

# 量子力学

第9回目 (6/15)

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 : 4471

## 数演算子 $\hat{N}$ の固有値

$\nu$ の最小値を $\mu$ とする。このとき以下の式が成り立つ。

$$\hat{a}|\mu\rangle = 0 \quad \text{※ } \hat{a}\Psi_\mu = 0 \text{ と理解すれば良い。 } \hat{a}\Psi_\mu \text{ という状態は存在確率がゼロなので、物理的に存在しない状態である。}$$

両辺に $\hat{a}^\dagger$ をかけると、 ※  $|\mu\rangle$ は固有ケットなので固有値を有する。

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

以上より、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。

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

※ 従って、一次元調和振動子の固有値は以下の式で与えられる。

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

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 $|n\rangle$ の規格化

先ほどの関係式を繰り返し用いよう。

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

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

## 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:  $n = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$

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

※下に示すように、 $|n\rangle$ はそのままハミルトニアン $\hat{H}$ の固有関数になる。

※基底状態 $|0\rangle$ さえ求めておけば、 $\hat{a}^\dagger$ を次々と作用させることで全ての固有状態が得られる。

## ハミルトニアン $\hat{H}$ の固有値

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

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

## 基底状態 $|0\rangle$ の導出

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

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

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

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

一次元調和振動子の基底状態

基底エネルギー $E_0$

$$\hat{H}|0\rangle = \hbar\omega\left(\hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{1}{2}\right)|0\rangle = \frac{\hbar\omega}{2}|0\rangle$$

$$\therefore E_0 = \frac{\hbar\omega}{2}$$

零点エネルギー

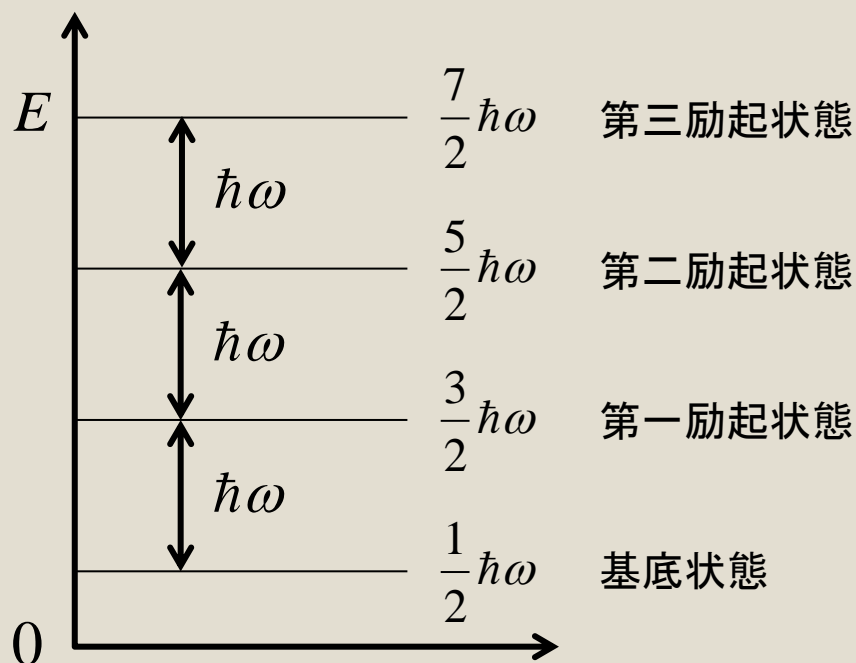
※このように原子は絶対零度でも振動している。これを**零点振動**という。

※基底状態 $|0\rangle$ のことを「真空」とよぶことがある。このとき、 $\hat{a}^\dagger$ は真空にエネルギー $\hbar\omega$ をもった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。

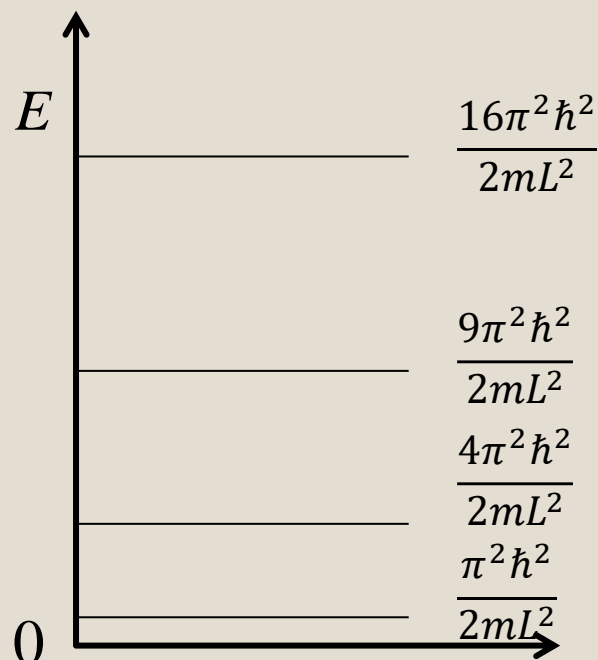
# 一次元調和振動子のエネルギー固有値

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



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。

# 一次元調和振動の固有状態

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

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

n=0~5のときの存在確率

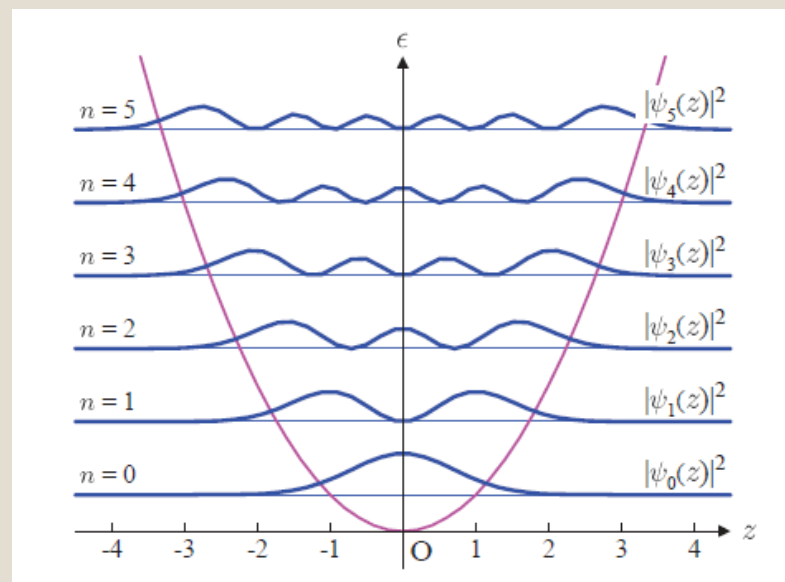
基底状態  $\Psi_0(x) = e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}$

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。



※エネルギーが高くなるにつれ、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  $\Psi_0(x) = Ce^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}$  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、

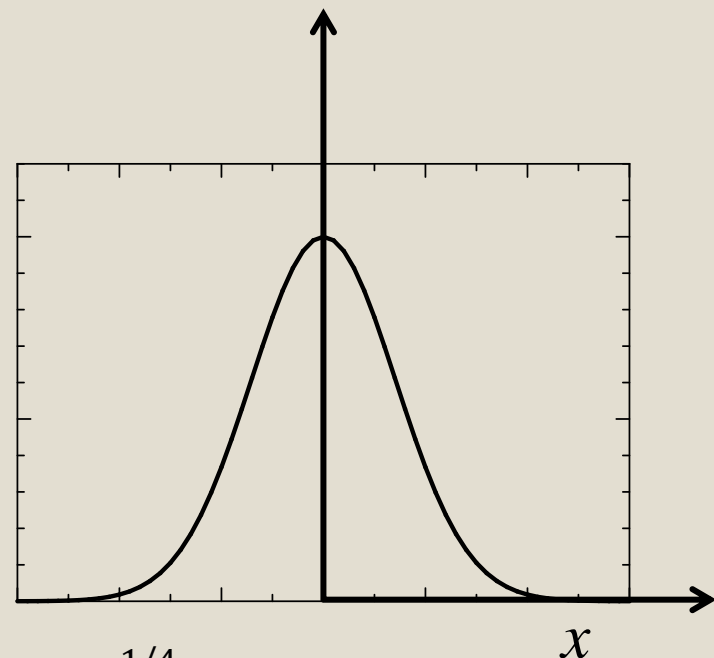
$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi_0|^2 dx = |C|^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2ax^2} dx = 1 \quad \Psi$$

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

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





# 第9回目で学ぶ内容

一粒子の調和振動の応用として、2原子分子および固体の振動について学ぶ。

これまでのまとめ

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

## 粒子が固有状態 $n$ 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

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

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

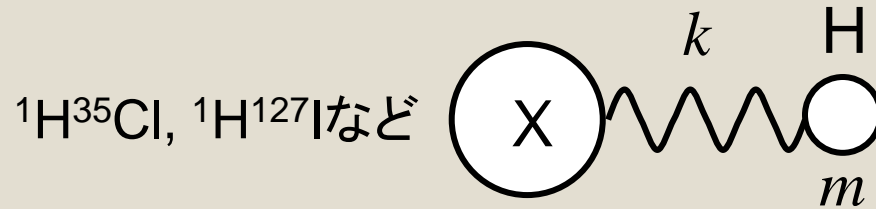
$$\therefore \frac{1}{z} = \frac{1 - \exp(-\hbar\omega/k_B T)}{\exp(-\hbar\omega/2k_B T)} = e^{\hbar\omega/2k_B T} (1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}) \quad \text{※等比数列の和}$$

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

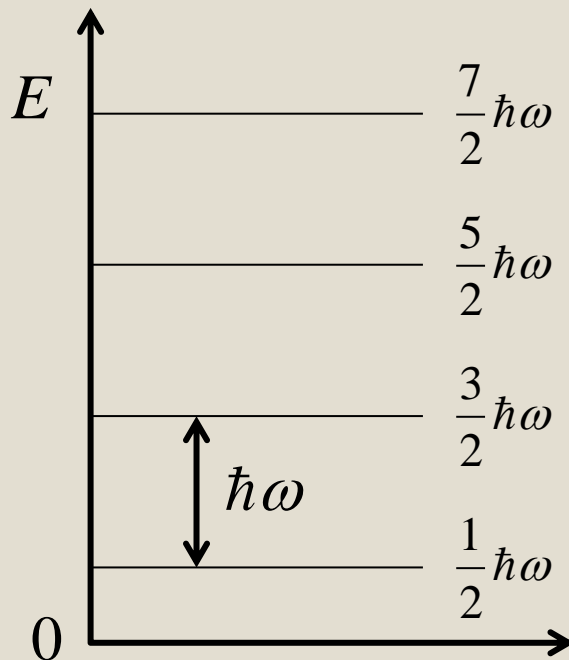
$$\text{基底状態}|0\rangle\text{をとる確率:} \quad P(E_0) = 1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}$$

※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。

# 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

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

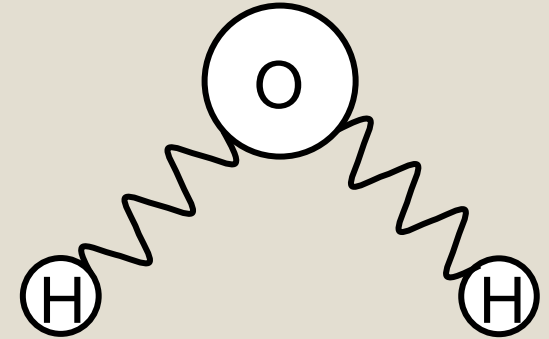
粒子が基底状態  
 $|0\rangle$ にいる確率

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

室温で励起されている分子は、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。

# H<sub>2</sub>O分子の振動

※分子振動は一般に基底状態にある。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ための必要条件を考える。



O原子が十分重いと近似

## エネルギー保存則

振動エネルギーの間隔  $h\nu_o = \text{フォトンのエネルギー} h\nu_p$        $k \approx 500 \text{ N/m}$   
 $m = 1.7 \times 10^{-27} \text{ kg}$

$$\therefore \nu_p = \nu_o$$

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

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

**水分子は赤外線を吸収。**

※人体の大部分(約60%)を占めるのは水でなので、人間を温める目的には、波長数 $\mu\text{m}$ の赤外線が最も適している。

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

## 2原子分子の並進と振動

### 2原子分子の運動エネルギー

$$E_K = \frac{m_1 \dot{x}_1^2}{2} + \frac{m_2 \dot{x}_2^2}{2} \quad \text{変数変換} \quad x_G = \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2}{m_1 + m_2} \quad x = x_1 - x_2$$
$$\dot{x}_G = \frac{m_1 \dot{x}_1 + m_2 \dot{x}_2}{m_1 + m_2} = \frac{m_1 \dot{x}_1 + m_2 (\dot{x}_1 - \dot{x})}{m_1 + m_2} = \dot{x}_1 - \frac{m_2}{m_1 + m_2} \dot{x}, \therefore \dot{x}_1 = \dot{x}_G + \frac{m_2}{m_1 + m_2} \dot{x}$$
$$\dot{x}_2 = \dot{x}_1 - \dot{x} = \dot{x}_G - \frac{m_1}{m_1 + m_2} \dot{x}$$
$$E_K = \frac{m_1}{2} \left( \dot{x}_G + \frac{m_2}{m_1 + m_2} \dot{x} \right)^2 + \frac{m_2}{2} \left( \dot{x}_G - \frac{m_1}{m_1 + m_2} \dot{x} \right)^2 = \frac{m_1 + m_2}{2} \dot{x}_G^2 + \frac{1}{2} \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \dot{x}^2$$
$$= \frac{M}{2} \dot{x}_G^2 + \frac{\mu}{2} \dot{x}^2 \quad M \equiv m_1 + m_2 \quad \mu \equiv \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad \text{換算質量}$$

### 2原子分子の運動エネルギー

$$E_K = \frac{M}{2} \dot{x}_G^2 + \frac{\mu}{2} \dot{x}^2$$

### ハミルトニアン

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dx_G^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + V(x - x_0)$$

$x_0$  : 平衡距離

### 時間に依存しないS.E.

$$\hat{H}\Psi(x_G, x) = E\Psi(x_G, x)$$

## 2原子分子の並進と振動

変数分離形を仮定  $\Psi(x_G, x) = \phi(x_G)\varphi(x)$

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dx_G^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + V(x - x_0) \right] \phi(x_G)\varphi(x) = E\phi(x_G)\varphi(x)$$

変形して、

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{1}{\phi(x_G)} \frac{d^2}{dx_G^2} \phi(x_G) = \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{\varphi(x)} \frac{d^2}{dx^2} \varphi(x) - V(x - x_0) + E$$

左辺は $x_G$ のみの関数、右辺は $x$ のみの関数。あらゆる $x_G$ 、 $x$ について成り立つためには、両辺とも定数でなければならない。そこで定数を $E_1$ とおく。

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dx_G^2} \phi(x_G) = E_1 \phi(x_G)$$

質量 $M=m_1+m_2$ の粒子の並進運動を表す。(学習済み)

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + V(x - x_0) \right] \varphi(x) = E_2 \varphi(x)$$

換算質量 $\mu$ を持った1粒子の振動を表す。(学習済み)

$$\because E_2 \equiv E - E_1$$

※エネルギー固有値 $E$ は、並進の固有値 $E_1$ と振動の固有値 $E_2$ の和となる。

## 2原子分子の並進と振動

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dx_G^2} \phi(x_G) = E_1 \phi(x_G) \quad \begin{array}{l} \text{固有関数: } \phi = e^{ikx_G} \quad -\infty < k < \infty \\ \text{エネルギー固有値: } E_1 = \frac{\hbar^2 k^2}{2M} \end{array}$$

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + V(x - x_0) \right] \varphi(x) = E_2 \varphi(x) \quad E_2 \equiv E - E_1$$

変数変換  $x' \equiv x - x_0$

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx'^2} + V(x') \right] \varphi(x' + x_0) = E_2 \varphi(x' + x_0) \quad \because dx' = dx$$

$\Psi(x') \equiv \varphi(x' + x_0)$ とおき、次いで変数  $x'$  を  $x$  にもどすと、

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \Psi(x) = E_2 \Psi(x) \quad \text{ただし、} V(\ddot{x}) = \frac{1}{2} \mu \omega^2 (x - x_0)^2$$

※これは一粒子の時間に依存しないS.E.に他ならない。

$$\begin{array}{l} \text{エネルギー固有値: } E_2 = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \\ \text{全エネルギー: } E = E_1 + E_2 = \frac{\hbar^2 k^2}{2M} + \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \end{array}$$

※2原子分子の振動エネルギーの固有値は、換算質量 $\mu$ をもった1粒子の振動エネルギーの固有値に等しい。

# N<sub>2</sub>分子の振動

$$\text{換算質量} \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

力の定数:  $k = 2290 \text{ N/m}$     原子量: 14

$$\text{換算質量(原子量単位)} \quad \mu = \frac{14 \times 14}{14 + 14} = 7 \quad \mu = \frac{7 \times 10^{-3}}{6.02 \times 10^{23}} = 1.16 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \sqrt{\frac{2290}{1.16 \times 10^{-26}}} = 4.44 \times 10^{14} \text{ /sec}$$

$$\text{エネルギー間隔: } \hbar\omega = 4.66 \times 10^{-20} \text{ J} = 0.291 \text{ eV} \quad \because \hbar = 1.05 \times 10^{-34} \text{ Js}$$

$$\because k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

$$\text{熱エネルギー(室温): } 300k_B = 4.14 \times 10^{-21} \text{ J} = 0.0258 \text{ eV}$$

## 固有状態 $n$ の占有確率

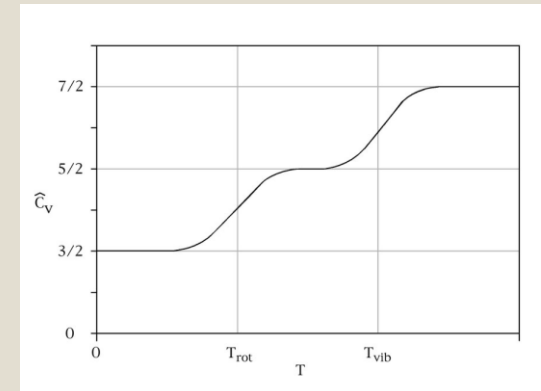
$$P(E_n) = (1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}) e^{-n\hbar\omega/k_B T}$$

基底状態と第一励起状態の占有確率

$$P(E_0) = 1 - e^{-\hbar\omega/k_B T} = 1 - e^{-\frac{0.291}{0.0258}} = 0.99999$$

$$P(E_1) = (1 - e^{-0.291/0.0258}) e^{-0.291/0.0258} = 0.00001$$

第一励起状態にある分子は、10万分子に1分子。  
室温では、N<sub>2</sub>分子は振動の基底状態にある。



※図は2原子分子気体の  
定積モル比熱



# 地球温暖化の原因

地球放射のピーク波長(地球全体の平均温度15°Cとする)

$$\text{ウィーンの変位則より、} \lambda_m = \frac{2.90 \times 10^{-3}}{273 + 15} = 10 \mu\text{m}$$

地球の黒体放射は10 $\mu\text{m}$ 付近にピークをもつ。

CO<sub>2</sub>分子の振動

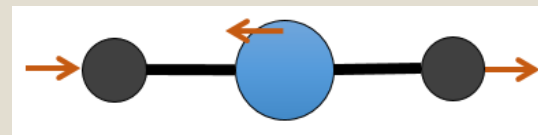
吸収波長

逆対称伸縮モード(2349 cm<sup>-1</sup>)

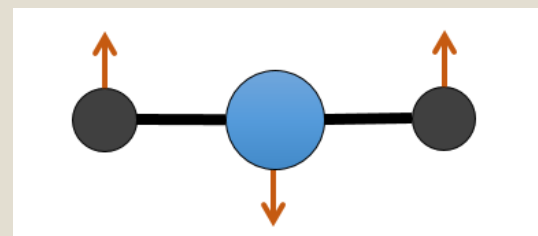
$$\lambda = \frac{1}{2349 \times 100} = 4.26 \times 10^{-6} \text{ m} = 4.26 \mu\text{m}$$

変角モード(667 cm<sup>-1</sup>)

$$\lambda = \frac{1}{667 \times 100} = 1.50 \times 10^{-5} \text{ m} = 15.0 \mu\text{m}$$



逆対称伸縮モード(2349 cm<sup>-1</sup>)



変角モード(667 cm<sup>-1</sup>)

CO<sub>2</sub>分子は波長が4.3 $\mu\text{m}$ および15 $\mu\text{m}$ の赤外線を吸収する

CO<sub>2</sub>分子の吸収波長が地球放射のピーク波長に近いことが  
地球温暖化の原因(と考えられる)

# 固体の比熱(再考)

※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**の粒子からなる系のエネルギーを考える。

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

※一粒子の場合は観測値は期待値と一致しない。しかし、**粒子数が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る目の平均値は厳密に3.5になる。理由は粒子数が増加するにつれ、分散(期待値からのずれ)がいくらでもゼロに近づけることができるからである(大数の法則)。以上より、**多粒子系の観測量は期待値に等しい**。

分配関数

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

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

2023.6.15

エネルギー期待値  $E = \frac{1}{Z} \sum_{n=0}^{\infty} E_n e^{-\beta E_n} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln\left(\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n}\right) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$

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  $Z$  を求めることが、エネルギーや比熱の計算の出発点となる。

## 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。

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

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

系のエネルギーは、

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

## 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 $\omega$ 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、

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

アインシュタインの比熱の式

## 第9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(20分)

1. アインシュタインの比熱式において、 $T \rightarrow \infty$ と $T \rightarrow 0$ のときの値を求めよ。
2.  $T \rightarrow \infty$ のときの比熱の値はどのように理解できるか。

ヒント>>tamura☺rs.tus.ac.jpまで

### ※提出方法

〆切:6/21(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"