

日時タスク

目 次

1 量子統計と比熱	2
2 摂動論の 1 次近似	3
3 光学と力学のアナロジー	6
4 Eyring の式	7

1 量子統計と比熱

1. 等方的でない2次元調和振動子を考え、振動数 $\nu_1 \ll \nu_2$ とする。このとき、比熱 C_v に関する以下の式を導け。

$$T \simeq T_1 : C_v = k_B \left\{ \left(\frac{h\nu_1}{k_B T} \right)^2 e^{-\frac{h\nu_1}{k_B T}} + \dots \right\} \quad (1)$$

$$T \simeq T_2 : C_v = k_B \left\{ 1 - \frac{1}{12} \left(\frac{h\nu_1}{k_B T} \right)^2 + \left(\frac{h\nu_2}{k_B T} \right)^2 e^{-\frac{h\nu_2}{k_B T}} + \dots \right\} \quad (2)$$

$$T \simeq T_3 : C_v = k_B \left\{ 2 - \frac{1}{21} \left(\frac{h\nu_2}{k_B T} \right)^2 + \dots \right\} \quad (3)$$

ただし、 $k_B T_1 \ll h\nu_1 \ll k_B T_2 \ll h\nu_2 \ll k_B T_3$ とする。

解答

平均エネルギーは、ヘルムホルツの自由エネルギー F を用いて、

$$\bar{\epsilon} = \frac{\partial F}{\partial \frac{1}{T}} \quad (4)$$

と表される。2次元の調和振動子の分配関数 Z は、

$$Z = \frac{e}{N} \sum_{n_1, n_2} e^{-\frac{\epsilon_{n_1, n_2}}{k_B T}} \quad (5)$$

$$= e^{-\frac{F}{k_B T}} \quad (6)$$

であるから、平均エネルギーは、

$$\bar{\epsilon} = \frac{\partial}{\partial \frac{1}{T}} (-k_B \ln Z) \quad (7)$$

$$= k_B T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \quad (8)$$

式(5)において、

$$\epsilon_{n_1, n_2} = \left(n_1 + \frac{1}{2}\right)h\nu_1 + \left(n_2 + \frac{1}{2}\right)h\nu_2 \quad (9)$$

であるから、等比級数の公式等を用いて、

$$Z = \frac{e}{N} e^{-\frac{h(\nu_1 + \nu_2)}{2k_B T}} (1 - e^{-\frac{h\nu_1}{k_B T}})^{-1} (1 - e^{-\frac{h\nu_2}{k_B T}})^{-1} \quad (10)$$

これで、自然対数を取り、 T で微分すると、

$$\bar{\epsilon} = \frac{1}{2}h(\nu_1 + \nu_2) + \frac{h\nu_1}{e^{\frac{h\nu_1}{k_B T}} - 1} + \frac{h\nu_2}{e^{\frac{h\nu_2}{k_B T}} - 1} \quad (11)$$

ここで、右辺第2,3項はベルヌーイ数の定義であるテイラー展開を行う。

ベルヌーイ数 B_n の定義 $\frac{x}{e^x - 1}$ のテイラー展開から x を除いたもので、

$$\frac{1}{e^x - 1} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{B_n}{n!} x^{n-1} \quad (12)$$

$$= \frac{1}{x} - \frac{1}{2} + \frac{x}{12} - \frac{x^3}{720} + \dots \quad (13)$$

これにより、

$$T \simeq T_1 : \bar{\epsilon} = \frac{1}{2}h(\nu_1 + \nu_2) + h\nu_1 e^{-\frac{h\nu_1}{k_B T}} + h\nu_2 e^{-\frac{h\nu_2}{k_B T}} \quad (14)$$

$$T \simeq T_2 : \bar{\epsilon} = \frac{1}{2}h\nu_2 + k_B T + h\nu_2 e^{-\frac{h\nu_2}{k_B T}} + \frac{1}{12} \frac{(h\nu_1)^2}{k_B T} \quad (15)$$

$$T \simeq T_3 : \bar{\epsilon} = 2k_B T + \frac{1}{12} \frac{h^2(\nu_1^2 + \nu_2^2)}{k_B T} \quad (16)$$

となる。比熱は、

$$C_v = \frac{\partial \bar{\epsilon}}{\partial T} \quad (17)$$

で与えられるから、求める式が導かれる。

この式は、高温で古典的な結果 $C_v = 2k_B$ に近づき、低温で自由度が凍結することを示している。

2 摂動論の1次近似

2. 時間に依存しない摂動論について、ハミルトニアンに微小な摂動 \hat{V} が加わった時、波動関数の1次の補正項 $\psi_n^{(1)}$ は以下の式で与えられることを示せ。

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{m \neq n} \frac{V_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} \quad (18)$$

解答

基本的に、次数の比較がメインである。

まず、摂動を考慮したシュレディンガー方程式は、

$$(\hat{H}_0 + \hat{V})\psi = E\psi \quad (19)$$

である。

波動関数 ψ を 0 次の波動関数 $\psi_n^{(0)}$ で展開すると、

$$\psi = \sum_k c_k \psi_k^{(0)} \quad (20)$$

となる。これをシュレディンガー方程式に代入すると、

$$\sum_k c_k (\hat{H}_0 + \hat{V}) \psi_k^{(0)} = E \sum_k c_k \psi_k^{(0)} \quad (21)$$

となる。

ここで、 $\psi_m^{(0)}$ と内積を取る ($\langle \psi_m^{(0)} |$ を左から作用させる) と、

$$c_m E_m^{(0)} + \sum_k c_k V_{mk} = E c_m \quad (22)$$

となる。ただし、

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + \dots,$$

$$c_k = c_k^{(0)} + c_k^{(1)} + \dots \text{ と表記していくことにする。}$$

(今回は 1 次までしか使わないが...)

式 (22) を整理すると、

$$(E - E_m^{(0)})c_m = \sum_k c_k V_{mk} \quad (23)$$

となる。注意すべきは、 E に添え字がないことである。

これは、式 (19) が一般的なシュレディンガー方程式であり、特定の固有状態に対応していないためである。

左辺は演算子が代入前に残っていたため、特定の固有状態を記述できたが、右辺は演算子が消費 (?) されてしまった後の式であるから、代入後には特定の固有状態を記述できない。

ここから、状態 n に関して考え、 $E = E_n$ とする。

固有状態 n の下では、波動関数の確率的解釈より $c_n^{(0)} = 1$ 、 $c_k^{(1)} = 0$ ($k \neq n$) でないといけない。

式で追うと、式 (20) において左辺の 0 次の項が $\psi_n^{(0)}$ になるためである。 $(E = E_n$ は $\psi = \psi_n$ をもたらした。逆もまた然り)
そうすると、式 (23) は、

$$(E_n - E_m^{(0)})c_m = V_{mn} \quad (24)$$

となる。

ここから、 $m = n$ のときと $m \neq n$ のときに分けて考える。

まず、 $m = n$ のとき、式 (24) は、

$$E_n^{(1)} = V_{nn} \quad (25)$$

$$\forall c_n^{(1)} \quad (26)$$

となる。

$E_n^{(0)} - E_m^{(0)} = 0$ より、 $c_n^{(1)}$ は任意である。

次に、 $m \neq n$ のとき、式 (24) は、

$$c_m^{(1)} = \frac{V_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (27)$$

となる。

$c_n^{(1)}$ は任意であるため、規格化条件を満たすように 0 とした。

以上より、波動関数の 1 次の補正項は、

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{m \neq n} c_m^{(1)} \psi_m^{(0)} = \sum_{m \neq n} \frac{V_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} \quad (28)$$

となる。これで示された。

規格化について補足すると、 $|\psi_n| = 1$ を満たすためには、1 次の補正項に関しては $\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle + \langle \psi_n^{(1)} | \psi_n^{(0)} \rangle = 0$ を満たす必要がある。

($\langle \psi_n^{(1)} | \psi_n^{(1)} \rangle$ は 2 次の微少量であり、 $\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle = 1$ のため)

これは、 $c_n^{(1)}$ を任意に選べることから、 $c_n^{(1)} = 0$ とすることで残りは直交条件から満たされる。

3 光学と力学のアナロジー

3. 光学から類比して古典力学から量子力学に移行せよ。(ヒント: 幾何光学から波動光学への移行を参考にせよ)

解答

幾何光学にはフェルマーの原理が存在する。

フェルマーの原理は、光が通る経路は光が通りうる経路の中で光が通るのに要する時間が最小となる経路である。つまり、光のはじめと終わりの位相差が最小となるような経路を選択する。

古典力学において、最小作用の原理は、力学系が通る経路は通りうる経路の中で作用が最小となる経路である。

ここで、作用 S と位相 ϕ に類似性があることに注目する。

$S \propto \phi$ と考える。

比例定数の次元は $[J \cdot s]$ である。Dirac 定数を比例定数に用いると、 $S = \hbar\phi$ となる。

これにより、光学から力学への類比が得られる。

幾何光学が波動光学に移行する時の表現が、この関係を用いて古典力学から量子力学に移行する時の表現となる。

波動関数は、位相 ϕ を用いて、

$$\psi = Ae^{i\phi} \quad (29)$$

と表される。

これに作用 S を用いると、

$$\psi = Ae^{\frac{i}{\hbar}S} \quad (30)$$

となる。これが量子力学における波動関数の基本的な表現である。注意したいのは、量子力学において粒子は決して確定した軌道を通らないことである。

これが、確定した軌道を通る古典的極限にどう移行するのかを考える。

Schrödinger 方程式に式 (30) を代入してみると、以下の 2 式が得られる。

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{(\nabla S)^2}{2m} + V - \frac{\hbar^2}{2mA} \Delta A = 0 \quad (31)$$

$$\frac{\partial A}{\partial t} + \frac{a}{2m} \Delta S + \frac{1}{m} \nabla S \cdot \nabla A = 0 \quad (32)$$

式 (31) は、ハミルトン・ヤコビ方程式に量子補正項が加わったものである。

この量子補正項は、 $\hbar \rightarrow 0$ で消失する。

つまり、 $\hbar \rightarrow 0$ の極限では、式 (31) はハミルトン・ヤコビ方程式になる。

また、式 (32) は変形すると、

$$\frac{\partial A^2}{\partial t} + \text{div}\left(A^2 \frac{\nabla S}{m}\right) = 0 \quad (33)$$

となる。 $\frac{\nabla S}{m}$ は古典力学における粒子の速度であるから、まさに A^2 に関する連続の方程式である。(これに関しては $\hbar \rightarrow 0$ をとっていないので量子力学の範疇でも確率密度が古典的速度に従って、古典力学の法則によって移動することがわかる。)

4 Eyring の式

4. Eyring の式

$$\begin{aligned} k &= \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \\ &= \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right) \end{aligned} \quad (34)$$

を導け。ただし、 k は反応速度定数、 h はプランク定数、 R は気体定数、 T は絶対温度、 ΔG^\ddagger は活性化ギブスエネルギー、 ΔH^\ddagger は活性化エンタルピー、 ΔS^\ddagger は活性化エントロピーである。

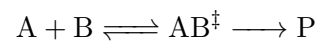
解答

以降、式を簡便にするために T はエネルギーの次元を持った温度とし、ボルツマン定数を省略する。(最終的に $T \rightarrow k_B T, S \rightarrow S/k_B$ とすればよい)

分配関数はボルツマン因子を確率として見た時の規格化因子であるから、以下の式で与えられる。

$$Z = \sum_i \exp\left\{-\frac{E_i}{T}\right\} \quad (35)$$

ここで、 E_i は状態 i のエネルギーである。
遷移状態理論における化学反応式を考える。



参考文献

- [1] テル・ハール, 熱統計学, みすず書房, 1960.
- [2] エリ＝ランダウ, イェ＝リフシッツ, 理論物理学教程 量子力学, 東京図書, 1968.