

4. 独立電子近似

4.1 電子のハミルトニアン

- フェルミ-ディラック粒子
- $\frac{1}{2}$ の「スピン」を持ち、位置 $\mathbf{r}$ に加えて「スピン $\sigma = \uparrow, \downarrow$ 」の自由度を持つ
↳ 磁場との相互作用、磁性、その他いろいろな物性元々は相対論的量子効果の一つ

$$H = \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \int d^3r \psi_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) \left\{ -\frac{\nabla^2}{2} + v(\mathbf{r}) \right\} \psi_{\sigma}(\mathbf{r}) \quad \leftarrow \hat{H}^{(1)}$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} \iint d^3r d^3r' \frac{\psi_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) \psi_{\sigma'}^{\dagger}(\mathbf{r}') \psi_{\sigma'}(\mathbf{r}') \psi_{\sigma}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad \leftarrow \hat{H}^{(2)}$$

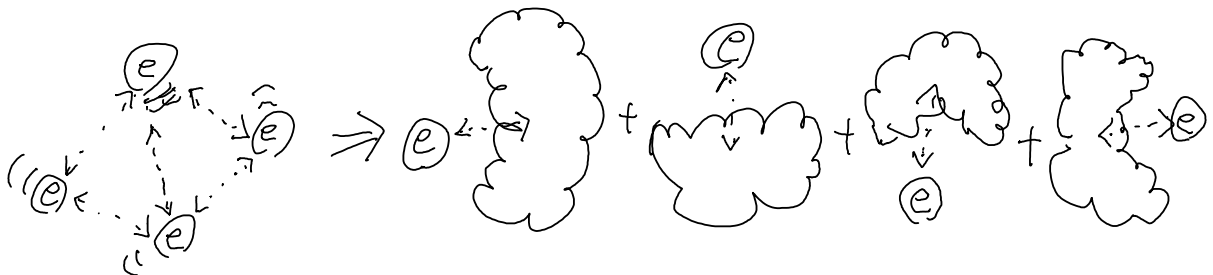
一般の(区別できる)粒子よりヒルベルト空間は小さいから
依然として解けない

4.2 多粒子近似

差し当たって $H^{(2)}$ を無視

- 正当化(言い訳)

他の粒子からの相互作用を 平均場 として $v(\mathbf{r})$ に押し込め



$$H \approx H^{(1)} = \sum_{\sigma=\uparrow, \downarrow} \int d^3r \psi_{\sigma}^{\dagger}(r) \left\{ -\frac{\nabla^2}{2} + v_{\sigma}(r) \right\} \psi_{\sigma}(r)$$

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + v_{\sigma}(r) \right) \varphi_{j\sigma}(r) = \varepsilon_{j\sigma} \varphi_{j\sigma}(r) \quad \text{となる一休状態を使い}$$

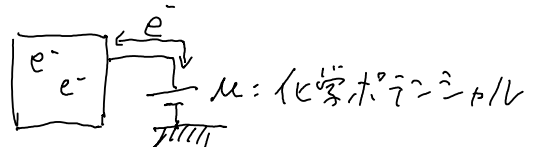
$$\downarrow \quad \psi_{\sigma}(r) = \sum_j \hat{c}_j \varphi_{j\sigma}(r) \quad \text{と展開}$$

$$H = \sum_{j\sigma} \varepsilon_{j\sigma} c_{j\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} \rightarrow \text{エネルギー} \quad E \equiv E(\{n_{j\sigma}\}) = \sum_{j\sigma} \varepsilon_{j\sigma} n_{j\sigma}$$

多体固有状態 = 数状態 $|\{n_{j\sigma}\}\rangle$ $\because$ あか出来るのは $H^{(2)}$ が無いから

・有限温度での物理量期待値 (演算子 $\hat{X}$)

グランドcanonical系を考える



$$\langle \hat{X} \rangle = \frac{1}{Z_G} \sum_{\{n_{j\sigma}\}} \exp \left[-\beta \left(\underbrace{E(\{n_{j\sigma}\})}_{\sum_{j\sigma} n_{j\sigma} (\varepsilon_{j\sigma} - \mu)} - \mu N \right) \right] \langle \{n_{j\sigma}\} | \hat{X} | \{n_{j\sigma}\} \rangle$$

$$= \frac{1}{Z_G} \sum_{\{n_{j\sigma}\}} \prod_{j\sigma} \exp \left[-\beta n_{j\sigma} (\varepsilon_{j\sigma} - \mu) \right] \langle \{n_{j\sigma}\} | \hat{X} | \{n_{j\sigma}\} \rangle$$

$$\hat{X} = \sum_{j\sigma'} \hat{n}_{j\sigma'} x_{j\sigma'} \quad \text{と書けたとする} \quad (x_{j\sigma'} = 1 \text{ の場合は粒子数演算子})$$

$x_{j\sigma'} = \varepsilon_{j\sigma'} \text{ の場合はエネルギー}$

$$= \frac{1}{Z_G} \sum_{\{n_{j\sigma}\}} \prod_{j\sigma} \exp \left[-\beta n_{j\sigma} (\varepsilon_{j\sigma} - \mu) \right] \sum_{j\sigma'} n_{j\sigma'} x_{j\sigma'}$$

$$\sum_{n_{1\uparrow}=0}^1 \sum_{n_{1\downarrow}=0}^1 \sum_{n_{2\uparrow}=0}^1 \sum_{n_{2\downarrow}=0}^1 \dots$$

$$= \frac{1}{Z_G} \sum_{j\sigma'} x_{j\sigma'} \prod_{j\sigma} \sum_{n_{j\sigma}=0}^1 \exp \left[-\beta n_{j\sigma} (\varepsilon_{j\sigma} - \mu) \right] n_{j\sigma}$$

$$= \frac{1}{Z_G} \sum_{j\sigma'} x_{j\sigma'} \exp \left\{ -\beta (\varepsilon_{j\sigma'} - \mu) \right\} \prod_{j\sigma \neq j\sigma'} \left[1 + \exp \left\{ -\beta (\varepsilon_{j\sigma} - \mu) \right\} \right]$$

一方、大分配関数は

$$Z_G = \sum_{\{n_{j\sigma}\}} \prod_{j\sigma} \exp[-\beta n_{j\sigma} (\epsilon_{j\sigma} - \mu)]$$

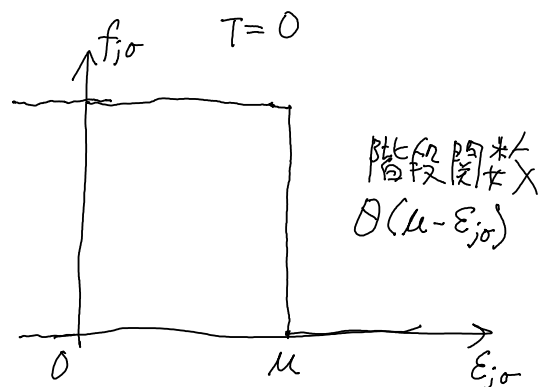
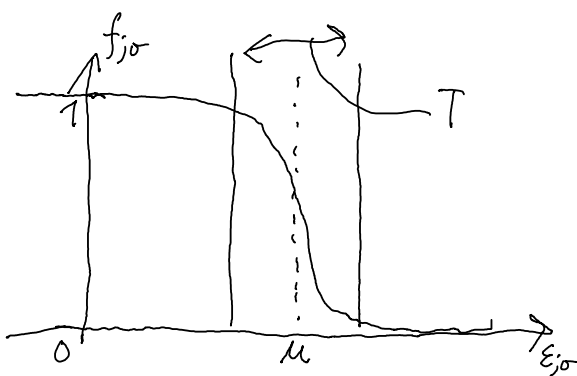
$$= \prod_{j\sigma} [1 + \exp\{-\beta(\epsilon_{j\sigma} - \mu)\}]$$

$$f(x) = \frac{1}{1+e^x}$$

$$\langle \hat{X} \rangle = \sum_{j\sigma} x_{j\sigma} f\left(\frac{\epsilon_{j\sigma} - \mu}{T}\right)$$

$$f\left(\frac{\epsilon - \mu}{T}\right) = \frac{1}{1 + \exp\{(\epsilon - \mu)/T\}}$$

$T = 1/\beta$ の単位で、 f は分布関数



4.3 粒子数

$\hat{X} = \sum_{j\sigma} \hat{n}_{j\sigma}$ のとき、粒子数 $N(T, \mu)$ が求まる

$$N(T, \mu) = \sum_{j\sigma} f\left(\frac{\epsilon_{j\sigma} - \mu}{T}\right) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon D(\epsilon) f\left(\frac{\epsilon - \mu}{T}\right)$$

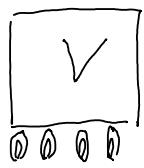
$$D(\epsilon) = \sum_{j\sigma} \delta(\epsilon - \epsilon_{j\sigma}) \quad \text{状態密度}$$

Density of States (DOS)

逆に、 N 一定の力にカル集団では μ を求めることも、

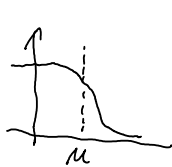
但し、分布 $f(\epsilon_{j\sigma} - \mu, T)$ が力にカル、 T ランクにカル集団で一致するのは $N \rightarrow \infty$ の熱力学極限のみ。

4.4 (電子)比熱



定積モル比熱 (温度/[a.u.] 上げると必要エネルギー)

$$C_v = \frac{\partial E(T)}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \sum_{j\sigma} \epsilon_{j\sigma} f\left(\frac{\epsilon_{j\sigma} - \mu}{T}\right) = \sum_{j\sigma} \epsilon_{j\sigma} \frac{\partial f\left(\frac{\epsilon_{j\sigma} - \mu}{T}\right)}{\partial T}$$



の変化が $\epsilon - \mu$ 近辺で微分係数が
大 $\pm$ 小と分かる

$$C_v = \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon D(\epsilon) \epsilon \frac{\partial f\left(\frac{\epsilon - \mu}{T}\right)}{\partial T}$$

4.5 100% 常磁性帯磁率

一樣 (空間的に変化する) 静磁場 B を引加する

$$v_\sigma(r) = v(r) - \frac{\sigma}{2} B \quad \begin{matrix} \uparrow \text{磁場} \\ \Rightarrow \epsilon_{j\sigma} = \epsilon_j - \frac{\sigma B}{2} \end{matrix}$$

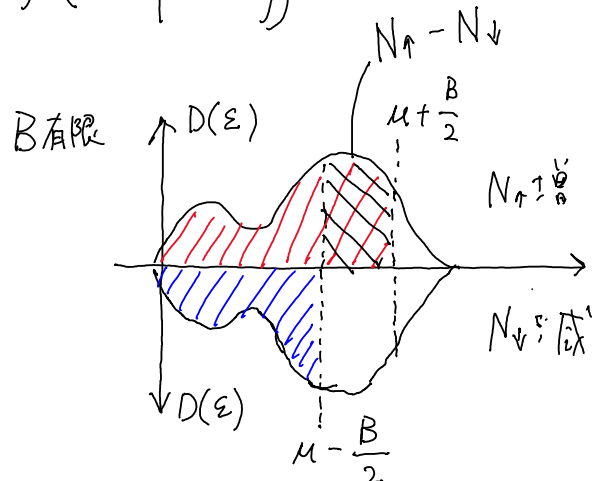
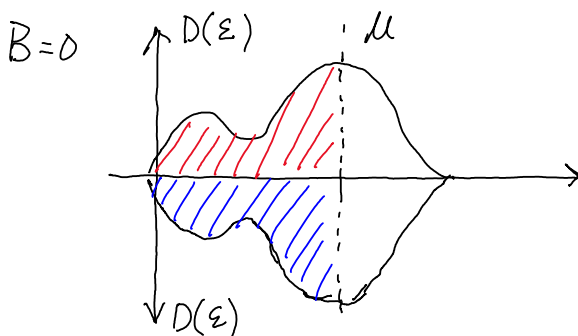
$\uparrow \text{のとき } +1, \downarrow \text{のとき } -1 \text{ とする}$

スピンの磁化

$$M = N_\uparrow - N_\downarrow = \sum_j \left\{ f\left(\frac{\epsilon_{j\uparrow} - \mu}{T}\right) - f\left(\frac{\epsilon_{j\downarrow} - \mu}{T}\right) \right\}$$

$$= \sum_j \left\{ f\left(\frac{\epsilon_j - \frac{B}{2} - \mu}{T}\right) - f\left(\frac{\epsilon_j + \frac{B}{2} - \mu}{T}\right) \right\}$$

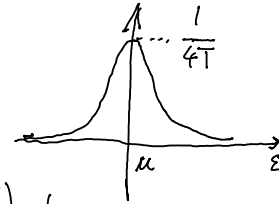
$$= \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \frac{D(\epsilon)}{2} \left\{ f\left(\frac{\epsilon - \frac{B}{2} - \mu}{T}\right) - f\left(\frac{\epsilon + \frac{B}{2} - \mu}{T}\right) \right\}$$



• 带磁矩

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial B} \Big|_{B=0} = \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \frac{D(\varepsilon)}{2} \left[\frac{\partial}{\partial B} \left\{ f\left(\frac{\varepsilon - \frac{B}{2} - \mu}{T}\right) - f\left(\frac{\varepsilon + \frac{B}{2} - \mu}{T}\right) \right\} \right] \Big|_{B=0}$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \frac{D(\varepsilon)}{2} \left[\frac{1}{T} f\left(\frac{\varepsilon - \mu}{T}\right) f\left(-\frac{\varepsilon - \mu}{T}\right) \right]$$



$$\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \frac{1}{T} f\left(\frac{\varepsilon - \mu}{T}\right) f\left(-\frac{\varepsilon - \mu}{T}\right) = 1$$

$$\underline{T \rightarrow 0 \quad 2 \cdot \frac{1}{T} \rightarrow \frac{1}{2} \quad \frac{1}{4T} \rightarrow \frac{1}{2}}$$