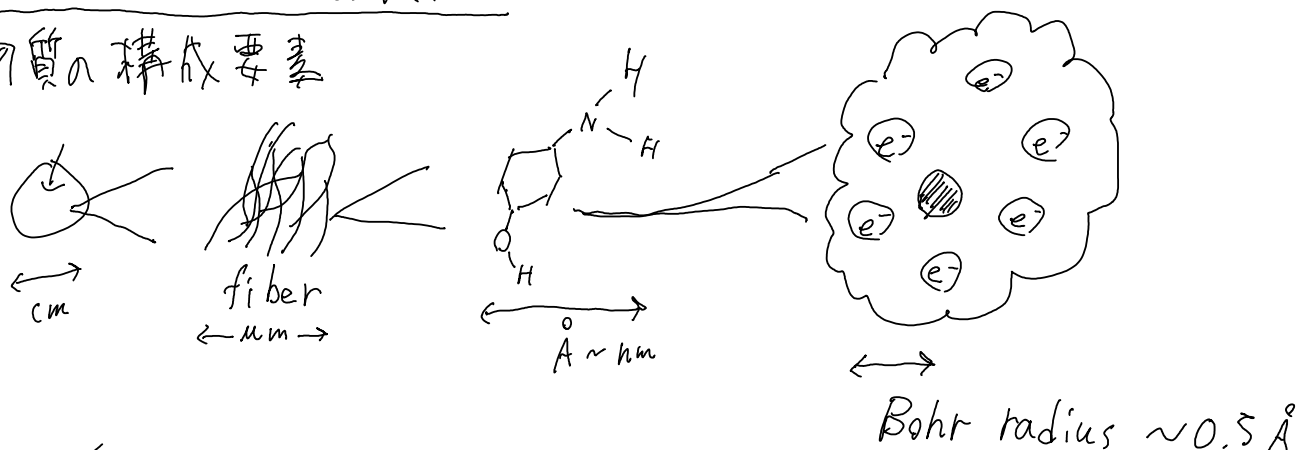


1. 概要、量子力学・統計力学の復習

1.1 Introduction

・物質の構成要素



・物質の性質

- ・ conductivity (metal or insulator) 金属 絶縁体
 - ・ melting temperature (Fe: 1538°C, Hg: -38.83°C)
 - ・ 比熱 (Specific heat)、熱伝導度
 - ・ 磁性 (magnetism)
 - ・ 超伝導 (superconductivity)
- } 多体効果が重要
- ↑ 他でも

全てに電子の運動が深く関わる

・この講義の目標

- ・ (多体) 電子の運動を "ミクロからマクロアップ" 定式化 (量子力学、統計力学)
- ↓
- ・ いくつかの物性現象を記述

- ・ 多体電子論の道具に慣れる

↳ 第二量子化表示

Hubbard モデル, Heisenberg モデル

Green関数, 多体摂動論

密度汎関数理論 → 第一原理計算

- ・ 評価方法

- ・ レポート 4回 (A1 A2 A3 A4)

- ・ 基礎 + 応用

- ・ 生成モデル, 共有 → OK, 明示する

- ・ 口述 (人数少ないけれど)

1.2 量子力学の復習

一粒子 Schrödinger 方程式

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + v(r) \right) \psi(r) = E \psi(r)$$

↓ 固有関数

↑ 固有値

$$\hat{H}(r) \psi(r) = E \psi(r)$$

↑ Hamiltonian (エネルギー演算子)

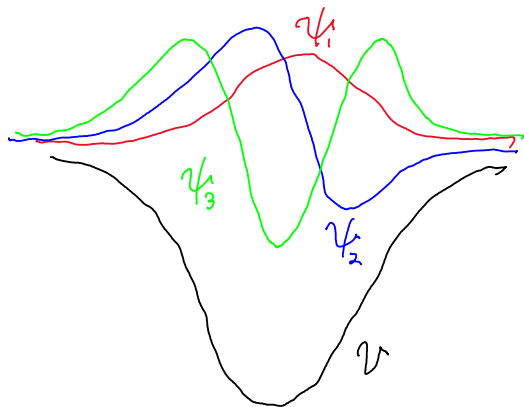
原子単位系

$$\hbar = m_e = e = c = 1 \quad \mu_B = \frac{1}{2}$$

$$\text{エネルギー} : 1 \text{ Hartree} \approx 27.21138456 \text{ eV}$$

$$\text{長さ} : a_B \approx 0.529177249 \text{ \AA}$$

Bohr 半径



$$\rho(r) = |\psi(r)|^2 = \psi^*(r) \psi(r)$$

確率密度

典型な解① 平面波

$$V(r) = 0 \quad (\text{もしくは定数})$$

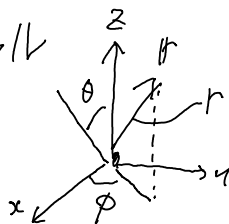
$$-\frac{\nabla^2}{2} \psi(r) = E \psi(r)$$

$$\psi(r) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{ik \cdot r} \quad E = \frac{k^2}{2} \equiv E_k$$

↑ system size (無限大)

典型な解② 球対称ポテンシャル

$$V(r) = V(r)$$



$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

$$\left[-\frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \right\} + V(r) \right] \psi(r, \theta, \phi) + \underbrace{\frac{1}{r^2 \sin \theta} \left[\frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]}_{\theta, \phi \text{ 依存演算子}} \psi(r, \theta, \phi) = E \psi(r, \theta, \phi)$$

$$(\hat{H}(r) - E r^2) \psi(r, \theta, \phi) = -\mathcal{L}(\theta, \phi) \psi(r, \theta, \phi)$$

↪ 変数分離可能: $\psi(r, \theta, \phi) = R(r) Y(\theta, \phi)$

$$Y(\theta, \phi) = Y_{lm}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} e^{im\phi} \sqrt{\frac{(l+m)!}{(l-m)!}} \underbrace{P_{lm}(\cos\theta)}_{\text{Legendre 多項式}}$$

球面調和関数

$l=0, 1, 2 \quad -l \leq m \leq l$

$$Y_{00}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$Y_{10}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta \quad Y_{1,\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{\pm i\phi}$$

↓ 実数化 $Y_{1,-1} + Y_{1,1}, Y_{1,-1} - Y_{1,1}$

基底 (basis)

$$\varphi_n(r) \quad ; \quad n=1, 2, 3, \dots$$

$$\int d^3r \varphi_n^*(r) \varphi_{n'}(r) = \delta_{nn'} \quad \text{正規直交}$$

$$\sum_n \varphi_n^*(r) \varphi_n(r') = \delta(r-r') \quad \text{完全系}$$

$$\psi(r) = \sum_n c_n \varphi_n(r) \quad \text{基底展開}$$

Schrödinger 方程式の両辺に $\int d^3r \varphi_n^*(r) \times$

$$\sum_{n'} \mathcal{H}_{nn'} c_{n'} = E c_n$$

$$\int d^3r \varphi_n^*(r) \left(-\frac{\nabla^2}{2} + v(r) \right) \varphi_{n'}(r)$$

$$\hat{H} |\psi\rangle = E |\psi\rangle \quad \text{と表記}$$

$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \end{pmatrix}$$

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \mathcal{H}_{11} & \mathcal{H}_{12} & \dots \\ \mathcal{H}_{21} & \mathcal{H}_{22} & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

$$\langle \psi | \psi \rangle = (c_1^* \ c_2^* \ c_3^* \ \dots) \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \end{pmatrix}$$

多体 Schrödinger 方程式

・2体

$$\left(-\frac{\nabla_1^2}{2} - \frac{\nabla_2^2}{2} + V(r_1) + V(r_2) + \boxed{\frac{1}{|r_1 - r_2|}} \right) \psi(r_1, r_2) = E \psi(r_1, r_2)$$

相互作用項があるので変数分離できない

・粒子入れ換え演算子 $\hat{P}$

$$\hat{P} \psi(r_1, r_2) = \psi(r_2, r_1) = \underline{p \psi(r_1, r_2)}$$

$$\hat{P}^2 \psi(r_1, r_2) = p \hat{P} \psi(r_1, r_2) = p \psi(r_2, r_1) = p^2 \psi(r_1, r_2) \left. \vphantom{\hat{P}^2 \psi(r_1, r_2)} \right\} p^2 = 1$$

$$\hat{P}^2 = \hat{I} \text{ (恒等演算子, unity) } \pm \text{ ので } \hat{P}^2 \psi(r_1, r_2) = \psi(r_1, r_2) \left. \vphantom{\hat{P}^2 \psi(r_1, r_2)} \right\} p = \pm 1$$

$p = 1$ Bose-Einstein 粒子, Boson

$p = -1$ Fermi-Dirac 粒子, Fermion

← 粒子は互いに区別できない、
という仮設による。

・3体

$$\left(-\frac{\nabla_1^2}{2} - \frac{\nabla_2^2}{2} - \frac{\nabla_3^2}{2} + V(r_1) + V(r_2) + V(r_3) + \frac{1}{|r_1 - r_2|} + \frac{1}{|r_2 - r_3|} + \frac{1}{|r_3 - r_1|} \right) \psi(r_1, r_2, r_3) = E \psi(r_1, r_2, r_3)$$

・ N 体 (の難しさ)

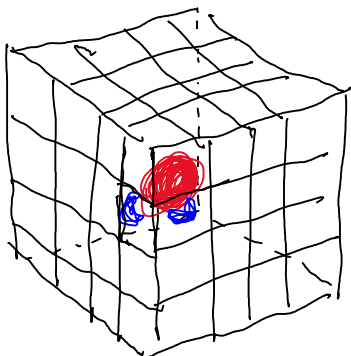
$$\left[\sum_i \left\{ -\frac{\nabla_i^2}{2} + V(r_i) \right\} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq i'} \frac{1}{|r_i - r_{i'}|} \right] \psi(r_1, \dots, r_N) = E \psi(r_1, \dots, r_N)$$

← 10 基底

空間ボックスを 10 分割でとったとして、

例として 8 電子 (H_2O) ならば

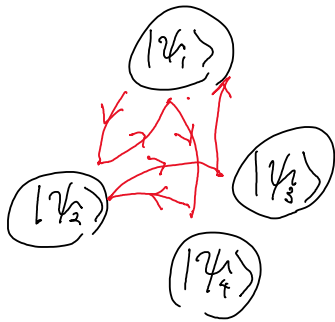
$$(10^3)^8 = 10^{24} \text{ 基底のレベル}$$



1.3 統計物理学の復習

統計物理学(統計力学).....

ミクロな状態 ($1\psi_1, 1\psi_2, 1\psi_3$) に対して時間的に平均をとり
マクロな物理量 (温度、エネルギー、エントピー、...) を求める。



長時間にわたって系を追っていくと
 いろいろな状態を移行する。



マクロな物理量

= 各状態の現れる確率 × ミクロな物理量

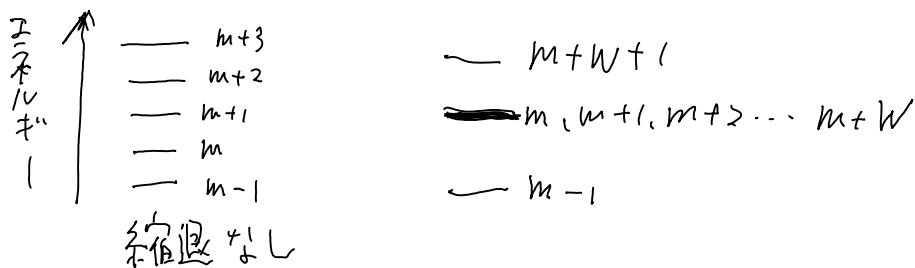
状態の移り変わり方に依存: 集団 (ensemble)
 集める

・ 小正準集団 (Micro Canonical Ensemble)

エネルギーの同じ状態だけ集める

縮退 (degeneration)

$$E_{m-1} < E_m = E_{m+1} = E_{m+2} \dots = E_{m+W} < E_{m+W+1}$$



エントピー: $S = \ln W$

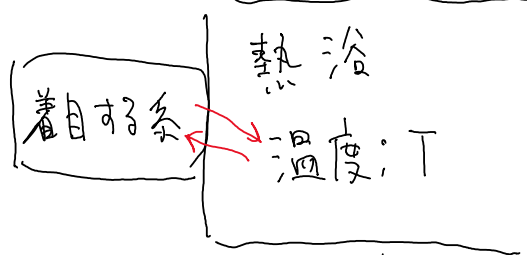
単位系

$k_B = 1$ とする。→ 温度 T はエネルギーと同じ次元として表れる

$$1 \text{ Htr} \approx 3.15773 \times 10^5 \text{ K}$$

$$1 \text{ eV} \approx 1.16044 \times 10^4 \text{ K}$$

・正準集団 (Canonical Ensemble)



高いエネルギーの状態ほど
現れにくい。

↓ 温度が±がると分布が
かわるのか

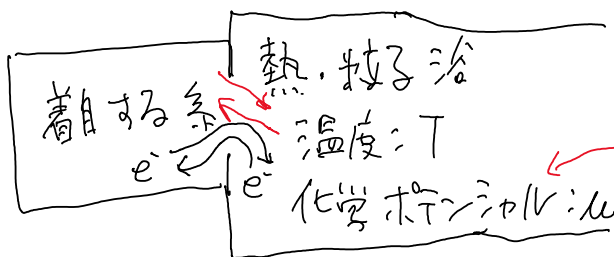
ある状態 n が現れる確率: $P_n = \frac{e^{-E_n/T}}{\sum_n}$

分配関数 もしくは状態和 (規格化): $Z = \sum_n e^{-E_n/T}$

自由エネルギー: $F = -T \ln Z$

↑ 小さい方が安定

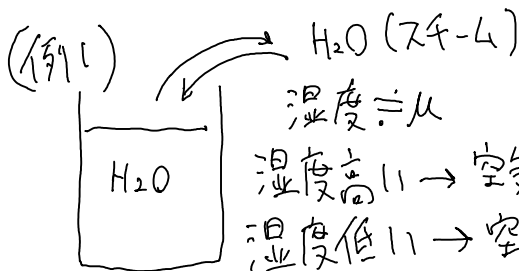
・大正準集団 (Grand Canonical Ensemble)



温度を一定に保つ

粒子 (例: e^-) を λ だけ出した

粒子一個を系から取り出す
のに必要なエネルギー



湿度高い → 空気中に水が多い → H_2O 取り出し難い → μ が大きい
湿度低い → 空気中に水が少ない → 取り出し易い → μ 小さい



ある状態 n が現れる確率: $P_n = \frac{e^{-(E_n - \mu N_n)/T}}{\sum_n}$

大分配関数 もしくは大状態和 (規格化): $Z_G = \sum_n e^{-(E_n - \mu N_n)/T}$

$$\text{グランドポテンシャル} F_G = -T \ln Z_G$$
