

量子力学

第8回目 (6/8)

2AM 前期木曜2限

先進工学部マテリアル創成工学科 田村隆治

tamura☺rs.tus.ac.jp

認証コード : 8006

エルミート共役な演算子

演算子 \hat{P} のエルミート共役な演算子 \hat{P}^\dagger を以下の式で定義する。

$$\langle m|\hat{P}^\dagger|n\rangle^* = \langle n|\hat{P}|m\rangle \quad \forall \Psi_m, \forall \Psi_n$$

※ 行列 $\langle m|\hat{P}|n\rangle$ を演算子 \hat{P} の定義と見なせば、 \hat{P}^\dagger を簡単に求めることができる。

※ \hat{P} がエルミート演算子であれば、 $\langle n|\hat{P}|m\rangle = \langle m|\hat{P}|n\rangle^*$ なので $\hat{P}^\dagger = \hat{P}$ 。エルミート演算子のエルミート共役な演算子は自分自身である。そのため、エルミート演算子は**自己共役演算子**ともよばれる。

左辺を少し変形して、

$$(\text{左辺}) = \langle m|\hat{P}^\dagger|n\rangle^* = \langle \hat{P}^\dagger n|m\rangle \quad \therefore \langle \hat{P}^\dagger n|m\rangle = \langle n|\hat{P}|m\rangle$$

$|m\rangle$ は任意のケットなので、

$$\langle n|\hat{P} = \langle \hat{P}^\dagger n|$$

$$\langle n|\hat{P}^\dagger = \langle \hat{P} n|$$

※演算子 \hat{P} と Ψ_n の順序を変えると、 \dagger (ダガー)が付く。

※ 右式は、左式で \hat{P} を \hat{P}^\dagger とすると、 $(\hat{P}^\dagger)^\dagger = \hat{P}$ (次スライド参照)より得られる。

※この両式がブラ・ケットの計算に便利なことを今後学習する。

特に、 \hat{P} がエルミート演算子の場合、

$$\langle n|\hat{P} = \langle \hat{P} n|$$

※これをエルミート演算子の定義に用いても良い。
ただちにエルミート演算子の定義式が得られる。

エルミート共役の性質

$$(\hat{P}^\dagger)^\dagger = \hat{P}$$

$$\begin{aligned}\langle m|\hat{P}|n\rangle &= \langle \hat{P}^\dagger m|n\rangle = \langle n|\hat{P}^\dagger m\rangle^* = \langle n|\hat{P}^\dagger|m\rangle^* = \langle (\hat{P}^\dagger)^\dagger n|m\rangle^* \\ &= \langle m|(\hat{P}^\dagger)^\dagger n\rangle = \langle m|(\hat{P}^\dagger)^\dagger|n\rangle\end{aligned}$$

$$(\hat{P}\hat{Q})^\dagger = \hat{Q}^\dagger\hat{P}^\dagger$$

$$\begin{aligned}\langle m|(\hat{P}\hat{Q})^\dagger|n\rangle &= \langle \hat{P}\hat{Q}m|n\rangle = \langle \hat{Q}m|\hat{P}^\dagger|n\rangle = \langle \hat{Q}m|\hat{P}^\dagger n\rangle = \langle m|\hat{Q}^\dagger|\hat{P}^\dagger n\rangle \\ &= \langle m|(\hat{Q}^\dagger\hat{P}^\dagger)|n\rangle\end{aligned}$$

$$(c\hat{Q})^\dagger = c^*\hat{Q}^\dagger$$

$$\langle m|(c\hat{Q})^\dagger|n\rangle = \langle (c\hat{Q})m|n\rangle = c^*\langle \hat{Q}m|n\rangle = c^*\langle m|\hat{Q}^\dagger|n\rangle = \langle m|(c^*\hat{Q}^\dagger)|n\rangle$$

$$(\hat{P} \pm \hat{Q})^\dagger = \hat{P}^\dagger \pm \hat{Q}^\dagger$$

$$\begin{aligned}\langle m|(\hat{P} \pm \hat{Q})^\dagger|n\rangle &= \langle (\hat{P} \pm \hat{Q})m|n\rangle = \langle \hat{P}m|n\rangle \pm \langle \hat{Q}m|n\rangle \\ &= \langle m|\hat{P}^\dagger|n\rangle \pm \langle m|\hat{Q}^\dagger|n\rangle = \langle m|(\hat{P}^\dagger \pm \hat{Q}^\dagger)|n\rangle\end{aligned}$$

第8回目で学ぶ内容

一粒子の調和振動について、時間に依存しないシュレディンガー方程式の解法と、得られる解の意味について理解する。また、固体の比熱について再考する。

古典力学の復習

ニュートンの運動方程式 $m \frac{d^2 x}{dt^2} = -kx$ m : 粒子の質量
 k : 力の定数

解 : $x = A \sin(\omega t + \alpha)$ ただし、 $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$

ポテンシャルエネルギー $V(x) = \frac{1}{2}kx^2 = \frac{1}{2}m\omega^2x^2$

全エネルギー $E = \frac{1}{2}m\omega^2 A^2$

※振動エネルギーは振幅の二乗 A^2 に比例

※振動エネルギーは連続的に変化できる

一次元調和振動子

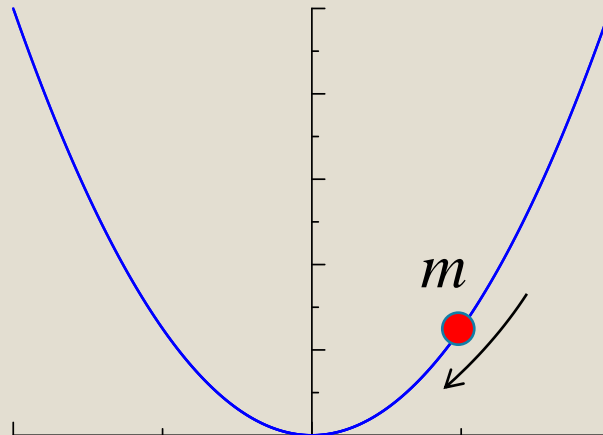
ハミルトニアン $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2$

時間に依存しないSchrödinger方程式

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$$

※ m は粒子の質量。 ω は古典力学では角振動数を意味する。

※ハミルトニアンにはもはや振動という意味合いはない。あるのは、放物線型ポテンシャルである。その意味で無限に深い箱型ポテンシャル問題とポテンシャルの形状が違うだけである。



一次元調和振動子のハミルトニアン

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 = \frac{1}{2m} [\hat{p}^2 + (m\omega x)^2]$$

ハミルトニアンを次の演算子を用いて書き換えよう。

$$\hat{a} \equiv \frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}} (m\omega \hat{x} + i\hat{p})$$

$$\hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}} (m\omega \hat{x} - i\hat{p})$$

※ \hat{a}^\dagger を得る際に課題7の解答を使った。

※ \hat{a}^\dagger 、 \hat{a} は非エルミート演算子の例である。

※ $\hat{a}^\dagger \hat{a}$ はエルミート演算子であり、オブザーバブル（観測可能量）である。

$\hat{a}^\dagger \hat{a}$ が何を表すか調べてみる。

$$\hat{a}^\dagger \hat{a} = \frac{1}{2\hbar m\omega} [(m\omega \hat{x})^2 + \hat{p}^2 - \hbar m\omega] = \frac{1}{2\hbar m\omega} ((m\omega \hat{x})^2 + \hat{p}^2) - \frac{1}{2} = \frac{\hat{H}}{\hbar\omega} - \frac{1}{2}$$

$$\hat{H} = \hbar\omega \left(\hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} \right)$$

※ \hat{a}^\dagger を**生成演算子**、 \hat{a} を**消滅演算子**とよぶ。その理由は後でみる。

※ $\hat{N} \equiv \hat{a}^\dagger \hat{a}$ を**数演算子**とよぶ。その理由は後でみる。次に示すように、数演算子 \hat{N} の固有関数 $|v\rangle$ はそのままハミルトニアン \hat{H} の固有関数となる。

$$\hat{N}|\nu\rangle = \nu|\nu\rangle$$

$$\hat{H}|\nu\rangle = \hbar\omega\left(\hat{N} + \frac{1}{2}\right)|\nu\rangle = \hbar\omega\left(\nu + \frac{1}{2}\right)|\nu\rangle$$

$$E_\nu = \hbar\omega\left(\nu + \frac{1}{2}\right)$$

※ 以上より、一次元調和振動子の固有関数と固有値を求めることは、数演算子 \hat{N} の固有関数と固有値を求める問題に等しいことがわかった。

※ そこで、数演算子 \hat{N} の固有関数 $|\nu\rangle$ と固有値 ν を求めよう。

次に、 \hat{a} 、 \hat{a}^\dagger の性質を調べる。まず、交換関係を調べる。

$$\begin{aligned}\hat{a}\hat{a}^\dagger &= \frac{1}{2\hbar m\omega}(m\omega\hat{x} + i\hat{p})(m\omega\hat{x} - i\hat{p}) = \frac{1}{2\hbar m\omega}((m\omega\hat{x})^2 + \hat{p}^2 - im\omega\hat{x}\hat{p} + im\omega\hat{p}\hat{x}) \\ &= \frac{1}{2\hbar m\omega}[(m\omega\hat{x})^2 + \hat{p}^2 - im\omega[\hat{x}, \hat{p}]] = \frac{1}{2\hbar m\omega}[(m\omega\hat{x})^2 + \hat{p}^2 + \hbar m\omega]\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\hat{a}^\dagger\hat{a} &= \frac{1}{2\hbar m\omega}(m\omega\hat{x} - i\hat{p})(m\omega\hat{x} + i\hat{p}) = \frac{1}{2\hbar m\omega}((m\omega\hat{x})^2 + \hat{p}^2 + im\omega\hat{x}\hat{p} - im\omega\hat{p}\hat{x}) \\ &= \frac{1}{2\hbar m\omega}[(m\omega\hat{x})^2 + \hat{p}^2 + im\omega[\hat{x}, \hat{p}]] = \frac{1}{2\hbar m\omega}[(m\omega\hat{x})^2 + \hat{p}^2 - \hbar m\omega]\end{aligned}$$

$$\therefore [\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \frac{1}{2\hbar m\omega}(2\hbar m\omega) = 1 \quad \boxed{[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1}$$

※ この交換関係だけで、驚くべきことに、固有値が求まってしまう。

演算子 \hat{a}^\dagger, \hat{a} の性質

$|\nu\rangle$ が \hat{N} の固有関数とする。従って、 $\hat{N}|\nu\rangle = \nu|\nu\rangle$

$\hat{a}^\dagger|\nu\rangle$ に \hat{N} を作用させる。

$$\hat{N}(\hat{a}^\dagger|\nu\rangle) = \hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a}^\dagger|\nu\rangle = \hat{a}^\dagger(\hat{a}^\dagger\hat{a} + 1)|\nu\rangle = \hat{a}^\dagger(\nu + 1)|\nu\rangle = (\nu + 1)(\hat{a}^\dagger|\nu\rangle)$$

$\hat{a}^\dagger|\nu\rangle$ も固有関数。 \hat{a}^\dagger は固有値を1増やす演算子。

$\hat{a}|\nu\rangle$ に \hat{N} を作用させる。

$$\hat{N}(\hat{a}|\nu\rangle) = \hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a}|\nu\rangle = (\hat{a}\hat{a}^\dagger - 1)\hat{a}|\nu\rangle = \hat{a}(\hat{a}^\dagger\hat{a} - 1)|\nu\rangle = (\nu - 1)(\hat{a}|\nu\rangle)$$

$\hat{a}|\nu\rangle$ も固有関数。 \hat{a} は固有値を1減らす演算子。

数演算子 \hat{N} の固有値

ここで、次の量を考える。

$$\langle\hat{a}\nu|\hat{a}\nu\rangle = \langle\nu|\hat{a}^\dagger\hat{a}\nu\rangle = \nu\langle\nu|\nu\rangle = \nu \quad \therefore \langle\hat{a}\nu|\hat{a}\nu\rangle \geq 0 \text{なので } \nu \geq 0$$

ここで、 ν が整数でないとする。 $0 < \nu < 1$ と仮定し次の量を考える。

$$\begin{aligned} \langle\hat{a}\hat{a}\nu|\hat{a}\hat{a}\nu\rangle &= \langle\nu|\hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a}\nu\rangle = \langle\nu|\hat{a}^\dagger(\hat{a}\hat{a}^\dagger - 1)\hat{a}\nu\rangle \\ &= \langle\nu|\hat{a}^\dagger\hat{a}(\hat{a}^\dagger\hat{a} - 1)\nu\rangle = (\nu - 1)\langle\nu|\hat{a}^\dagger\hat{a}\nu\rangle = (\nu - 1)\nu \end{aligned}$$

最左辺は0以上の数、最右辺は負の数となり矛盾。

従って、 ν は整数である。また、 $\nu \geq 0$ より、 ν には最小値が存在する。

数演算子 \hat{N} の固有値

ν の最小値を μ とする。このとき以下の式が成り立つ。

$$\hat{a}|\mu\rangle = 0$$

※ $\hat{a}\Psi_\mu = 0$ と理解すれば良い。 $\hat{a}\Psi_\mu$ という状態は粒子の存在確率がゼロ、従って、そのような状態は存在しない。

両辺に \hat{a}^\dagger をかけると、

$$\hat{a}^\dagger \hat{a}|\mu\rangle = \hat{N}|\mu\rangle = 0 \quad \text{従って、}\mu = 0。 \nu\text{の最小値は}0\text{である。}$$

数演算子 \hat{N} の固有関数と固有値は以下のように表される。

$$\hat{N}|n\rangle = n|n\rangle \quad n = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$$

以上より、一次元調和振動子の固有値が求められた。

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega \quad n = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$$

※用いたのは交換関係だけである。

2023.6.8

固有関数の規格化

$|n\rangle$ が規格化されているとして、 $|n+1\rangle$ の規格化条件を求める。

$$\langle \hat{a}^\dagger n | \hat{a}^\dagger n \rangle = \langle n | \hat{a} \hat{a}^\dagger n \rangle = \langle n | (\hat{a}^\dagger \hat{a} + 1) n \rangle = (n + 1)$$

$$|n + 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{n + 1}} \hat{a}^\dagger |n\rangle$$

固有関数の規格化

n を $n-1$ として、

$$\begin{aligned}|n\rangle &= \frac{1}{\sqrt{n}} \hat{a}^\dagger |n-1\rangle = \frac{1}{\sqrt{n}} \hat{a}^\dagger \frac{1}{\sqrt{n-1}} \hat{a}^\dagger |n-2\rangle \\&= \frac{1}{\sqrt{n}} \hat{a}^\dagger \frac{1}{\sqrt{n-1}} \hat{a}^\dagger \frac{1}{\sqrt{n-2}} \hat{a}^\dagger |n-3\rangle = \dots \\&= \frac{1}{\sqrt{n}} \hat{a}^\dagger \frac{1}{\sqrt{n-1}} \hat{a}^\dagger \frac{1}{\sqrt{n-2}} \hat{a}^\dagger \dots \frac{1}{\sqrt{1}} \hat{a}^\dagger |0\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}^\dagger)^n |0\rangle\end{aligned}$$

$$|n+1\rangle = \frac{1}{\sqrt{n+1}} \hat{a}^\dagger |n\rangle$$

数演算子 \hat{N} の固有値と固有関数

$$\hat{N}|n\rangle = n|n\rangle$$

固有値: $n = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$

$$\text{固有関数: } |n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}^\dagger)^n |0\rangle$$

※ $|n\rangle$ はそのままハミルトニアンの固有関数になる。

※基底状態 $|0\rangle$ を求めれば、 \hat{a}^\dagger を次々と作用させることで一般の状態 $|n\rangle$ が求められる。

基底エネルギー E_0

$$\hat{H}|0\rangle = \hbar\omega \left(\hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} \right) |0\rangle = \frac{\hbar\omega}{2} |0\rangle \quad \therefore E_0 = \frac{\hbar\omega}{2} \quad \text{零点エネルギー}$$

基底状態 $|0\rangle$ の導出

$$\hat{a}|0\rangle = 0$$

$$\therefore \hat{a}|0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}}(m\omega\hat{x} + i\hat{p})|0\rangle = 0 \quad \therefore (m\omega\hat{x} + i\hat{p})|0\rangle = 0$$

$$\therefore \left(m\omega x + \hbar \frac{d}{dx}\right)\Psi_0 = 0 \quad \therefore \frac{d\Psi_0}{dx} = -\frac{m\omega x}{\hbar}\Psi_0$$

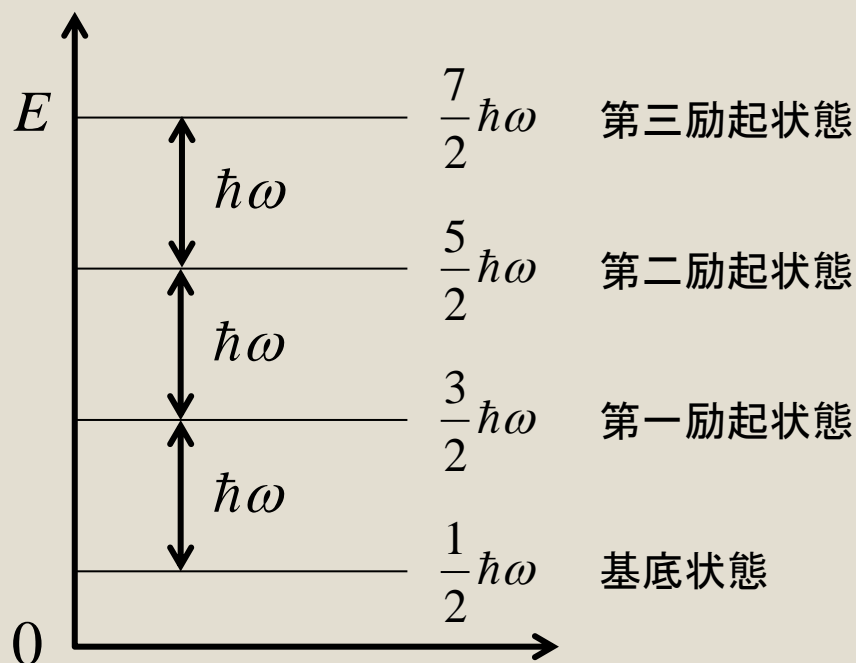
$$\therefore \Psi_0 = C e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}$$

※基底状態 $|0\rangle$ のことを「真空」とよぶことがある。このとき、 \hat{a}^\dagger は真空に量子を一つ生み出す演算子、逆に \hat{a} は量子を一つ消す演算子とみることができる。 \hat{a}^\dagger を生成演算子、 \hat{a} を消滅演算子とよぶのはこのためである。

※ $\hat{N} \equiv \hat{a}^\dagger \hat{a}$ が数演算子と呼ばれるのは、量子の数を与える演算子だからである。

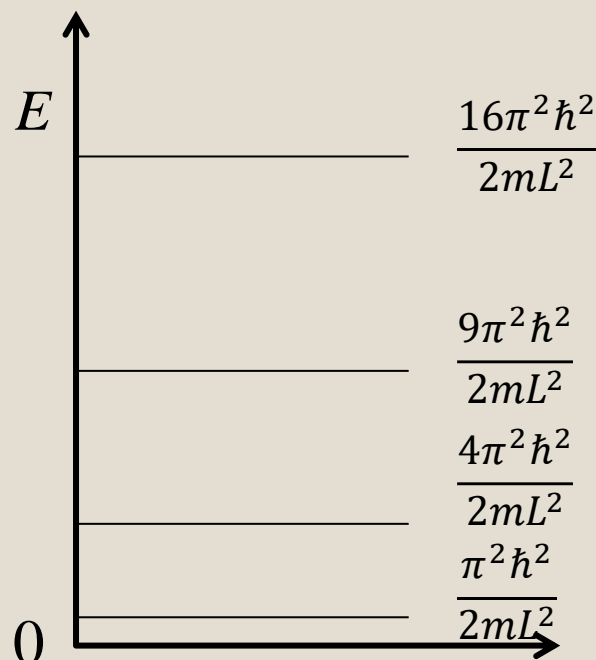
一次元調和振動子のエネルギー固有値

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



井戸型ポテンシャルの場合

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2} = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$



※古典力学では、振動エネルギーは振幅の二乗に比例し、振幅は連続的な値をとるのに対し、量子力学では振動エネルギーは不連続となる。

一次元調和振動子の固有状態

固有関数: $|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}^\dagger)^n |0\rangle$

固有値: $E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad n = 0, 1, 2, \dots$

基底状態 $\Psi_0(x) = e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}$

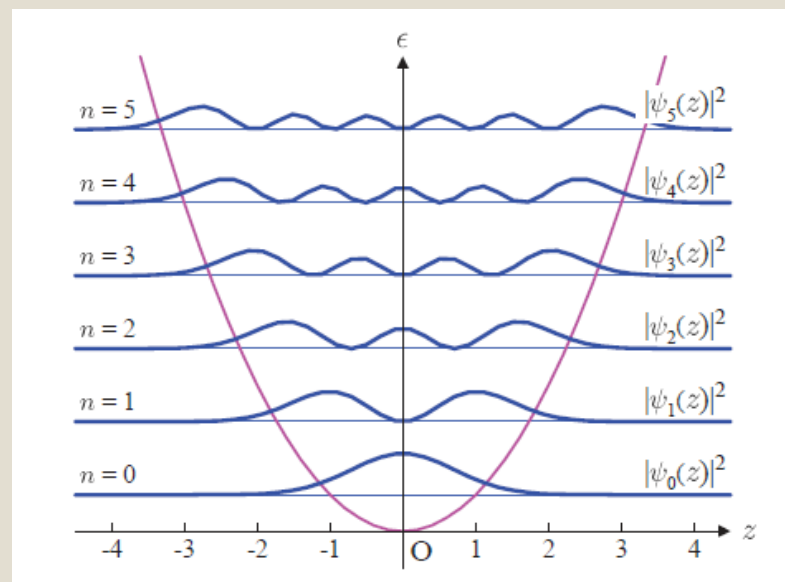
第一励起状態 $\Psi_1(x) = x e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}$

第二励起状態 $\Psi_2(x) = \left(x^2 - \frac{\hbar}{2m\omega}\right) e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}$

第三励起状態 $\Psi_3(x) = \left(x^3 - \frac{3\hbar}{2m\omega}x\right) e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}$

※ただし、規格化していない。

n=0~5のときの存在確率



※エネルギーが上がるにつれ、粒子の存在確率が外部に広がっていく様子がわかる。

例題：一次元調和振動子の基底状態の固有関数
 $\Psi_0(x) = C e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}$ を規格化せよ。(10分)

積分公式 $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$ を用いよ。

例題：基底状態の固有関数 $\Psi_0(x) = C e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}$ を規格化せよ。(10分)

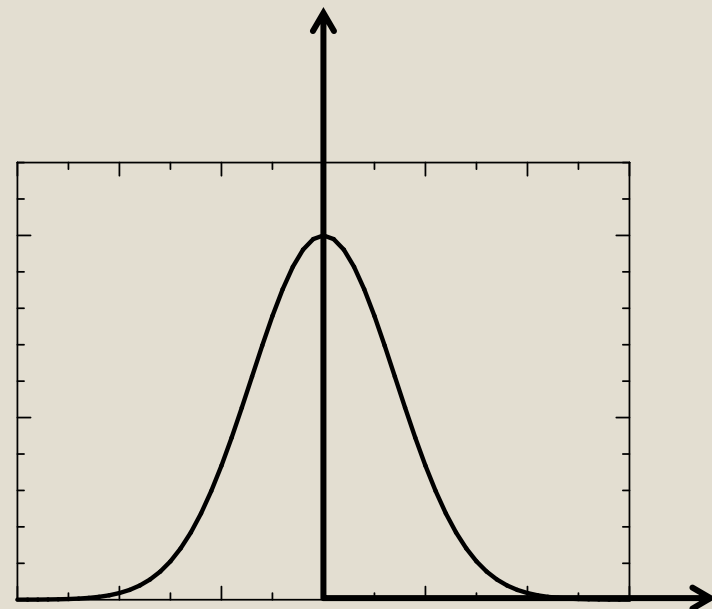
規格化条件 $\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi_0|^2 dx = 1$

$a = \frac{m\omega}{2\hbar}$ とおいて、

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi_0|^2 dx = |C|^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2ax^2} dx = 1 \quad \Psi$$

積分公式 $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$ より、

$$|C|^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2ax^2} dx = |C|^2 \sqrt{\frac{\pi}{2a}} = 1, \therefore C = \left(\frac{2a}{\pi}\right)^{1/4} = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4}$$



規格化された固有関数

$$\Psi_0 = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} e^{-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}}$$

※絶対零度では粒子は基底状態(エネルギー最低状態)にある。有限の温度では、粒子は励起状態をしめるようになる。次に、励起状態をしめる確率を考える。

固有状態 $|n\rangle$ をとる確率(一般論)

$$P(E_n) = \frac{1}{z} \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) \quad \text{確率なので、} \sum_{n=0}^{\infty} P(E_n) = 1$$

$$\text{従って、} \quad z = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right)$$

※ z は一粒子分配関数とよばれる。分配関数については後で説明する。

一次元調和振動子の場合

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

$$\begin{aligned} z &= \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{(n + 1/2)\hbar\omega}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{n\hbar\omega}{k_B T}\right) \\ &= \frac{\exp(-\hbar\omega/2k_B T)}{1 - \exp(-\hbar\omega/k_B T)} \end{aligned}$$

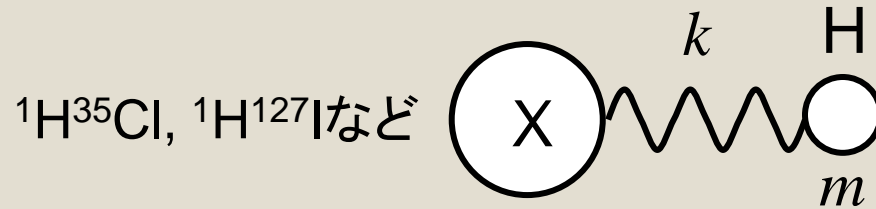
※等比数列の和

$$\therefore \frac{1}{z} = \frac{1 - \exp(-\hbar\omega/k_B T)}{\exp(-\hbar\omega/2k_B T)} = e^{\hbar\omega/2k_B T} (1 - e^{-\hbar\omega/k_B T})$$

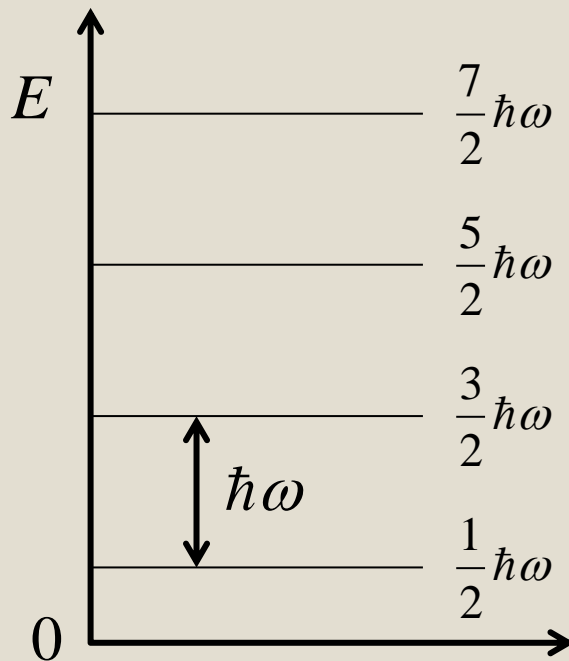
$$\text{状態}|n\rangleをとる確率: \quad P(E_n) = (1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}) e^{-n\hbar\omega/k_B T}$$

$$\text{基底状態}|0\rangleをとる確率: \quad P(E_0) = 1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}$$

XH分子の振動



エネルギー固有値



$$k = 500 \text{ N/m} \quad \hbar = 1.05 \times 10^{-34} \text{ Js}$$

$$m = 1.7 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

X原子を十分重いと見なし、一粒子の調和振動として扱おう。

エネルギー間隔

$$\hbar\omega = \hbar \sqrt{\frac{k}{m}} = 5.7 \times 10^{-20} \text{ J} = 0.36 \text{ eV}$$

室温

$$300k_B = 4.1 \times 10^{-21} \text{ J} = 0.026 \text{ eV}$$

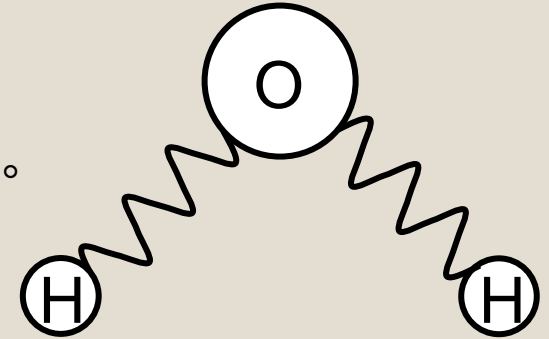
粒子が基底状態
 $|0\rangle$ にいる確率

$$P(E_0) = 1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} = 1 - e^{-\frac{5.7 \times 10^{-20}}{4.1 \times 10^{-21}}} = 0.999999$$

室温で励起される分子は、100万分子のうち1分子。一般に、分子振動は室温では基底状態にあると考えて問題ない。

H₂O分子の振動

※分子振動は一般に基底状態にあることが分かった。
ここでは、光のエネルギーを受け取って基底状態から第一励起状態に遷移する条件を考える。



O原子が十分重いと近似

エネルギー保存則

吸収の条件

振動エネルギーの間隔 $h\nu_o$ = フォトンのエネルギー $h\nu_p$

$$k \approx 500 \text{ N/m}$$

$$m = 1.7 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\therefore \nu_p = \nu_o$$

$$\text{吸収波長 } \lambda = \frac{c}{\nu_p} = \frac{c}{\nu_o} = 2\pi c \sqrt{\frac{m}{k}} \quad \therefore \nu_o = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

$$\therefore \lambda = 2\pi \times 3.0 \times 10^8 \sqrt{\frac{1.7 \times 10^{-27}}{500}} = 3.48 \times 10^{-6} = 3.5 \mu\text{m}$$

水分子は数 μm の赤外線を吸収。

※人の体の大部分を占めるのは水である。数 μm の赤外線が暖房として最も効率が良い。

分子が吸収する赤外線の波長は力の定数 k で決まる。

※**赤外分光法**: 赤外線の吸収波長から分子を同定する手法

体系のエネルギー

※ややアドバンスな内容

【統計力学】温度 T の体系がエネルギー E_n の量子状態をとる確率は、
 $P(E_n) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right)$ で与えられる。 $Z = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right)$

※ここでは1個の粒子でなく、**多数**の粒子を考えていることに注意。

エネルギー期待値 $E = \sum_{n=0}^{\infty} E_n P(E_n)$ ただし、 $P(E_i) = \frac{\exp(-E_i/kT)}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right)}$

※粒子の数が十分多いと観測値は期待値と一致する。なぜか。サイコロを十分多数回振れば、出た目の平均値が正確に3.5になる。同じように、粒子が十分多数存在すれば、一粒子の平均値は正確に期待値に一致するであろう。

分配関数

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\beta E_n)$$

$$\because \beta \equiv \frac{1}{k_B T}$$

変形して、 $E = \frac{1}{Z} \sum_{n=0}^{\infty} E_n e^{-\beta E_n} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln\left(\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n}\right) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$

エネルギー

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$$

定積比熱

$$C_v = \frac{dE}{dT}$$

※系の大きさが一定と考えればよい。

※分配関数 Z が分かれば、系のエネルギーや比熱を求めることができる。

N 個の独立した調和振動子からなる系

i 番目の調和振動子の量子数を n_i とすると、全エネルギーは、

$$E_{n_1, n_2, n_3, \dots, n_N} = \sum_{i=1}^N E_{n_i} \quad \text{ただし、} E_{n_i} = \left(n_i + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega$$

※互いに独立した振動子を考えているので、全エネルギーはそれぞれの振動子のエネルギーの和になる。

分配関数はすべての状態に関する和をとることで求まる。

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots \sum_{n_N=0}^{\infty} \exp(-\beta E_{n_1, n_2, n_1, \dots, n_N}) \\ &= \sum_{n_1=0}^{\infty} \exp(-\beta E_{n_1}) \sum_{n_2=0}^{\infty} \exp(-\beta E_{n_2}) \dots \sum_{n_N=0}^{\infty} \exp(-\beta E_{n_N}) = z^N \end{aligned}$$

$$\text{ただし、} z \equiv \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\beta E_n) \quad \text{一個の振動子の分配関数}$$

エネルギーの期待値(従って、エネルギー)は、

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln z \quad \text{ただし、} z = \frac{\exp(-\hbar \omega / 2 k_B T)}{1 - \exp(-\hbar \omega / k_B T)}$$

固体の比熱(再考): アインシュタイン模型

1モル(N_A 個)の原子からなる固体を考え、各原子はx,y,z方向に同じ角振動数 ω で調和振動を行うものとする。

※原子間の相互作用を考えないこのモデルはアインシュタイン模型とよばれる。

$3N_A$ 個の調和振動子があるので、分配関数は、

$$Z = z^{3N_A} \quad \text{ただし、} z = \frac{\exp(-\hbar\omega/2k_B T)}{1 - \exp(-\hbar\omega/k_B T)}$$

固体の振動エネルギーは、

$$\begin{aligned} E &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -3N_A \frac{\partial}{\partial \beta} \ln z = -3N_A \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \frac{\exp\left(-\frac{\hbar\omega\beta}{2}\right)}{1 - \exp(-\hbar\omega\beta)} \\ &= -3N_A \frac{\partial}{\partial \beta} \left[\ln \exp\left(-\frac{\hbar\omega\beta}{2}\right) - \ln(1 - \exp(-\hbar\omega\beta)) \right] \\ &= 3N_A \frac{\partial}{\partial \beta} \left[\frac{\hbar\omega\beta}{2} + \ln(1 - \exp(-\hbar\omega\beta)) \right] = 3N_A \left[\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega \exp(-\hbar\omega\beta)}{1 - \exp(-\hbar\omega\beta)} \right] = \frac{3N_A}{2} \hbar\omega + \frac{3N_A \hbar\omega}{\exp(\hbar\omega\beta) - 1} \end{aligned}$$

固体の定積比熱は、

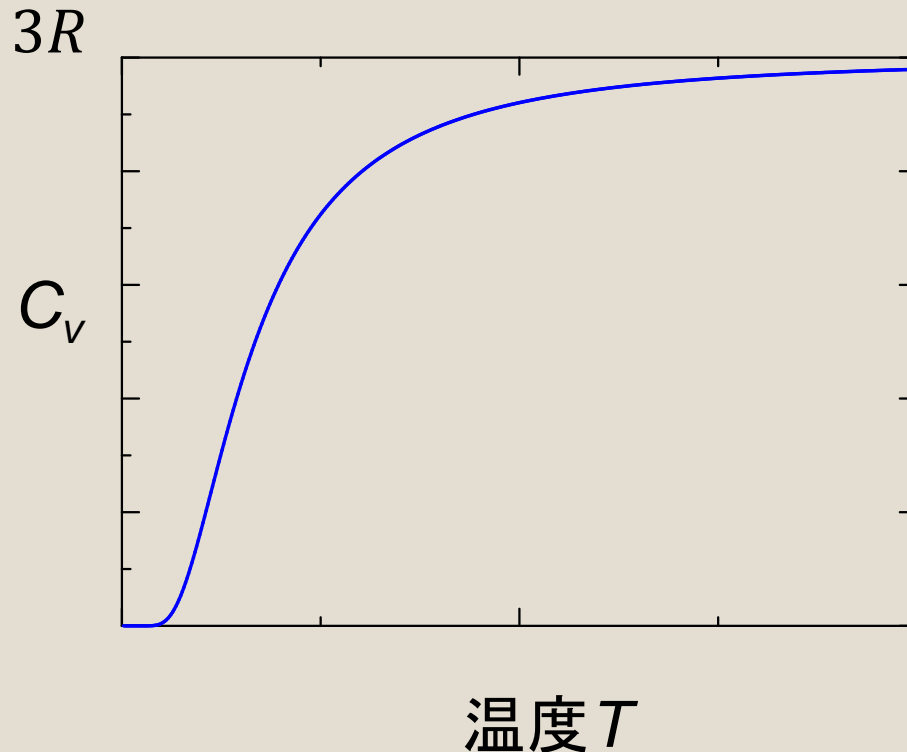
$$\begin{aligned} C_V &= \frac{dE}{dT} = \frac{d\beta}{dT} \frac{d}{d\beta} \left[\frac{3N_A}{2} \hbar\omega + \frac{3N_A \hbar\omega}{\exp(\hbar\omega\beta) - 1} \right] = \frac{1}{k_B T^2} \frac{3N_A (\hbar\omega)^2 \exp(\hbar\omega\beta)}{(\exp(\hbar\omega\beta) - 1)^2} \quad \because \beta \equiv \frac{1}{k_B T} \\ &= 3N_A k_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp(\hbar\omega/k_B T)}{(\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1)^2} \end{aligned}$$

アインシュタインの比熱の式

アインシュタイン模型

$$C_V = \frac{3R \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 e^{\hbar\omega/k_B T}}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2}$$

アインシュタインの比熱の式



$T \rightarrow \infty$ で $C_V \cong 3R$

デュロンプティ則と一致

$T \rightarrow 0$ で、

$$C_V \cong 3R \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 e^{-\hbar\omega/k_B T}$$

$\rightarrow 0$ 比熱はゼロに漸近

$$\because \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{x^2}{e^x} = \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{2x}{e^x} = \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{2}{e^x} = 0$$

※このように、アインシュタイン模型は、絶対零度で固体の比熱がゼロになることを説明することに成功した。

第8回目のまとめ

以下の内容を良く消化して、人に説明できるようにしましょう。

一次元調和振動子

エネルギー固有関数: $|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}^\dagger)^n |0\rangle$

エネルギー固有値: $E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad n = 0, 1, 2, \dots$

レポート課題(30分)

一次元調和振動子の第一励起状態 $|1\rangle$ の規格化された固有関数を求めよ。

$$|1\rangle = \frac{1}{\sqrt{1!}} \hat{a}^\dagger |0\rangle \quad \text{基底状態}|0\rangle : \Psi_0 = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} e^{-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}}$$

※ \hat{a}^\dagger の定義

$$\hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}} (m\omega \hat{x} - i\hat{p}) \quad \text{ただし、} \hat{x} = x, \hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dx}$$

ヒント>>tamura☺rs.tus.ac.jpまで

※提出方法

〆切: 6/14(水)

提出先: LETUS

フォーマット: 手書き・ワープロいずれも可

ファイル形式: PDF

ファイル名書式: "82xxxxx材料太郎.pdf"