1)$ を与える。m は $2l+1$ この値をとるので、

$$\boxed{\hat{\boldsymbol{l}}^2 \text{ の固有値は } 2l+1 \text{ 個に縮退している}}$$

○ 水素原子

$$H = \frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon r} = \frac{1}{2m}\left[\left(\frac{\hbar}{i}\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right)^2 + \frac{\hat{\boldsymbol{l}}^2}{r^2}\right] \tag{9}$$

エネルギーの縮退は、$\hat{\boldsymbol{l}}^2$ の固有値の縮退と同じ。したがって、

エネルギー: $2l+1$ 個に縮退

2　スピン[*2]

○スピンは内部自由度と言われる。古典力学では 1 つの粒子は自由度として位置 $\mathbf{r} = (x, y, z)$ しかない。ところが、

$$\boxed{\text{実験}} \longleftarrow \text{この 3 つの自由度だけでは説明できない。}$$

そこで、新しい自由度:スピン自由度が導入された。スピン自由度はスピン $\hat{\mathbf{S}} = (\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z)$ という物理量として**観測される**。つまり、量子力学では 1 つの粒子の自由度 (物理量) として、位置 $\mathbf{r}$ とスピン $\hat{\mathbf{S}}$ の 2 つ考えなければならない。

○スピンの性質

1. 角運動量 $\hat{\boldsymbol{l}}$ と同じ数学的構造: $\boxed{\hat{\mathbf{S}}\text{: 演算子}}$

$$\hat{\boldsymbol{l}}^2 Y_{lm}(\theta, \phi) = l(l+1) Y_{lm}(\theta, \phi) \tag{10}$$

$$\hat{l}_z Y_{lm}(\theta, \phi) = m Y_{lm}(\theta, \phi) \qquad \text{ただし、} -l \leq m \leq l \tag{11}$$

$$\updownarrow$$

$$\hat{\mathbf{S}}^2 v(s_z) = s(s+1) v(s_z) \tag{12}$$

$$\hat{S}_z v(s_z) = s_z v(s_z) \qquad \text{ただし、} -s \leq s_z \leq s \tag{13}$$

ここで、$\boxed{v(s_z)\text{: スピンの固有関数}}$。スピンの固有関数は、位置の関数では無い。(13) 式から、スピンも $2s+1$ **個に縮退している**。

2. 古典的な類推ができない。

角運動量—古典的な自由度 θ, ϕ

$$\hat{l}_x = i\hbar \left(\sin\phi \frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta \cos\phi \frac{\partial}{\partial\phi} \right), \hat{l}_y = \cdots \tag{14}$$

$$\updownarrow$$

スピンにはこういう対応は無い。古典的な自由度は対応しない。

[*2] ここでは必要なことだけ簡単に触れる。くわしくは、量子力学 II で勉強して下さい。

○ $\boxed{\textbf{通常 1 つの粒子はスピンの値を 1 つしかとらない。}}$

角運動量	例えば 1 つの電子は $J = 0, 1, 2, \ldots$ どれでもとれる。
	$\updownarrow$
スピン	電子 1/2、中性子 1/2、陽子 (水素原子の核)1/2 — フェルミ粒子
	光子 1、重水素の原子核 1 — ボゾン粒子

3 同種粒子系の統計 (教科書 §7-4,7-5)

(1) フェルミ粒子とボーズ粒子

古典力学: 同じ種類の N 個の粒子

$$\mathbf{r}_1\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_2\mathbf{p}_2, \mathbf{r}_3\mathbf{p}_3, \ldots, \mathbf{r}_N\mathbf{p}_N \tag{15}$$

ハミルトニアンは、$H = H(\mathbf{r}_1\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_2\mathbf{p}_2, \mathbf{r}_3\mathbf{p}_3, \ldots, \mathbf{r}_N\mathbf{p}_N)$ と書ける。位置と運動量を両方書くのは面倒なので、$H = H(1, 2, \ldots, N)$ とすると、同種粒子だから、

$$H(1, 2, \ldots, N) = H(2, 1, \ldots, N) \tag{16}$$

つまり、粒子を適当に入れ替えてもエネルギーは、変わらない。

量子力学: この古典力学における同種粒子の性質は量子力学でも大きな影響を持つ。量子力学なので、運動量を外してスピンを加えると、エネルギーの固有関数は、

$$\psi(\mathbf{r}_1, s_1, \mathbf{r}_2, s_2, \ldots, \mathbf{r}_N, s_N) = \psi(1, 2, \ldots, N) \tag{17}$$

と表せる。ところが、同種粒子なので、

$$\psi(1, 2, \ldots, N) \tag{18}$$

が固有関数ならば、

$$\psi(2, 1, \ldots, N) \tag{19}$$

も固有関数で縮退している (同じエネルギー固有値を与える)。

独立ではないが、それらの**重ね合せの状態**

$$C_1\psi(1, 2, \ldots, N) + C_2\psi(2, 1, \ldots, N) \tag{20}$$

も同じ固有値を与える。C_1 と C_2 は、任意の定数なので、このような組み合わせは、無限にある。しかし、実際は**特別な条件を満たす固有関数しか存在しない**。

$$\boxed{\psi(1, 2, \ldots, N) = \pm\psi(2, 1, \ldots, N)} \tag{21}$$

$+$ と $-$ は粒子の種類によって決まっていて、名前がついている。

$$
\begin{aligned}
+&: \quad \text{ボーズ粒子} \\
-&: \quad \text{フェルミ粒子}
\end{aligned}
$$

理想気体の例: 教科書 P109 にあるように、理想気体は、

$$1\text{ 粒子の固有関数 } \phi_k(m) \text{ と } 1 \text{ 粒子のエネルギー固有値 } \epsilon_k$$

がある。粒子が 2 個のときの

$$
\begin{gathered}
\text{全体の固有値が } E = \epsilon_1 + \epsilon_2 \text{ となる全体の固有関数:} \\
\longrightarrow \phi_1(1)\phi_2(2) \text{ と } \phi_2(1)\phi_1(2) \text{ とこの 2 つの重ね合せ}
\end{gathered}
$$

が考えられるが、実際存在しているのは、

$$\phi_1(1)\phi_2(2) + \phi_2(1)\phi_1(2) \tag{22}$$
$$\phi_1(1)\phi_2(2) - \phi_2(1)\phi_1(2) \tag{23}$$

の 2 種類しかない。(22) 式がボーズ粒子で、(23) 式がフェルミ粒子に対応する。

$\boxed{\phi_1 = \phi_2 = \phi \textbf{ の時}}$

フェルミ粒子: $\psi(1)\phi(2) - \phi(1)\psi(2) = 0$ だから、存在しない。

$\boxed{\text{フェルミ粒子は同じ状態に 2 つ以上粒子が入れない。}}$(パウリの排他律)

(2) 微視状態の数え方

古典力学では N 個の粒子の微視状態 (教科書 P23 参照) は、粒子に番号を付けて、それぞれの位置と運動量で指定される。

$$
\begin{aligned}
&\{q_l, p_l\} = \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \ldots, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \mathbf{p}_3, \ldots, \mathbf{p}_N\} \text{ と} \\
&\{q_l, p_l\} = \{\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3, \ldots, \mathbf{p}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_3, \ldots, \mathbf{p}_N\} \text{ は、別の微視状態}
\end{aligned} \tag{24}
$$

少なくとも、一端番号を付けて、後で $N!$ で割る。

量子力学では、微視状態は、1 つ 1 つの固有状態 (1 つの固有関数) が対応する。(1) の理想気体の例でいうと、ボース粒子は

$$\phi_1(1)\phi_1(2) \text{ と} \tag{25}$$
$$\phi_2(1)\phi_2(2) \text{ と} \tag{26}$$
$$\phi_1(1)\phi_2(2) + \phi_2(1)\phi_1(2) \tag{27}$$

は、全部違う微視的状態。

ボース統計、フェルミ統計、ボルツマン統計の微視的状態の数え方

ボース統計: 粒子の入れ替えに対して (21) 式の $+$ が満たされる固有状態の数をかぞえる。ボース粒子に適応される。

フェルミ統計: 粒子の入れ替えに対して (21) 式の $-$ が満たされる固有状態の数をかぞえる。フェルミ粒子に適応される。

ボルツマン統計: すべての粒子に番号を付け、番号で区別される状態を別の微視状態とし、最後に $N!$ で割る。古典粒子に適応される。

1 粒子固有状態の数 $>>$ 粒子数の時 (古典粒子系)、3 つの統計は同じになる。したがって、計算は最も簡単な**ボルツマン統計で良い!**

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、微視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**
   それぞれの準位を何個粒子がとるかを指定する。

$\{k\}$	$=$	$\{$	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、

$$\boxed{\{n_k\} = \{2, 1, 0, 1, \ldots, \}\text{ で微視状態を指定}}$$

1 の方法は、最初に番号付けして微視状態を数えるボルツマン統計に向いている。しかし、フェルミ統計やボース統計では明らかに 2 の方が便利。

2 の方法で、全粒子数は、

$$N(\{n_k\}) = \sum_k n_k \tag{28}$$

全エネルギーは、k 番目の固有状態のエネルギー固有値を ϵ_k とすると、

$$E(\{n_k\}) = \sum_k n_k \epsilon_k \tag{29}$$

グランドカノニカル分布は

$$P(\{n_k\}) = \frac{1}{\Xi} \exp[-\beta \sum_k n_k \epsilon_k + \beta\mu \sum_k n_k] \tag{30}$$

$$= \frac{1}{\Xi} \exp[-\beta n_1 \epsilon_1 + \beta\mu n_1] \exp[-\beta n_2 \epsilon_2 + \beta\mu n_2] \cdots \tag{31}$$

$$= \frac{1}{\Xi} \prod_k \exp[-\beta n_k \epsilon_k + \beta\mu n_k] \tag{32}$$

$z = e^{\beta\mu}$ とすると

$$= \frac{1}{\Xi} \prod_k \left(z e^{-\beta\epsilon_k}\right)^{n_k} \tag{33}$$

(3) 2 準位系

1 粒子のエネルギー固有状態が 2 個の場合 (教科書 P44 参照) を考える。それぞれの準位のエネルギー固有値は、ϵ と $-\epsilon$ とする。

○カノニカル分布: 粒子数が 2 の場合、

ボース統計　微視的状態は、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、

$$Z = e^{-2\beta\epsilon} + e^{2\beta\epsilon} + 1 \tag{34}$$

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

$$Z = 1 \tag{35}$$

ボルツマン統計　微視的状態は、2 つだが、$N!$ で割る前は 4 つあって、エネルギーは、それぞれ $0, 0, 2\epsilon, -2\epsilon$ だから、分配関数は、

$$Z = \frac{1}{2!}(2 + e^{-2\beta\epsilon} + e^{2\beta\epsilon}) \tag{36}$$

○ グランドカノニカル分布: 教科書にしたがって、

ボース統計

$$\Xi = \prod_{k=1}^{2} \frac{1}{1 - z e^{-\beta\epsilon_k}} = \frac{1}{1 - z e^{\beta\epsilon}} \frac{1}{1 - z e^{-\beta\epsilon}} \tag{37}$$

フェルミ統計

$$\Xi = \prod_{k=1}^{2}(1+ze^{-\beta\epsilon_k}) = (1+ze^{\beta\epsilon})(1+ze^{-\beta\epsilon}) \tag{38}$$

宿題 (4 月 25 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 (統計力学 I 試験問題参照) 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、ボルツマン統計に従う場合の**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. ルジャンドル多項式の定義から、$\hat{l}^2$ の固有値が $2l+1$ 個に縮退していることを示せ。