

2016年度 京都大学理学部 統計力学C 演習

(初回) 組分け名簿に載っていない人は今日の終了後までにクラス担当者に申し出てください。

日程

毎回 金曜日 14:45 – 16:15; 2016/12/23, 2016/12/30 は休み。小レポートは初回 [3–6], 11/11[33–36], 12/16 頃に出題。

回	講義日	演習日	予定している内容	配布問題	発表問題	出欠
1	2016/10/ 5	2016/10/ 7	量子力学・統計力学の基本事項	1–10	1–2	
2	2016/10/12	2016/10/14	量子統計に従う理想気体	11–18		
3	2016/10/19	2016/10/21				
4	2016/10/26	2016/10/28	理想ボース粒子系と調和振動子	19–23		
5	2016/11/ 2	2016/11/ 4				
6	2016/11/ 9	2016/11/11	理想フェルミ粒子系	24–36		
7	2016/11/16	2016/11/18				
8	2016/11/30	2016/11/25	磁場中フェルミオンの量子化			
9	2016/12/ 7	2016/12/ 2		37–43		
10	2016/12/14	2016/12/ 9	原子・分子の量子論			
11	2016/12/21	2016/12/16				
12	2016/12/28	2017/ 1/ 6	量子多体系の相転移	補充問題		
13	2017/ 1/11	2017/ 1/13				
14	2017/ 1/18	2017/ 1/20				
(15)	2017/ 1/25	2017/ 2/ 3	(期末レポート提出)			

方針

講義「統計力学C」で解説される内容を中心に演習を行います。発表者その他の受講者が積極的な質疑応答を行うことで、量子統計力学に習熟します。(単位系は国際単位系(SI)を用います)

配布する問題を皆が解いて(宿題)集まり、発表者が黒板で解いて質疑応答を行うのを主とします。次回発表することになったら、問題を解くだけでなく、ぜひ発表用のまとめを作って、何回か練習しましょう。発表時は初めに 問題番号・氏名・学生番号の下4桁 を見やすく書いてください。そして、

次の(5–10)分で何を説明するか宣言する→宣言した時間で説明する→何を説明したかまとめる

というサイクルごとに質問に対応することの繰り返しで、進めてください。

宿題1問につき、長くても発表者による説明20–25分、質疑応答およびクラス担当者からのコメント5–10分の30分で終わらせることを原則とします。

次週の宿題発表者は、まだ発表していない人を優先に、希望者からクラス担当者が指名しますが、指名された人が来ていない場合はその場で希望者に振り替えます(状況により分割可能、*つきの問題・小問は省略可)。

発表者まかせにするのではなく、積極的に参加するとの意識を持ち、随時発言してください。発表にプロジェクターが必要なときは、前の週にクラス担当者と相談してください。

成績

以下を加算した数値をもとに、100 – 0 点の間でつける予定です。

- 発表 ((S(20),) A(15), B(10), F(0)) 単位の取得を希望する人は必ず発表すること。最大 45 点。
- 小レポート (A(15), D(5), F(0)) 第 1 回は本日配布、再来週 (10 月 21 日) 演習時締切。他の人と相談してもよいが、解答の作成は他の受講者の答案を見ずに自力で行うこと。2 週間後の演習終了時に提出締切。メールの場合は 担当教員と TA の両方に 締切日 (日本時間) 中に。締切の次の演習の際に返却予定。F の場合は返却 2 週間後までの再提出を強く推奨する。D の場合も再提出可能。合計 45 点満点。
- 期末レポート (40 点満点+20 点程度のオプション課題を予定) 期末に 1 回。

教室と後半のクラス担当 TA (11/18 までと交替)

原則として交互に教員が担当しますが、出張などにより変更することがあります。

組 (教室)	氏名	所属	E メールアドレス
1 組 (302)	今村征央 (Yukihisa Imamura)	基礎物理学研究所	yukihisa.imamura at yukawa.kyoto-u.ac.jp
2 組 (303)	足立景亮 (Kyosuke Adachi)	物理学第一教室	k.adachi at scphys.kyoto-u.ac.jp

連絡先

担当教員: 手塚真樹 (物理学第一教室 凝縮系理論グループ。理学研究科 5 号館 439 号室)

質問がある場合、なるべく電子メール (tezuka at scphys.kyoto-u.ac.jp) で事前に連絡してください。他の用事がない限り、水曜日 15–18 時は原則として在室するようにします。

演習ウェブページ

<http://cond.scphys.kyoto-u.ac.jp/~tezuka/smc/>

もし読めないなど不具合があれば、上記メールまたは 075–753–3798 までお知らせください。

アンケート

回答は評価に無関係で、任意です。個人が識別できる情報は、本演習の運営の目的でのみ使用します。

(a) 系登録は済んでいますか?

(0:まだ 1:数理科学系 2:物理科学系 3:地球惑星科学系 4:化学系 5:生物科学系 9:理学部生以外)

(b) 全学共通科目の (1)「物理学基礎論 A」(2)「熱力学」(3)「振動・波動論」,

理学部科目の (A)「統計力学 A(または旧 熱・統計力学 1)」, (Ax)「統計力学 A(旧 熱・統計力学 1) 演習」, (B)「統計力学 B(または旧 熱・統計力学 2)」, (Bx)「統計力学 B(旧 熱・統計力学 2) 演習」, (C)「統計力学 C(または旧 量子物性論)」を履修したか、または履修予定ですか?

(1:履修した 2: 今期履修する 3:次の学期に履修予定である 4:履修していないが内容は充分理解しており履修しない 5:履修せず内容も充分理解していないが履修する予定はない 9:不明)

(c) この演習に求めることを自由に書いてください。

(d) その他、言いたいことがあれば自由に書いてください。

(思いつかなければ、クラス担当者と教員がよく知らないと思われることを何か)

第1章 量子力学・統計力学の基本事項

3回生前期までに学んだ量子力学・古典統計力学の基本事項で、本演習の問題を解くのに必要なことを復習します。復習に多くの時間を割くことはできないので、必要に応じて各自で演習問題や教科書の問題などを復習してください。また、本演習で頻繁に必要なとなる数学公式・近似法も確認します。これらについては、演習の過程で追加する内容もあります。

1.1 第1回その場問題 [1-2]

問題 [1] Kosterlitz-Thouless 転移

2次元の古典 XY スピン系を考える。面積 $L = l^2$ の面 $A = \{(x, y) | 0 \leq x, y \leq l\}$ 上に面内を向くスピン $\mathbf{S} = (S_x, S_y)$ が正方格子状に配列した系で、ハミルトニアンが

$$\hat{H} = -J_0 \sum_{\langle i, j \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j = -J_0 \sum_{\langle i, j \rangle} (S_{i,x} S_{j,x} + S_{i,y} S_{j,y}), \quad (1.1.1)$$

で与えられるとする。各スピン $\mathbf{S}_i$ が x 軸の正の方向となす角度を (反時計回りに) θ_i としよう (以後、スピンの向きを複素平面上での $e^{i\theta_i}$ の向きと同一視する)。以下では $J > 0$ 、すなわち相互作用が強磁性的な場合を考える。隣り合うスピンはほぼ同じ方向を向こうとするので、低温では角度の差は小さく、

$$\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j = S^2 \cos(\theta_i - \theta_j) \simeq \text{const.} - \frac{S^2}{2} (\theta_i - \theta_j)^2 \quad (1.1.2)$$

と近似できる。最近接スピンの間隔を $a (\ll l \ll L)$ とし、 a より充分大きなスケールで見ると、各点 $\mathbf{r}$ のまわりのスピンの角度は連続的に変化しているとみなせるとしよう。 $J = J_0 S^2$ とする。

(a) このとき、連続極限をとることができ、

$$\hat{H} = \frac{J}{2} \int_A d\mathbf{r} (\nabla \theta(\mathbf{r}))^2 + \text{const.} \quad (1.1.3)$$

と近似できることを説明せよ。なお、このとき、系全体の磁化

$$\mathbf{M} = \sum_i \mathbf{S}_i = \int_A \frac{d\mathbf{r}}{a^2} \mathbf{S}(\mathbf{r}) \quad (1.1.4)$$

の x, y 成分は複素数

$$\tilde{M} = S \int_A \frac{d\mathbf{r}}{a^2} e^{i\theta(\mathbf{r})} \quad (1.1.5)$$

の実部と虚部となる。

(b) 十分に高温であれば磁化は存在しない。温度を下げていっても、有限温度で、巨視的な磁化が生じる相転移は起きないことを説明しよう。

系全体でスピンの向きが揃った ($\theta(\mathbf{r}) = \theta_0$) 状態 Θ_0 をまず考える。これと、スピンの向きが平面波 $\theta(x, y) = \frac{2\pi}{l} x$ (つまり、下端で $+x$ 向き、上端で $-x$ 向き) に従う状態 Π_y のエネルギーの差 ΔE を

求めよう。 ΔE の l 依存性と、似たようなスピンの揃わない状況 (欠陥) を作る方法の数の l 依存性から、渦の生成に関する自由エネルギーの損得を考え、任意に有限温度を固定したとき、 l が充分大きければ巨視的な磁化が生じないことを説明せよ。

- (c) 系全体としては巨視的な磁化が生じるような相転移はないにもかかわらず、有限温度で相転移が起きることを説明しよう。 $\theta(\mathbf{r})$ は元々スピンの存在する点上で定義された量なので、スピンのないところでは定義されない (特異点を持つ) ことが許される。また、 θ を 2π の整数倍ずらしてもスピンの向きは変わらない。そこで、ある 1 点を新たな原点ととして極座標 (r, ϕ) を導入し、そのまわりで θ が $\theta = n\phi$ (n は 0 でない整数) のように変化する状況を考えてみよう。このような構造を渦と呼ぶ。

まず、スピンの x, y 方向に最近接スピンをもつ正方格子状に並んでいるとして、 4×4 の格子の中央に中心をもつ $n = +1$ および $n = -1$ の渦を図示せよ。

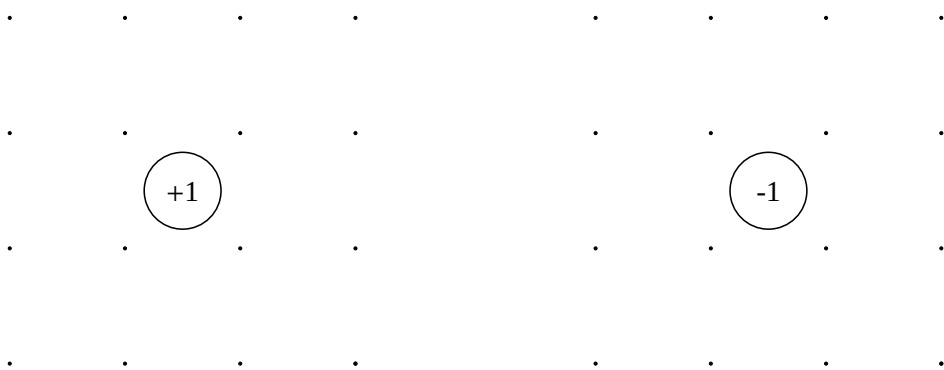


図 1: 正方格子上の XY スピン系の渦。右方向を $+x$ 向き、上方向を $+y$ 向きとする (座標軸は省略した)。

そして、 $|\nabla\theta(\mathbf{r})| = \frac{n}{r}$ となることから、渦を形成することによるエネルギーの増加 E_n を評価せよ。ここで、 $\int r^{-1} dr$ のような積分が現れるが、相転移の有無を議論するにあたっては、積分の下端は a , 上端は l とおいて問題ない (なぜか?)。

- (d) $n = \pm 1$ の自由な渦 1 個のエネルギーは E_1 , 渦の場所の選び方は $W = (l/a)^2$ と考えられるので、与えられた、スピンの空間変化が緩やかな状態に 1 個渦を加えることによる自由エネルギーの変化は

$$\Delta\mathcal{F} = E_1 - k_B T \log W \quad (1.1.6)$$

と見積もれる。相転移の起きる温度 T_{KT} を評価せよ。

T_{KT} より高温では多数の渦が励起される。スピンの向きの相関

$$C(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle \cos(\theta(\mathbf{r}) - \theta(\mathbf{r}')) \rangle \quad (1.1.7)$$

に注目すると、 $T > T_{KT}$ のとき、ある程度離れたスピンの向きはほぼ相関をもたないが (距離の関数として指数関数的に減衰する)、 $T < T_{KT}$ では、渦は正負の符号のものが束縛しあって、渦の効果が無視できるようになり、 $|C(\mathbf{r}, \mathbf{r}')|$ は $r = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ の関数として幂的に $(r^{-1/(2\pi K)})$ のように、ただし $K = J/(k_B T)$ 減衰するようになることがわかる。これが (Berezinskii-)Kosterlitz-Thouless 転移である。

問題 [2] ミクロカノニカルアンサンブル

古典統計力学の範囲で、ミクロカノニカルアンサンブルの方法により、エネルギー E , 体積 V , 粒子数 N の非相対論的気体の系について考えよう。ただし、便宜上、粒子はスピン $1/2$ に相当する内部自由度をもつものとする。

粒子の位置 $\{\mathbf{x}_i\}$, 運動量 $\{\mathbf{p}_i\}$ の張る $6N$ 次元の位相空間の体積 h^{6N} ごとに、一つの微視的な状態が存在すると考える。エネルギー E までの状態数を $\Omega_0(E)$ で表し、充分小さい δE により、エネルギーが E に充分近いとみなせる状態の数 $W(E)$ を

$$W(E) = \Omega(E)\delta E = \Omega_0(E + \delta E) - \Omega_0(E) \simeq \frac{\partial \Omega_0(E)}{\partial E} \delta E \quad (1.1.8)$$

と表すことにする。

運動エネルギーは運動量を用いて $\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}$ と表される。 $\{\mathbf{p}_i\}$ の張る $3N$ 次元空間のうち $\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \leq E$ なる領域を $V_p(E)$ と書こう。これは、半径 $\sqrt{2mE}$ の $3N$ 次元 (超) 球体となる。

半径 r の n 次元球体の体積 $V_n(r)$ は

$$V_n(r) = \frac{\pi^{n/2} r^n}{\Gamma(\frac{n}{2} + 1)} \quad (1.1.9)$$

で与えられ、粒子が区別できるとした場合、エネルギーが E 以下の状態の占める相空間内の体積は、

$$\int_V \cdots \int_V d\mathbf{x}_1 \cdots d\mathbf{x}_N \int_{V_p(E)} \cdots \int_{V_p(E)} d\mathbf{p}_1 \cdots d\mathbf{p}_N = V^N \frac{(2\pi m E)^{3N/2}}{\Gamma((3N/2) + 1)}. \quad (1.1.10)$$

となる。

ここで、上記にスピン自由度からくる 2^N を掛けて h^{6N} で割ったものが微視的な状態の個数であるが、粒子が区別できないとし、区別できる微視的な状態の個数は、これをさらに $N!$ で割ったものと近似できると考える。すると、

$$\Omega_0(E) = \frac{2^N V^N (2\pi m E)^{3N/2}}{h^{3N} N! \Gamma((3N/2) + 1)}. \quad (1.1.11)$$

となるから、状態密度 $\Omega(E)$ は

$$\Omega(E) = \frac{\partial \Omega_0(E)}{\partial E} = \frac{2^N V^N (2\pi m E)^{3N/2}}{h^{3N} N! \Gamma(3N/2)} \frac{1}{E}. \quad (1.1.12)$$

となる。また、エントロピーを

$$S(E, V, N) = k_B \log W(E, V, N) \quad (1.1.13)$$

で定義する。

(a) エントロピー $S(E, V, N)$ が与えられたとき、熱力学の関係式

$$dE = TdS - pdV + \mu dN \quad (1.1.14)$$

を用いて、温度 T , 圧力 p , 化学ポテンシャル μ を求める方法を説明せよ。

次に、(1.1.8), (1.1.12), (1.1.13) から、エントロピーを計算せよ。ただし、Stirling の近似式

$$n! \simeq \sqrt{2\pi n} n^n e^{-n} \quad (1.1.15)$$

を用い、 N に比例する項のみを残せばよい。

(b) 温度 T とエネルギー E の関係を表す式を導け。また、圧力 p を T, V, N で表せ。

エントロピー S を T, V, N で表し、Helmholtz の自由エネルギー $\mathcal{F} = E - TS$ を、自然な変数 (T, V, N) を用いて表せ。

(c) n 次元の球の体積の公式 (1.1.9) を導出せよ。

(d) Stirling の近似式 (1.1.15) をそれぞれ導出せよ。

Stirling の近似式については、たとえば次のようにすると導出できる。ガンマ関数の定義より

$$n! = \Gamma(n+1) = \int_0^\infty e^{-x} x^n dx = \int_0^\infty e^{-x} (e^{\ln x})^n dx \quad (1.1.16)$$

であり、 $x = ny$ とおくと、

$$n! = e^{n \ln n} n \int_0^\infty e^{n(\ln y - y)} dy \quad (1.1.17)$$

となる。さて、 (a, b) で定義された滑らかな関数 $f(y)$ が $y = y_0$ で最大値をとるとき、テイラー展開

$$f(y) = f(y_0) + f'(y_0)(y - y_0) + \frac{f''(y_0)}{2}(y - y_0)^2 + O((y - y_0)^3) \quad (1.1.18)$$

において $f'(y_0) = 0$, $f''(y_0) \equiv -C < 0$ なので、 n が充分大きいとき、 $t = \sqrt{nC}(y - y_0)$ を用いて

$$\int_a^b e^{nf(y)} dy \approx e^{nf(y_0)} \int_a^b e^{-n(C/2)(y-y_0)^2} dy \approx \frac{e^{nf(y_0)}}{\sqrt{nC}} \int_{-\infty}^\infty e^{-t^2/2} dt = e^{nf(y_0)} \sqrt{\frac{2\pi}{nC}} \quad (a < y_0 < b) \quad (1.1.19)$$

と近似できる (ラプラスの方法)。これを用いて $n! \approx \sqrt{2\pi n}(n/e)^n$ と近似できることがわかる。

なお、上記の導出に不満な人は、より厳密な議論、またはより高精度な近似を与えてもよい。

1.2 第 1 回小レポート課題 (締切: 2016/10/21)

配布した用紙に問題 [3]–[6] のうち 2 問以上への解答を書いて提出してください。

問題 [3] 古典スピン系

N 個のサイトに $+1$ または -1 の値をとりうる変数 σ_i が配置された古典 Ising 模型

$$\mathcal{H}(\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N) = - \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} \sigma_i \sigma_j - H \sum_{i=1}^N \sigma_i \quad (1.2.1)$$

(J_{ij} はスピン間相互作用, H は磁場) を考える。温度 T での分配関数は、 $\beta \equiv (k_B T)^{-1}$ を用いて

$$Z_N(T, H) = \sum_{\sigma_1=\pm 1} \sum_{\sigma_2=\pm 1} \cdots \sum_{\sigma_N=\pm 1} \exp(-\beta \mathcal{H}(\{\sigma_i\})) \quad (1.2.2)$$

と書ける。 $(2^N$ 個の) $\{\sigma_i\}$ を $n (= 1, 2, \dots, 2^N)$ でラベルし、 n 番目の状態におけるエネルギー ($= \mathcal{H}(\{\sigma_i\})$) を E_n , 磁化を $M_n (= \sum_i \sigma_i)$ と書く。 $Z_N = \sum_n \exp(-\beta E_n)$ となる。Helmholtz の自由エネルギーは $\mathcal{F} = -k_B T \log Z_N$ で与えられる。

このとき、エネルギーの期待値 $\langle E \rangle = \frac{1}{Z_N} \sum_n E_n \exp(-\beta E_n)$ と磁化の期待値 $\langle M \rangle = \frac{1}{Z_N} \sum_n M_n \exp(-\beta E_n)$ がそれぞれ

$$\langle E \rangle = -\frac{1}{Z_N} \frac{\partial Z_N}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z_N, \quad (1.2.3)$$

$$\langle M \rangle = \frac{\partial}{\partial(\beta H)} \log Z_N, \quad (1.2.4)$$

で与えられることを確かめよ。

また、このとき、比熱 $C = \frac{\partial}{\partial T} \langle E \rangle$ および帯磁率 $\chi = \frac{\partial}{\partial H} \langle M \rangle$ が、それぞれ、

$$C = \frac{1}{k_B T^2} (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2), \quad \chi = \frac{1}{k_B T} (\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2), \quad (1.2.5)$$

のように表されることを示せ。

問題 [4] 物理数学の復習

(a) ゼータ関数

$$\zeta(x) \equiv \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^x} \quad (x > 1) \quad (1.2.6)$$

は統計力学の様々な場面で現れる。

$$\zeta(2) = \pi^2/6 \quad (1.2.7)$$

および

$$\zeta(4) = \pi^4/90 \quad (1.2.8)$$

を適当な方法で示せ。

(たとえば、 $x \in [-\pi : \pi]$ で定義された関数 $f_m(x) = x^m$ ($m = 2, 4$) をフーリエ級数展開することにより、 $f_m(\pi)$ を 2 通りに表してみよ。)

(b)

$$I_{\pm}(\alpha) \equiv \int_0^{\infty} \frac{z^{\alpha-1}}{e^z \pm 1} dz \quad (1.2.9)$$

とする。 $I_+(\alpha), I_-(\alpha)$ が収束する実数 α の範囲をそれぞれ述べ、収束するとき、その値をゼータ関数およびガンマ関数

$$\Gamma(x) \equiv \int_0^{\infty} z^{x-1} e^{-z} dz \quad (1.2.10)$$

を用いて表せ。(ヒント: $z > 0$ のとき $(1 \pm e^{-z})^{-1} = 1 \mp e^{-z} + e^{-2z} \mp \dots$)

問題 [5] 調和振動子

ハミルトニアン

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x), \quad V(x) = \frac{m\omega^2}{2} x^2 \quad (1.2.11)$$

のもとで x 軸上を運動する質量 m の粒子を考える。エネルギー固有値が

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (1.2.12)$$

で与えられることを示そう。

(a) シュレーディンガー方程式

$$\hat{H}\psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) + \frac{m\omega^2}{2} x^2 \psi(x) = E\psi(x) \quad (1.2.13)$$

において、

$$q = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x, \quad \lambda = \frac{E}{\hbar\omega} - \frac{1}{2} \quad (1.2.14)$$

とすることにより、長さエネルギーを無次元化した式が得られる。ここでさらに、

$$\psi = e^{-q^2/2} f(q) \quad (1.2.15)$$

として、 $f(q)$ の満たすべき式

$$\frac{d^2 f}{dq^2} - 2q \frac{df}{dq} + 2\lambda f = 0 \quad (1.2.16)$$

が得られることを説明せよ。

(b) $f(q)$ を q に関して冪級数展開しよう。ただし、(1.2.16) において第 1 項は q の次数を 2 つ下げ、第 2 項と第 3 項は変えないので、

$$f(q) = q^s \sum_{v=0}^{\infty} c_v q^{2v}, \quad c_0 \neq 0 \quad (1.2.17)$$

と書けるとしてよい。

c_0 の満たすべき式から $s=0$ または $s=1$ となることを示し、また、 c_{v+1} と c_v の満たすべき関係式を求めよ。そして、 $f \rightarrow 0$ ($q \rightarrow \infty$) であることから、 $c_j \neq 0$ となる最大の $j(\geq 0)$ が存在することを示し、 $s=0$ のとき $\lambda=2j$, $s=1$ のとき $\lambda=2j+1$ となることを示せ。

(c) 下から少なくとも 3 個の固有状態の波動関数を簡単に図示せよ。

問題 [6] 3 次元調和振動子

(非相対論的な) ハミルトニアン

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}), \quad V(\mathbf{r}) = \frac{k}{2} |\mathbf{r}|^2 \quad (1.2.18)$$

に従って 3 次元空間 (直交座標系 (x, y, z) とする) を運動する質量 m の粒子を考える。

(a) 波動関数は一般には x, y, z の混ざった関数となるが、固有関数が

$$\psi(\mathbf{r}) = X(x)Y(y)Z(z) \quad (1.2.19)$$

のように書けると仮定して、このような (規格化された) 独立な固有関数と固有エネルギーの組をすべて求めよ。ただし、1 次元調和振動子のエネルギー固有値が $E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$ ($n = 0, 1, 2, \dots$) で与えられることを用い、対応する規格化された固有関数を $\phi_n(x)$ として用いてよい。

(b) 固有エネルギー ϵ が $E_0 = 100\hbar\omega \leq \epsilon < E_0 + \delta E = 110\hbar\omega$ を満たす独立な固有状態は何個あるか? まず ($\hbar\omega \ll \delta E \ll E_0$ として) 概数を評価する方法を考えて評価し、次に具体的に求めてみよう。(後で、剛体壁に囲まれた平坦なポテンシャルの場合を調べたときに、比較してみよ。)

(c) * 極座標 (r, θ, ϕ) を

$$x = r \sin \theta \cos \phi, y = r \sin \theta \sin \phi, z = r \cos \theta, \quad (1.2.20)$$

のように導入しよう。

$$\Lambda = +\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (1.2.21)$$

とすると、

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \Lambda \quad (1.2.22)$$

と書けることがわかる。上記と同様に、固有関数が

$$\psi(\mathbf{r}) = R(r)Y(\theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi) \quad (1.2.23)$$

のように書けると仮定して、固有関数と固有エネルギーの組をどのように全て求められるか説明せよ。

(小レポート 1 問題はここまで)

1.3 第 2 回までの宿題: 第 2 章の今回配布分も予習してください

問題 [7] 平衡にある系と熱力学ポテンシャル

熱力学においては、系のある熱平衡状態についてエントロピー S , 温度 T , 体積 V , 圧力 p , 粒子数 N , 化学ポテンシャル μ などの物理量を一意的に得ることができると考えるが、これらの物理量 (状態量) は全てが互いに独立ではない! いくつかの独立変数によって状態を指定し、それらの関数を用いて (偏微分などにより) 残りの物理量を表すことができる。このような関数を、(選んだ独立変数についての) 熱力学ポテンシャル (あるいは、完全な熱力学関数) と呼ぶ。

上記の中で、示量性の量は S, V, N であり、示強性の量は T, p, μ である。そこで、 S, V, N を独立変数とする熱力学ポテンシャルとして、内部エネルギー U を考え、その全微分が

$$dU(S, V, N) = TdS - pdV + \mu dN \quad (1.3.1)$$

で与えられるとしよう。(外部への仕事 $\int -pdV$ で与えられるような系を仮定している。)

このとき、 T, p, μ は

$$T(S, V, N) = \left(\frac{\partial U(S, V, N)}{\partial S} \right)_{V, N}, \quad p(S, V, N) = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N}, \quad \mu(S, V, N) = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S, V} \quad (1.3.2)$$

と書ける。同様に、エントロピー S は、 (U, V, N) を独立変数としたときに熱力学ポテンシャルとなる。

(a) 自由エネルギー

独立変数を (T, V, N) と選んだ場合に、全微分の係数が残りの状態量の簡単な (微分を含まない) 式で表される自然な熱力学ポテンシャルとして、Helmholtz の自由エネルギー $\mathcal{F} = U - TS$ が採用できることを説明せよ。(Legendre 変換を用いる)

さて、熱平衡状態ではエントロピーが与えられた条件のもとで最大となる。すなわち、仮想的な (微小とは限らない) 変化により系のエントロピーが δS , 内部エネルギーが δU , 体積が δV 増大して、系が外部に $\delta W = -p\delta V$ の仕事をしたとすると $\delta S < (\delta U - \delta W)/T$ が成り立つ。このことを用いて、 T, V, N が固定された系では、熱平衡状態において上記で定義した $\mathcal{F}$ が最小となることを説明せよ。

同様に、独立変数を (T, p, N) と選んだ場合には、Gibbs の自由エネルギー $\mathcal{G} = U - TS + pV$ が最小の状態が熱平衡状態となる。

(補足) 4 種類の熱力学ポテンシャルの全微分は、いわゆる熱力学の四角形にまとめられる: 上辺に S, E, V と書き、残る辺の中央に、 E に続く 3 文字 F, G, H を、時計回りに書く。次に S と共役な示強性の量 T を右下、 V と共役な示強性の量 p を左下に書く。最後に、左上の S から右下の T へ、左下の p から右上の V へ、それぞれ矢印を引く。

各辺の中央が、その辺の両端の量を変数とする熱力学ポテンシャルになっている。

(b) Gibbs-Duhem の関係

S, V, N は示量性の量なので、系の大きさを n 倍すると nS, nV, nN となる。このとき

$$U(nS, nV, nN) = nU(S, V, N) \quad (1.3.3)$$

を仮定してよい。これにより、Gibbs-Duhem の関係

$$U = TS - pV + \mu N \quad (1.3.4)$$

を示し(これにより $\mathcal{G} = \mu N$ となることがわかる)、グランドポテンシャル $\Phi(T, V, \mu) = -pV (= \mathcal{F} - \mathcal{G})$ の全微分 $d\Phi$ を $dT, dV, d\mu$ を用いて 表せ。

以下では簡単のため、粒子の出入りはない (N が一定) とする。

$dU = TdS - pdV$ から $(\partial T/\partial V)_S = -(\partial p/\partial S)_V$ が得られ、 $\mathcal{F}$ や $\mathcal{G}$ 、またエンタルピー $H \equiv U + pV$ の全微分の式から、似た形の一連の式が得られる (Maxwell の関係式)。また、3 個の変数 x, y, z が、2 個を定めれば残りの 1 個も定まる関係にあるとき、

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -1$$

が成り立つ。余裕があれば、これらを適宜用いて次に答えよ。

(c)* 熱容量と圧縮率

定積熱容量 C_V および定圧熱容量 C_p は

$$C_V = T \left(\frac{\partial S(T, V)}{\partial T} \right)_V, \quad C_p = T \left(\frac{\partial S(T, p)}{\partial T} \right)_p, \quad (1.3.5)$$

と定義される。熱力学ポテンシャルの 2 階微分の符号に着目して、これらが $C_p > C_V > 0$ を満たすことを 説明せよ。

等温圧縮率 κ_T および断熱圧縮率 κ_S についても議論せよ。ただし

$$\kappa_T = -V^{-1} \left(\frac{\partial V(T, p)}{\partial p} \right)_T, \quad \kappa_S = -V^{-1} \left(\frac{\partial V(S, p)}{\partial p} \right)_S. \quad (1.3.6)$$

第2章 量子統計に従う理想気体

2.1 理想量子気体

問題 [8] 状態密度

質量 m の粒子からなる理想量子気体が、一辺の長さ L の立方体の箱 (体積 $V = L^3$) に入っている。壁は侵入できない剛体壁であり、その 1 粒子量子状態 n は、Schrödinger 方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_n(\mathbf{r}) = \epsilon_n\psi_n(\mathbf{r}) \quad (2.1.1)$$

によって決められる。(ここではスピン自由度は考えない。) $\hbar\omega = \pi^2\hbar^2/(2mL^2)$ としよう。

- (a) このとき 1 粒子状態の波動関数 $\psi_n(\mathbf{r})$ とそのエネルギー固有値 ϵ_n を計算し、 $\epsilon \gg \hbar\omega$ の場合に、エネルギーが ϵ 以下の状態数 $\Omega(\epsilon)$ と状態密度 $D(\epsilon) = \frac{d\Omega(\epsilon)}{d\epsilon}$ を適切な近似のもとに求めよ。また、1 次元、2 次元の場合、状態密度はどのようなになるか答えよ。
- (b) * 固有エネルギー ϵ が $E_0 = 100\hbar\omega \leq \epsilon < E_0 + \delta E = 110\hbar\omega$ を満たす独立な固有状態は何個あるか? まず上記で求めた状態密度から ($\hbar\omega \ll \delta E \ll E_0$ として) 概数を評価し、次に実際に数えてみよう。また、以前調べた、調和振動子ポテンシャルの場合と比較してみよう。
- (c) 気体が充分希薄な同種 $N(\gg 1)$ 粒子からなるとして、(統計性の効果を見捨てる) エネルギー E までの状態数 $\Omega(E)$ を求め、これによりエントロピー $S(E)$ を計算せよ。どのような近似を用いたか具体的に説明せよ。

さらに、

$$\frac{1}{T} = \frac{dS(E)}{dE} \quad (2.1.2)$$

を用いてエネルギーと温度の関係を求め、高温で古典的エネルギー等分配則が成り立つことを確かめよ。

- (d) 量子性によるずれは、どの程度の温度より低温で顕著になると考えられるか? 熱的 de Broglie 波長

$$\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (2.1.3)$$

を用いて説明せよ。

2.2 Fermi 分布と Bose 分布

問題 [9] 分布関数の導出

Fermi 分布および Bose 分布について、個々の粒子に許される量子状態の分布をいくつかのグループに分ける方法で、導出してみよう。

まず、総数 N 個の Fermi 粒子系を考える。このとき、 ℓ 番目のグループは G_ℓ 個の量子状態をもち、そのエネルギーはほぼ等しく ϵ_ℓ とみなせるとする。全系の巨視的状态は各グループに属する粒子数 N_ℓ を指定することで決まる。ここで、 G_ℓ 、 N_ℓ は、ともに大きな数であるとする。

- (a) $\{N_\ell\}$ の組で指定された状態の熱力学的重率 $W(\{N_\ell\})$ とエントロピー $S(\{N_\ell\})$ をそれぞれ求めよ。
- (b) 全粒子数と全エネルギーがともに一定 ($\sum_\ell N_\ell = N$, $\sum_\ell \epsilon_\ell N_\ell = E$) の条件下で、エントロピー $S(\{N_\ell\})$ を最大にする分布 N_ℓ/G_ℓ を求めよ。(ラグランジュの未定乗数法を用いるとよい)
- (c) この結果から、Fermi 気体に対して、1 粒子状態 k の占有数の熱平均値が

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon_k - \mu}{k_B T}\right) + 1} \quad (2.2.1)$$

となることを説明せよ。ここで、 μ は化学ポテンシャル、 T は温度である。

注: (b) で与えたミクロカノニカル分布 (E, N) での全系のエントロピーに比べ、 $\{N_\ell\}$ を 1 つ固定した系のエントロピーのうち最大のものは当然小さくなります。しかし、差を N で割ったものは、 ℓ の個数 L を一定に保って N を大きくすると 0 に近づくことがわかります。(たとえば $N = Ln$ で $G_\ell = 2n$ と ϵ_ℓ は ℓ に依らないとして、 L を固定してエントロピーの差の n 依存性を調べてみましょう)

- (d) ここまでと同様にして、Bose 気体に対する $\langle n_i \rangle$ を求めよ。

問題 [10] 分布関数 (グランドカノニカル)

- (a) 問題 [9] で扱った理想量子気体の大分配関数を求めよ。

- (b) 粒子数の平均値を求め、分布関数

$$f(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} \pm 1} \quad (2.2.2)$$

を導け。ここで $+$ は Fermi 統計、 $-$ は Bose 統計の場合である。

- (c) 古典極限において、両統計とも Boltzmann 統計に帰着する。その条件について調べよ。

(ここまで 2016/10/07 配布)

16SMC1 第 1 回小レポート+アンケート 提出用紙 評価 A・D・F演習 __ 組 学籍番号 __ - __ ^{ふりがな} 氏名 _____

提出日 __ 月 __ 日 再提出 __ 月 __ 日 採点者 _____

(a) _____ (b) (1) __ (2) __ (3) __ (A) __ (Ax) __ (B) __ (Bx) __ (C) __

(c) _____

(d) _____

[解答: 裏面も使用可、選んだ問題の番号を明記すること。初回提出期限は 10 月 21 日の演習]

[再提出の場合、前の記述を消さず、何を追加・変更したかわかるように記述]

演習第 2 回 (2016/10/14) 連絡: 後期履修登録が始まりました。クラス分け名簿への掲載は履修登録とは別なので、単位が欲しい人は忘れずに履修登録してください。また、掲示されているクラス分け名簿に載っていないが履修したい人がもしあれば、クラス担当者まで申し出てください。

先週のプリントの訂正:

- 3 ページの (1.1.2) の直後: 「最近接スピンの間隔を $a(\ll L)$ とし」 → 「最近接スピンの間隔を $a(\ll l)$ とし」
- 4 ページの (1.1.6): 「 $E_1 - T \log W$ 」 → 「 $E_1 - k_B T \log W$ 」

配布直後に解いていただいた両問題ともに上記のようにミスがあり、混乱を招いたこととお詫びします。

2.3 大分配関数と状態方程式

問題 [11] 大分配関数

一様な気体からなる体積 V の系が温度 T , 化学ポテンシャル μ で平衡にあるとする。

- (a) $\Omega(T, V, \mu) = -k_B T \ln \Xi(T, V, \mu)$ の全微分と、 T, V, μ を独立変数にしたときの熱力学関数 $\Phi = -pV$ の全微分を比較し、 $\Omega = \Phi$ であることを示せ。ただし、 $\Xi(T, V, \mu)$ は大分配関数である。
- (b) 理想量子気体の場合に、エントロピー S 、圧力 p 、自由エネルギー F が次式で与えられることを、大分配関数を使って示せ。

$$S = k_B \int_0^\infty d\epsilon D(\epsilon) \left[-f(\epsilon) \log f(\epsilon) \mp (1 \mp f(\epsilon)) \log(1 \mp f(\epsilon)) \right] \quad (2.3.1)$$

$$p = \pm \frac{k_B T}{V} \int_0^\infty d\epsilon D(\epsilon) \log(1 \pm e^{(\mu - \epsilon)/k_B T}) \quad (2.3.2)$$

$$F = N\mu \mp k_B T \int_0^\infty d\epsilon D(\epsilon) \log(1 \pm e^{(\mu - \epsilon)/k_B T}) \quad (2.3.3)$$

ただし、 $D(\epsilon)$ はスピン自由度を考慮した 1 粒子状態密度、 $f(\epsilon)$ は分布関数 (2.2.2) であり、複号 $\pm, \mp$ の上は Fermi 統計、下は Bose 統計の場合である。

問題 [12] 状態密度と状態方程式

定圧熱容量 C_p と定積熱容量 C_V の比を $\gamma = C_p/C_V$ で表そう。

- (a) 粒子間相互作用の無視できる一様な気体で、1 粒子状態密度が $D(\epsilon) \propto \epsilon^{\ell-1}$ ($\ell > 0$) のとき、 pV と内部エネルギー E の関係はどうなるか? とくに、3 次元理想気体では $D(\epsilon) \propto \sqrt{\epsilon}$ なので、 $\ell = 3/2$ である。このとき、

$$pV = \frac{2}{3}E \quad (\text{Bernoulli の式})$$

が成立することを示せ。

- (b) 断熱変化 (エントロピー S が変化しない) では、 $pV^\gamma = \text{一定}$ となることを示せ。
- (c) 圧力の古典極限が $p = \frac{Nk_B T}{V}$ になることを示せ。また、量子性を考慮したときのずれを調べ、Fermi 統計, Bose 統計の場合でそれぞれどのようにずれるかを、統計性と関連付けて説明せよ。ただし、次の問題以降で考える Bose-Einstein 凝縮は起きていない範囲とする。

第3章 理想 Bose 粒子系

3.1 Bose–Einstein 凝縮

問題 [13] 3次元系の Bose–Einstein 凝縮

体積 V の箱に閉じ込められた質量 m 、粒子数 N の理想 Bose 気体の低温での振舞について考えよう。ただし、スピン自由度は考えない。Bose 分布関数の形から化学ポテンシャル μ は正になることができない。このため、1 粒子励起状態 $p \neq 0$ の占拠数には制限がつく。こうして、ある温度 T_c 以下では、取り残されたマクロな数の粒子が基底状態 ($p = 0$) に落ち込み、Bose–Einstein 凝縮を起こす。

- (a) この転移温度 T_c を求めよ。また、基底状態にある粒子数 N_0 の温度変化を T_c を用いて表せ。 $x \leq 0$ で定義された関数 $\eta(x) \equiv \int_0^\infty du \frac{\sqrt{u}}{e^{u-x}-1}$ の $x = 0$ での値について、問題 [4](b) の結果を用いてよい。
- (b) 内部エネルギーを求めよ。また、 T_c 以下での比熱 C の振舞について考察せよ。
- (c) 見方を変えて、温度 T が一定のもとで、凝縮体の存在しない状況から体積を徐々に減少させたときの圧力変化について考察せよ。

問題 [14] Bose–Einstein 凝縮 (次元性)

Bose–Einstein 凝縮が有限温度で起こるかどうかは、空間次元に依存する。

- (a) 2次元の系 (簡単のため、1 辺 L の正方形としてよい) の場合について、化学ポテンシャル μ を N 、 T の関数として表せ。また、有限温度では Bose–Einstein 凝縮が起きないことを示せ。
- (b) 一般に、体積 V 中の Bose 気体の低エネルギーにおける 1 粒子準位密度 $g(\epsilon)$ が

$$g(\epsilon) \propto V \epsilon^\alpha \quad (\epsilon \sim 0) \tag{3.1.1}$$

と書けるとき、 $\alpha \leq 0$ であれば、有限温度では凝縮しないことを示せ。

3.2 調和振動子における量子効果

問題 [15] 調和トラップ中の 1 粒子状態

次の等方的な調和ポテンシャル中の Bose 気体を考えたい。ただし、気体は質量 m の単原子分子からなるとして原子の内部自由度は無視する。

$$V(\mathbf{r}) = \frac{m\omega^2}{2}(x^2 + y^2 + z^2) \quad (3.2.1)$$

1 次元調和ポテンシャル

$$V(x) = \frac{m\omega^2}{2}x^2 \quad (3.2.2)$$

中の質量 m の 1 個の粒子の固有エネルギーと固有状態を求める方法および、ポテンシャル (3.2.1) 中の 1 粒子状態に相当する、角振動数 ω をもつ 3 次元調和振動子のエネルギー準位を求める方法は問題 [6] で既に調べた。

- 最低エネルギー準位を ϵ_0 とする。エネルギー準位が充分連続的に存在する ($\epsilon - \epsilon_0 \gg \hbar\omega$) として、エネルギー ϵ における 1 粒子状態密度 $D(\epsilon)$ を求めよ。
- この 3 次元等方調和ポテンシャルに、巨視的な数 N 個の相互作用しない粒子が閉じ込められた場合を考える。ただし、スピン自由度は考えない。最低エネルギー状態に落ち込む凝縮温度 T_c を求め、温度 $T (< T_c)$ での凝縮粒子数 N_0 を求めよ。
- 2 次元以下の場合には何が期待されるか?

問題 [16] 調和振動子の集団

角振動数 ω の調和振動子のエネルギー固有値は

$$E_n = \hbar\omega(n + 1/2), \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (3.2.3)$$

で与えられる。

温度 T について $\beta = 1/(k_B T)$ とし、互いに独立とみなせる N 個の調和振動子からなる系を考えよう。ただし、調和振動子の角振動数のうち最大のものを ω_D とする。

- 微小な $d\omega$ について、角振動数が ω と $\omega + d\omega$ の間にある調和振動子の数が $\rho(\omega)d\omega$ で与えられるとする。系のヘルムホルツの自由エネルギー $\mathcal{F}(T)$ を求め、体積一定のときの熱容量 (定積熱容量) が

$$C_V(T) = k_B \int_0^{\omega_D} d\omega \rho(\omega) \frac{(\beta\hbar\omega)^2 e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} \quad (3.2.4)$$

で表されることを説明せよ。

- 以下では、 $0 < \omega < \omega_D$ で $\rho(\omega)$ が ω^α ($\alpha > 0$) に比例するとしよう。この範囲で $\rho(\omega) = A\omega^\alpha$ として、

$$\int_0^{\omega_D} d\omega \rho(\omega) = N \quad (3.2.5)$$

となることから A を求めよ。

- $\text{Re } s > 1$ として、以下の公式を示せ。

$$\int_0^\infty dx \frac{x^s e^x}{(e^x - 1)^2} = \Gamma(s+1)\zeta(s). \quad (3.2.6)$$

- $T \ll \Theta_D \equiv \hbar\omega_D/k_B$ での定積熱容量 $C_V(T)$ の温度依存性を T/Θ_D の関数として求めよ。

3.3 Bose 型素励起の熱力学

問題 [17] 格子比熱 (Debye 模型)

固体中の格子振動は音波として伝搬する。簡単のため、全てのモードで振動数が波数ベクトルの大きさに比例するとしよう。等方的な系では、縦波 (伝搬速度 v_l) と 2 つの独立な横波のモード (伝搬速度はともに v_t) が可能である。それらの波の振動数は、波数ベクトル $\mathbf{k}$ を用いて、それぞれ $\omega = v_l|\mathbf{k}|$ 、および、 $\omega = v_t|\mathbf{k}|$ と表される。個々のモードは独立した調和振動子と考えることができ、そのエネルギー固有値は

$$E(\{n_{ks}\}) = \sum_{\mathbf{k},s} \hbar \omega_{\mathbf{k}s} \left(n_{\mathbf{k}s} + \frac{1}{2} \right), \quad n_{\mathbf{k}s} = 0, 1, 2, \dots$$

で与えられる。ここで、 s は上記 3 つのモードを表す。

- (a) 固体の体積を V 、全原子数を $N (\gg 1)$ として、振動数が ω と $\omega + d\omega$ の間にある状態の数 $D(\omega)d\omega$ を求めよ。固体を各辺の長さが L ($L^3 = V$) の立方体と考え、周期境界条件をとってよい。
- (b) Debye 模型では、格子振動の振動数には上限が存在し、振動モードの総数は格子振動の自由度の数となると考える。すなわち、($N \gg 1$ より並進運動の自由度 3 つを無視すると)

$$\int_0^{\omega_D} D(\omega) d\omega = 3N. \quad (3.3.1)$$

このことを用いて、 $D(\omega)$ を ω_D を用いて表せ。 ω_D を Debye 振動数という。

- (c) この模型における固体の定積比熱 C を求め、高温、低温での振る舞いを調べよ。また、Einstein 模型 ($3N$ 個の独立な調和振動子が、いずれも等しい振動数 ω を持つ) と比較せよ。
- (d) 一般化して、 d 次元における格子比熱の低温 ($T \ll \omega_D$) での温度依存性を調べよ。

問題 [18] 空洞輻射

体積 V の箱の中にある電磁波が温度 T の熱浴と平衡にある場合について考える。箱の中の電磁波は分散関係 $\omega_{\mathbf{k}} = ck$ (c は光速) をもつ振動子の集まりとみなすことができる。しかし、Debye 模型の場合と違い、縦波は存在せず、また、振動モードに上限はつかない。

- (a) 問題 [17](a) の結果を用い、単位体積あたりの状態密度 $D(\omega)$ を求めよ。
- (b) (零点振動分を除いた) エネルギー密度の (角) 振動数分布 $u(\omega)$ を求めよ。(Planck の式)
- (c) 波長 λ についての分布 $\tilde{u}(\lambda)$ に変換し、高温・長波長極限での振舞を議論せよ。
- (d) 全エネルギー密度 u が T^4 に比例することを示せ。

(ここまで 2016/10/14 配布)

第 1 回小レポート+アンケートについて

10 月 21 日演習終了までの期限内に提出された小レポートは本日返却します。評価が D, F の場合は、なるべく、11 月 11 日 (金) の演習終了までに再提出してください。その際、誤りを指摘された部分を消さず、変更内容がわかるように空白または追加の用紙に解答してください。

評価が A の場合も、内容によってはコメントを記載していますので、確認して復習してください。再提出していただいた場合は内容を確認して返却します。また、この演習では黒板で解答する問題についても解答例の配布は予定していませんが、解答をレポート用紙などで提出すれば、内容を確認し、必要に応じてコメントを記入して返すようにします。

問題文の不備や誤植に関し多くのご指摘をいただき、ありがとうございます。混乱を招き申し訳ありません。

問題 [3]

(1.2.4) 式において、 $\exp(-\beta E_n)$ に含まれる $\exp(\beta H M_n)$ の部分の偏微分から M_n が出ることを強調する意図で、

$$\langle M \rangle = \frac{1}{Z_N} \sum_n M_n \exp(-\beta E_n) = \frac{\partial}{\partial(\beta H)} \log Z_N, \quad (1.2.4)$$

という表記を用いましたが、ここでは温度 T は固定するので β は一定であり、上記の意味するところは

$$\langle M \rangle = \frac{1}{Z_N} \sum_n M_n \exp(-\beta E_n) = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial(\log Z_N)}{\partial H} \right)_T, \quad (1.2.4')$$

です。なお、 n についての和を残した式から計算しても、最右辺から計算してもよく、どちらを選んだ人も大部分が正しく示していました。この問題の結論は格子の形状によらず、平均場理論などで近似的に $\langle E \rangle$, $\langle M \rangle$ を求めたりする必要はないことに注意してください。

問題 [4]

(b) において、 $I_+(\alpha)$, $I_-(\alpha)$ が収束するときに、その値をゼータ関数およびガンマ関数 (1.2.10) で表すよう指示していますが、(a) でのゼータ関数の定義

$$\zeta(x) \equiv \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^x} \quad (x > 1) \quad (1.2.6)$$

は $x > 1$ でのみ有効なものでした。(1.2.6) を、解析接続により $x = 1$ に 1 位の極をもち、それ以外の複素平面全体で正則な関数に拡張したものをゼータ関数とすると、 $I_+(\alpha)$ が収束する範囲のうち $\alpha = 1$ 以外では、ゼータ関数を含む同じ表式が使えます。このことの指摘の有無は評価には含めていません。

問題 [5]

(1.2.16) において、最初の項で $\frac{d^2 f}{dq^2}$ とすべきところ、分子の 2 が抜けていました。また、(b) において、「 $f \rightarrow 0$ ($q \rightarrow \infty$)」とありますが、これは「 $\psi \rightarrow 0$ ($q \rightarrow \infty$)」の誤りでした。

問題 [6]

(1.2.21) および (1.2.22) を

$$\Lambda = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}; \quad (1.2.21)$$

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \Lambda \quad (1.2.22)$$

とすべきでした。

アンケート

多くの回答をいただきました。ありがとうございました。

- 講義内容との関係について: 「統計力学 C」に内容・進度ともあわせた演習を基本とします。講義で扱われる内容のうち特に重要なものを中心に、異なる観点やより具体的な設定からも捉えた問題を解くことで理解を深めることが演習の主眼です。過去の年度以上に、基本的な内容を各自で手を動かして確認し、理解を深めることを重視します。講義で詳しくは扱わない話題に関する問題、若干高度な内容を含む問題もいくつか出題しますが、演習での解答が必須ではないことを * により区別していく予定です。
- 演習の期間・質問について: 初日配布資料の通りであり、教室に集まったの演習として試験期間まで延長することは予定していませんが、質問があれば適宜クラス担当者や手塚まで連絡してください。
- 参考書について: 演習のウェブページに、何冊かの教科書・演習書について、「京都大学蔵書検索」へのリンクを設置しています。参考書についても、随時聞いてください。

第4章 理想 Fermi 粒子系

4.1 Fermi 縮退した自由電子系

問題 [19] 金属中の自由電子: 絶対零度の場合

スピン 1/2 をもつ 3 次元理想 Fermi 気体の例として、金属中の自由電子について、イオン格子の影響を無視した場合を考える。一辺の長さ L の立方体 (体積 $V = L^3$) 内に含まれる、質量 m の自由電子 N 個の系を考えよう。電子はそれぞれスピン 1/2 をもつ。

(a) ここでは、電子の波動関数 $\psi(x, y, z)$ に対して、周期境界条件

$$\psi(x + L, y, z) = \psi(x, y + L, z) = \psi(x, y, z + L) = \psi(x, y, z)$$

を課す。スピン自由度を考慮した状態密度 $D(\epsilon)$ を求めよ。

(b) 絶対零度における化学ポテンシャル、すなわち Fermi エネルギー ϵ_F を粒子数密度 $n = N/V$ を用いて表せ。また、 1 cm^3 に 10^{22} 個の伝導電子を含む金属の Fermi 縮退温度 $T_F = \epsilon_F/k_B$ を計算せよ。

問題 [20] 低温展開

フェルミ分布関数

$$f(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1}, \quad \beta = 1/(k_B T) \quad (4.1.1)$$

と、十分な回数微分可能な関数 $g(\epsilon)$ を考える。ただし、 $g(\epsilon)$ に対して

$$G(\epsilon) \equiv \int_0^\epsilon g(x) dx \quad (4.1.2)$$

は任意の $\epsilon \geq 0$ で収束し、かつ $G(\epsilon)f(\epsilon) \rightarrow 0$ ($\epsilon \rightarrow +\infty$) であるとする。(つまり、 $|G(\epsilon)|$ は $\epsilon \rightarrow +\infty$ で $e^{\beta\epsilon}$ に比べ充分増加が遅い)

簡単のため $\mu > 0$ とし、 ϵ での微分を $'$ で表そう。問題 [4] の結果から得られる

$$\int_0^\infty \frac{x}{e^x + 1} dx = \frac{\zeta(2)}{2} = \frac{\pi^2}{12} \quad (4.1.3)$$

を使ってよい。ここで、 $\zeta(s) \equiv \sum_{n=1}^\infty n^{-s}$ はリーマンのゼータ関数である。

(a) 充分低温 ($\beta\mu \gg 1$) において、 $-f'(\epsilon - \mu)$ がデルタ関数のように振舞うことを説明せよ。

(b) 充分低温において、下記の近似が成り立つことを説明せよ。

$$I = \int_0^\infty g(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon \simeq G(\mu) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 G''(\mu). \quad (4.1.4)$$

以降の問題では、この近似を改めて導出することなく用いてよい。

問題 [21] 電子比熱 (数人で分担してもよい)

上記の低温展開を用いて、自由電子の系の低温での振る舞いを調べよう。

- (a) 化学ポテンシャル μ の ϵ_F からのずれを T^2 に比例する項まで求めよ。
 (b) 内部エネルギー U 、および、圧力 p を T^2 まで求め、 ϵ_F を用いて表せ。
 (c) 同様に、等温圧縮率 κ を T^2 まで求めよ。ただし、粒子数密度を $n(= N/V)$ として

$$(i) \quad \kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad \text{および、} \quad (ii) \quad \kappa = \frac{1}{n^2} \left(\frac{\partial n}{\partial \mu} \right)_T$$

の 2 つの方法で求め、値が一致することを確認せよ。

- (d) 定積比熱 C が T に比例することを示し、Fermi 準位における状態密度 $D(\epsilon_F)$ を用いて表せ。

問題 [22] Pauli 常磁性

上記で考えた自由電子について、電子の運動に対する磁場の効果を見落とし、1 電子のエネルギーが磁場に平行なスピンと反平行なスピンについてずれることにのみ注目した場合の、スピン磁化率 χ_s を求めよう。ただし、磁場 H の下での 1 電子のエネルギーは

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m} \pm \mu_B H \quad (4.1.5)$$

で与えられるものとする。¹

- (a) 磁場下での磁化 M を求め、 $\chi_s \equiv \lim_{H \rightarrow 0} \frac{M}{H}$ の絶対零度における表式を求めよ。
 (b) χ_s について、低温での、 T について最低次の補正を求めよ。
 (c) Fermi 縮退温度 T_F に比べ充分高温での表式を求めよ。低温の場合と比べてどうなるか?

¹なお、電子の電荷は負であり、磁気 (双極子) モーメントはスピン角運動量と逆向きを向く。だが、磁化は磁気モーメントの和であり、ここで考える条件では磁場と平行に生じる。このような事情から、磁気モーメントの向き (スピン角運動量と逆の向き) がしばしば「スピンの向き」と呼ばれることに注意を要する。

4.2 格子上的フェルミ粒子

問題 [23] ブロッホの定理

結晶固体中の電子は、周期的に配列した原子核や他の電子の作るポテンシャルの影響を受けて運動する。1 個の電子が感じるポテンシャルが、結晶と同じ空間的な周期性を持つとして、この電子の波動関数 $\psi(\mathbf{r})$ について考えてみよう。²

- (a) まず、1 次元の場合 ($\mathbf{r} = (x)$) について考えよう。電子の感じるポテンシャルを $V(x)$ とし、格子定数 a について、 $V(x+a) = V(x)$ が成り立つとする。ハミルトニアンおよびシュレーディンガー方程式は

$$\mathcal{H}(x) \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x); \quad \mathcal{H}(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (4.2.1)$$

と書ける。ここで $V(x+a) = V(x)$ より $\mathcal{H}(x+a) = \mathcal{H}(x)$ である。

ここで、 x に依存する量 $f(x)$ に対して $\mathcal{T}_a f(x) = f(x+a)$ となる並進演算子 $\mathcal{T}_a$ を考えよう。任意の (固有状態と限らない) 波動関数 $\psi(\mathbf{r})$ への $\mathcal{T}_a \mathcal{H}(x)$ および $\mathcal{H}(x)\mathcal{T}_a$ の作用を考えて比較することにより、 $\mathcal{H}(x)$ と $\mathcal{T}_a$ が交換することを示せ。

- (b) $\psi(x)$ が (縮退していない) 固有状態のとき、実数値をとる、ある波数 k があって

$$\psi(x+a) = e^{ika} \psi(x) \quad (4.2.2)$$

と書け、したがって一般の整数 n について、

$$\psi(x+na) = e^{ikna} \psi(x) \quad (4.2.3)$$

となることを説明せよ。

なお、 k に $2\pi a$ の整数倍を加えても式 (4.2.2), (4.2.3) は成り立つので、 $|k| \leq \pi/a$ となるように選ぶことができる。 $\phi_k(x) \equiv e^{-ikx} \psi(x)$ とすれば $\phi_k(x)$ は $\phi_k(x+na) = \phi_k(x)$ を満たすが、 $\phi_k(x)$ の関数形は、 k の選び方に依存する。

- (c) 3 次元の場合にも、基本格子ベクトルを $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$ とすると、固有状態に対してある波数ベクトル $\mathbf{k}$ があって、一般の格子ベクトル $\mathbf{R} \equiv n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$ ($n_i \in \mathbb{Z}$) について、

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \psi(\mathbf{r}) \quad (4.2.4)$$

が成り立つことを説明せよ。

このときも、基本逆格子ベクトルを $\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}$, $\mathbf{b}_2 = \frac{2\pi \mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}$, $\mathbf{b}_3 = \frac{2\pi \mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_3 \cdot \mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}$ と定義すれば、 $\mathbf{k}$ に任意の逆格子ベクトル $\sum_{i=1}^3 m_i \mathbf{b}_i$ ($m_i \in \mathbb{Z}$) を加えたものも式 (4.2.4) を満たすこと、また、 $\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \equiv e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \psi(\mathbf{r})$ とすれば、 $\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ は結晶と同じ周期性を持つことがわかる。³

(ここまで 2016/10/28 配布)

²ただし、固有状態の波動関数が局在していない (直観的な意味としては、 $\mathbf{r}$ を含む、単位胞に比べて充分大きい凸な体積にわたる $|\psi(\mathbf{r})|^2$ の空間積分が、 $\mathbf{r}$ の選び方にほぼよらない) ことを仮定する。空間の体積が無大の極限では、波動関数は、全空間にわたる $|\psi(\mathbf{r})|^2$ の空間積分が 1 になるようには規格化できない。1 個の単位胞における (以下の議論から一定値をとることがわかる) $|\psi(\mathbf{r})|^2$ の空間積分が 1 になるように規格化することはできる。

³波数空間で、原点を中心として、原点を起点とする全ての逆格子ベクトルの垂直二等分面を考えると、原点は向き合う面が平行な多面体で囲まれる。これを第 1 ブリルアン・ゾーンという。波数空間はこれを逆格子ベクトルで平行移動したもので覆われるので、第 1 ブリルアン・ゾーン内の波数 $\mathbf{k}$ ごとに、全ての固有状態とそのエネルギー $E_{\mathbf{a}}(\mathbf{k})$ を求めれば、結晶の周期ポテンシャルのもとでの、1 粒子の全ての固有状態 (バンド構造) が求められることになる。

演習第 6 回 (2016/11/11) 連絡: 都合により第 5 章では CGS ガウス単位系を用いています。

問題 [24] 1 次元周期的井戸型ポテンシャル

$V_0 > 0, a > 0, b > 0, \ell = a + b$ とする。1 次元に閉じ込められた質量 m の電子が、 n を任意の整数として次の式で表される周期的井戸型ポテンシャル

$$V(x) = \begin{cases} 0 & (n\ell < x \leq n\ell + a) \\ V_0 & (n\ell + a < x \leq (n+1)\ell) \end{cases} \quad (4.2.5)$$

中を運動する。まず、 $V(x)$ を数周期にわたり図示せよ。そして、波数 k に対応するブロッホ状態の一つのエネルギーが E ($0 < E < V_0$) であるとして、 $p \equiv \sqrt{2mE}/\hbar$ と $q \equiv \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar$ の満たす式を求めよ。

さらに、 $E \ll V_0$ として、 bV_0 を一定に保ったまま $b \rightarrow 0, V_0 \rightarrow \infty$ の極限をとったとき (a ごとにデルタ関数的な斥力が存在することに対応する) $P \equiv (ma/\hbar^2)bV_0$ として、上で求めた式から、 pa と ka の満たすべき式を求め、 $P = 3\pi/2$ のときに、 E の値を k を横軸として拡張ゾーン形式により ($0 \leq ka \leq 4\pi$ を含む適当な範囲で) 図示せよ。

問題 [25] * 自由な電子からのアプローチ

3 次元周期系において、電子の感じる弱い周期ポテンシャル $V(\mathbf{r})$ が、系の逆格子ベクトル $\{\mathbf{G}\}$ により

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \quad (4.2.6)$$

とフーリエ級数展開されるとする ($V_{\mathbf{G}}^* = V_{-\mathbf{G}}$ となる)。 $V(\mathbf{r}) = 0$ のときには、系の体積 V で規格化された固有関数 $\psi_{\mathbf{k}}^{(0)}(\mathbf{r})$ は自由電子に対応する平面波となり、固有エネルギー $E^{(0)}(\mathbf{k})$ とともに

$$\psi_{\mathbf{k}}^{(0)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}, \quad E^{(0)}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k}|^2, \quad (4.2.7)$$

で与えられる。これらを元に、一般の $V(\mathbf{r})$ に対するバンド構造を考えよう。

(a) $V(\mathbf{r})$ の、状態 $\psi_{\mathbf{k}'}^{(0)}(\mathbf{r})$ と $\psi_{\mathbf{k}}^{(0)}(\mathbf{r})$ との間の行列要素

$$\langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle = \int_V \psi_{\mathbf{k}'}^{(0)*}(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}}^{(0)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (4.2.8)$$

が、 $\sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} \delta_{\mathbf{k}', \mathbf{k} - \mathbf{G}}$ で与えられることを示せ。

(b) 波数 $\mathbf{k}$ がブリルアンゾーンのどの境界からも離れているとき、 $V(\mathbf{r})$ による摂動を考え、 $E(\mathbf{k})$ は

$$E(\mathbf{k}) \simeq E^{(0)}(\mathbf{k}) + V_0 + \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{|V_{\mathbf{G}}|^2}{E^{(0)}(\mathbf{k}) - E^{(0)}(\mathbf{k} - \mathbf{G})} \quad (4.2.9)$$

と近似されることを示せ。以下では $V_0 = 0$ とする。

(c) $\mathbf{k}$ がブリルアンゾーンの境界に近いとき、上記の近似の最後の項において、特定の $\mathbf{G}$ について分母が小さくなり、 $V(\mathbf{r})$ による摂動は良い近似ではなくなる。そこでこのとき、電子の波動関数を、

$$\psi_{\mathbf{k}} = p \psi_{\mathbf{k}}^{(0)}(\mathbf{r}) + q \psi_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^{(0)}(\mathbf{r}), \quad |p|^2 + |q|^2 = 1 \quad (4.2.10)$$

と近似する。これにハミルトニアン $\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r})$ を左から施し、 $\psi_{\mathbf{k}}^{(0)}(\mathbf{r})$, $\psi_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^{(0)}(\mathbf{r})$ との内積をそれぞれとると、 (p, q) に関する 2 つの等式が得られる。 $(p, q) \neq (0, 0)$ の解の存在条件を調べ、このような 2 つの平面波の線形結合で得られる 2 つの (近似的な) 固有状態のエネルギー $E(\mathbf{k})$ が

$$E^{\pm}(\mathbf{k}) = \frac{E^{(0)}(\mathbf{k}) + E^{(0)}(\mathbf{k} - \mathbf{G})}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{E^{(0)}(\mathbf{k}) - E^{(0)}(\mathbf{k} - \mathbf{G})}{2} \right)^2 + |V_{\mathbf{G}}|^2} \quad (4.2.11)$$

で与えられることを説明せよ。

問題 [26] タイトバインディングモデル

タイトバインディング法により、以下の格子についてエネルギーバンドを求め、問に答えよ。ただし、飛び移り積分を切ったときの 1 原子に孤立した固有状態は原子ごとに 1 個のみ考え、そのエネルギーは E_0 であるものとする。簡単のため $E_0 = 0$ としてもよい。

- (a) 1 次元の周期格子で、隣り合う原子の間隔が $a_1, a_2, a_1, a_2, \dots$ と交互に伸縮した系。 $a_1 < a_2$ であり、隣接原子間の飛び移り積分が $-t_1 < -t_2 < 0$ となっているものとする。 $a = a_1 + a_2$ として、波数 k ($|k| \leq \pi/a$) の関数として、2 つ得られるバンド $E_{\pm}(k)$ を図示せよ。

問 バンド間のエネルギー差はどの k で最小となるか? また、 $t_1 - t_2 \rightarrow 0$ では何が起きるか?

- (b) 2 次元の正方格子 (格子定数 a) で、隣接原子間のみに飛び移り積分 $-t < 0$ をもつ系。波数ベクトル $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$ ($|k_x|, |k_y| \leq \pi/a$) の関数として、1 個得られるバンドのエネルギー $E(k_x, k_y)$ を図示せよ。

問 エネルギー $E = E_0$ を与えるような波数 $\mathbf{k}$ が正方形 $k_x = \pm k_y \pm \pi/a$ を描くことを示せ。

問題 [27] * グラフェンにおける分散関係

グラフェン (graphene) は炭素 (C) 原子が 2 次元的に六角格子をなして整列し、隣り合う原子と共有結合を形成した物質である。この物質のバンド構造を考えよう。

図 2 のように、単位格子は黒丸 (A) と白丸 (B) で示した炭素原子 1 個ずつからなる。各炭素原子は 3 個の、自らと異なる色で表された原子と隣り合っている。4 個の価電子は、3 個が、 sp^2 軌道により 3 個の隣の原子と共有結合 (σ 結合) を形成するのに使われ、残りの 1 個が紙面に垂直な p 軌道に入ると考えられる。原子の間隔を a とすると $\mathbf{a}_1 = (3a/2, \sqrt{3}a/2)$; $\mathbf{a}_2 = (0, \sqrt{3}a)$ より、逆格子ベクトルは $\mathbf{b}_1 = (4\pi/(3a), 0)$; $\mathbf{b}_2 = (-2\pi/(3a), 2\pi/(\sqrt{3}a))$ ととれる。

この p 軌道が形成するバンドについて、タイトバインディングモデルにより調べてみよう。単位格子の位置を格子ベクトル $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2$ でラベルし、孤立系でこの格子のサイト $s (= A, B)$ に粒子がある固有状態 (簡単のため、エネルギーは 0 とする) をそれぞれ $|\mathbf{R}, s\rangle$ で表す。

隣接サイト間のみのホッピングを考えると、1 粒子のハミルトニアンは、ホッピングを t として

$$\mathcal{H} = -t \sum_{\mathbf{R}} \left(|\mathbf{R}, A\rangle\langle\mathbf{R}, B| + |\mathbf{R}, B\rangle\langle\mathbf{R}, A| + \sum_{j=1,2} (|\mathbf{R}, A\rangle\langle\mathbf{R} - \mathbf{a}_j, B| + |\mathbf{R}, B\rangle\langle\mathbf{R} + \mathbf{a}_j, A|) \right) \quad (4.3.8)$$

と表される。単位格子ごとに振幅の 2 乗の和が 1 になるよう規格化されたブロッホ状態の波動関数を

$$|\mathbf{k}\rangle = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \sum_{s=A,B} u_s |\mathbf{R}, s\rangle = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} (u_A |\mathbf{R}, A\rangle + u_B |\mathbf{R}, B\rangle), \quad |u_A|^2 + |u_B|^2 = 1 \quad (4.3.9)$$

と表そう。これはシュレーディンガー方程式 $\mathcal{H}|\mathbf{k}\rangle = E(\mathbf{k})|\mathbf{k}\rangle$ を満たす必要がある。

- (a) $\mathbf{k}$ を固定したとき $\eta = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1}$, $\xi = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2}$ として、波動関数が満たすべき式から、 $(u_A, u_B) \neq (0, 0)$ なる解が得られるための $E(\mathbf{k})$ の条件を調べよ。
- (b) 逆格子空間の点 $\mathbf{k} = y\hat{\mathbf{k}}_y/a$ ($0 \leq y \leq 2\pi/\sqrt{3}$) における 2 つのエネルギー固有値を求めることにより、 $\mathbf{k}$ が、原点 Γ から対称性の高い点 K' を経由してブリルアン・ゾーン境界 M に達するまでの、バンド構造の概形を図示せよ。
- (c) K' 点近傍での 2 つのバンドのエネルギーと、対応する波動関数の振る舞いについて調べ、考察せよ。

第5章 磁場中フェルミオンの量子化

5.1 磁場によるランダウ量子化

問題 [28] 復習: ゲージの任意性

真空中の Maxwell 方程式 (微分形)

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (5.1.1)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (5.1.2)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (5.1.3)$$

$$c^2 \nabla \times \mathbf{B} = \frac{\mathbf{j}}{\epsilon_0} + \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (5.1.4)$$

を考える。以下で、ベクトル場およびスカラー場は充分な回数だけ微分可能なものとする。

(a) あるベクトル場 $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ とスカラー場 $\phi(\mathbf{r}, t)$ が

$$\nabla \times \mathbf{A} = \mathbf{B} \quad (5.1.5)$$

$$-\nabla\phi - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = \mathbf{E} \quad (5.1.6)$$

を満たすとしよう。これらが (5.1.2) と (5.1.3) を満たすことを示し、(5.1.1) と (5.1.4) から、 $\mathbf{E}, \mathbf{B}$ を含まない独立な 2 個の方程式を導け。

(b) 任意のスカラー場 χ により $\mathbf{A}' = \mathbf{A} + \nabla\chi$ とし、ても (5.1.5) で得られる $\mathbf{B}$ は変わらない (ゲ-

ージ不定性)。このとき $\phi' = \phi - \partial\chi/\partial t$ とすれば (ゲージ変換) $\mathbf{E}$ も不変であることを確かめよ。

また、電場がなく、磁場が時刻によらないとき、1 個の電子 (電荷 $-e$) のハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \right)^2 \quad (5.1.7)$$

となるが、 $\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{A}'$ とした場合、波動関数がどのように変換されるかを説明せよ。

(c) ランダウゲージ $\mathbf{A} = (0, Hx, 0)$ および対称ゲージ $\mathbf{A} = (-Hy/2, Hx/2, 0)$ が、それぞれ、 z 方向の一様な静磁場を与えることを示せ。

(d) ゲージ変換により、 $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ とできる。このように選んだゲージをクーロンゲージという。この場合、(A) で得た方程式の片方が

$$\nabla^2 \phi = -\frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (5.1.8)$$

と書けることを確かめ、もう一方の式がどうなるかを調べよ。

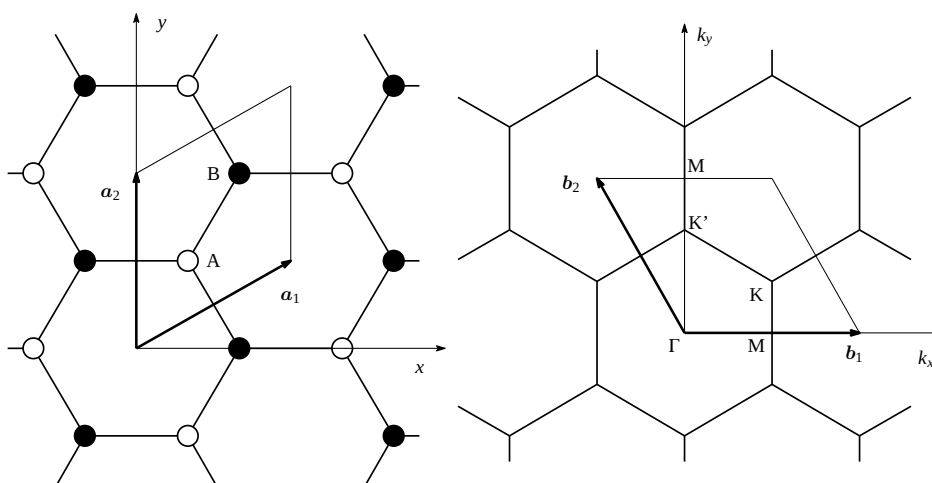


図 2: 問題 [27]: グラフェンにおける結晶格子 (左) および逆格子 (右) の図。

問題 [29] ランダウ準位

問題 [28] で考えたように、静磁場中の 1 個の電子 (電荷 $-e$) のハミルトニアンは

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{2m} \left(\hat{\mathbf{p}} + \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \right)^2 \quad (5.1.9)$$

で表される。ここでベクトルポテンシャルを $\mathbf{A} = (0, Hx, 0)$ とし、自由電子に、 z 方向に一樣な磁場がかかっている場合を考える。

- (a) $\hat{\mathcal{H}}$ と、運動量演算子の y, z 成分 $\hat{p}_y, \hat{p}_z$ の交換関係を調べ、これらが同時固有関数をもつことを説明せよ。
- (b) $\hat{p}_y$ の固有値が $k_y \hbar$, $\hat{p}_z$ の固有値が $k_z \hbar$ となる場合について、波動関数として $\psi(x, y, z) = e^{i(k_y y + k_z z)} v(x)$ の形を仮定したときに、 $v(x)$ が調和振動子のハミルトニアンの固有値方程式と同じ形の方程式を満たすべきことを説明せよ。ただし、 $\omega_c \equiv \frac{eH}{mc}$, $\ell_c \equiv \sqrt{\frac{\hbar c}{eH}}$ を用い、これらの量の物理的意味を説明せよ。
- (c) 上で求めた式から、エネルギー固有値を求めよ。波動関数の具体的な形を求める方法の詳細は省略してよい。

問題 [30] 縮重度

前問で考えた自由電子が、原点を中心として各辺が座標軸に平行な 1 辺 $L (\gg \ell_c)$ の立方体中にあるとして、 y, z 方向については周期的境界条件を考えよう。 k_z を $(2\pi/L)$ の整数倍として 1 個選んだとき、調和振動子の中心が $|X| \leq L/2$ の範囲にあるような縮退した状態はスピン成分ごとにいくつあるかを調べよ。

また、とくに $k_z = 0$ の場合について、 $H = 0$ の場合のエネルギー準位の分布と、磁場を印加した後の準位分布の対応について議論せよ。

5.2 磁場中での縮退した電子系

問題 [31] de Haas–van Alphen 効果

前問の状況で、磁場下の自由電子系の基底状態 (温度 $T = 0$) における磁化を考える。ここでは、ゼーマン効果は無視する。再び、 k_z を 1 つ固定して、磁場に垂直な方向 (x, y) の自由度に注目しよう。磁場を掛ける前後でこの k_z をもつ電子の個数が変化しないとする。簡単のため $k_z = 0$ の場合に限って考えよう。

- (a) $\omega_c \equiv \frac{eH}{mc}$ とし、 $\epsilon_F > n\hbar\omega_c$ なる整数 n のうち最大のものを n_0 として、磁場 H を掛けたときのエネルギーの増分 $\Delta E(H)$ を求め、 H の関数として図示せよ。ただし、 n_0 は H に依存することに注意し、少なくとも $n_0 = 4$ 程度から始めて、充分大きい H までの振る舞いを描くこと。

- (b) ここで求めた $\Delta E(H)$ の値から、($k_z = 0$ の成分に起因する) 軌道磁化

$$M(H) = -\frac{\partial \Delta E(H)}{\partial H} \quad (5.2.1)$$

を計算し、 H および $1/H$ を横軸にとってそれぞれ図示せよ。ただし、ボーア磁子 $\mu_B \equiv \frac{\hbar e}{2mc}$ を用いて表せ。 $M = 0$ となるような $1/H$ の値の間隔を、フェルミ波数 k_F を用いて表すとどうなるか?

問題 [32] Landau 反磁性

前問で、磁場が弱い (n_0 が大きい) とき、 $\Delta E(H)$ は H の関数として激しく振動する。この状況での平均的な磁化率を考えたい。 $n_0\hbar\omega_c \leq \epsilon_F < (n_0 + 1)\hbar\omega_c$ における $\Delta E(H)$ の平均を $\langle \Delta E(H) \rangle$ としよう。これを計算し、電子の軌道運動に起因する ($k_z = 0$ 成分の) 磁化率 χ_{Landau} を

$$\chi_{\text{Landau}} = -\frac{\partial \langle \Delta E(H) \rangle}{\partial H} \bigg|_H \quad (5.2.2)$$

として求めよ。

また、この結果を、2次元電子系の状態密度を用いて表し、問題 [22] で調べた Pauli 常磁性と比較して議論せよ。

5.3 第 2 回小レポート問題 (提出期限: 2016 年 11 月 25 日)

このページの問題 [33], 問題 [34], 問題 [35], 問題 [36] から 2 問以上を解いてください。演習を欠席してウェブからダウンロードした場合は、提出用紙を A4 で印刷して使ってもかまいません。

問題 [33] 状態を占める粒子数の揺らぎ

(相互作用しない)Fermi 粒子系 (F) および Bose 粒子系 (B) において、それぞれ、1 つの 1 粒子状態を考え、この 1 粒子状態にある粒子の個数演算子を $\hat{N}$ とする。期待値を $\langle \dots \rangle$ で表す。 $\widehat{\Delta N} \equiv \hat{N} - \langle \hat{N} \rangle$ とするとき、 $\langle (\widehat{\Delta N})^2 \rangle$ を、F, B それぞれについて $N \equiv \langle \hat{N} \rangle$ を用いて表せ。(1 粒子状態のエネルギー ϵ , 系の化学ポテンシャル μ , 温度 T として分布関数を用いよ; たとえば $x \equiv (\epsilon - \mu)/(k_B T)$ のような量を定義すると計算しやすいが、最終的な結果は N の多項式となる)

Bose 系で $\langle \hat{N} \rangle$ が大きいとき、 $\sqrt{\langle (\widehat{\Delta N})^2 \rangle} / N$ は どのような値に近づくか述べよ。

問題 [34] 3 次元調和トラップ中での Bose-Einstein 凝縮での比熱の変化

問題 [15] で考えた、3 次元等方調和ポテンシャル $V(\mathbf{r}) = (m\omega^2/2)|\mathbf{r}|^2$ 中での質量 m の単原子分子の気体の Bose-Einstein 凝縮 (BEC) について、凝縮温度 T_c の すぐ上およびすぐ下での比熱 を計算し、比較せよ。

冷却原子気体系では、1995 年 6 月 5 日、 ^{87}Rb で世界初の BEC が実現された。[M. H. Anderson, J. R. Ensher, M. R. Matthews, C. E. Wieman, and E. A. Cornell, Science **269**, 198-201 (1995); <https://www.nist.gov/property-fieldsection/bose-einstein-condensate-new-form-matter>] 原子間相互作用が無視できるとして、原子の質量 1.44×10^{-25} kg, 調和振動子閉じ込めの角周波数 $\omega = 2\pi \times 60$ Hz, 原子の個数 2.0×10^3 個のとき、転移温度を求めよ。

問題 [35] * バンド構造

問題 [25] で、ある逆格子ベクトル $\mathbf{G}$ について $E^{(0)}(\mathbf{k}) = E^{(0)}(\mathbf{k} - \mathbf{G})$ となるのは、 $E^{(0)}(\mathbf{k}) = \hbar^2 |\mathbf{k}|^2 / (2m)$ より、 $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k} - \mathbf{G}|$ となるとき、すなわち $\mathbf{k}$ がこの $\mathbf{G}$ の垂直二等分面上 (ゾーン境界) にある場合である。

- (a) $\mathbf{k}$ が $\mathbf{G}/2$ 近傍にあるとき、 $\mathbf{k} = (\mathbf{G}/2) + \boldsymbol{\kappa}_{\parallel} + \boldsymbol{\kappa}_{\perp}$ としよう。ただし、 $\mathbf{G} \parallel \boldsymbol{\kappa}_{\parallel}$, $\mathbf{G} \perp \boldsymbol{\kappa}_{\perp}$ である。式 (4.2.11) から、ブリルアンゾーンの表面に垂直な方向 ($\boldsymbol{\kappa}_{\perp} = 0$) と平行な方向 ($\boldsymbol{\kappa}_{\parallel} = 0$) について、 $\mathbf{G}/2$ 近傍での 2 つのエネルギーバンドの様子を ($|\boldsymbol{\kappa}_{\parallel}|$, $|\boldsymbol{\kappa}_{\perp}|$ をそれぞれ横軸にとって) 図示せよ。特に、 $\mathbf{k} = \mathbf{G}/2$ においては、 $V(\mathbf{r}) = 0$ のときに縮退していた 2 つのバンドが $2|V_{\mathbf{G}}|$ だけ分裂する。
- (b) 上記の結果をもとに、格子定数 a の 1 次元周期系のバンド構造を 図示せよ。 $G = 2\pi/a$ について V_G が実かつ負とするとき ($x = na$ を中心とする左右対称な引力ポテンシャルが並ぶ場合に対応)、最初のエネルギーギャップのすぐ上下の状態は、実空間ではどのような存在確率分布を持つか?

問題 [36] * 2 次元正方格子の状態密度の特異性

問題 [26](b) で調べた 2 次元正方格子のバンド構造について、エネルギー $E = E_0 + \epsilon$ ($|\epsilon| \ll t$) での状態密度 $D(E)$ が、 $|\epsilon| \rightarrow 0$ で $-\ln|\epsilon|$ のように発散することを 説明せよ。

また、バンドの下端 $E = E_{\min} = E_0 - 4t$ 付近では $D(E)$ はどのようにふるまうか?

(ここまで 2016/11/11 配布)

16SMC2 統計力学 C 演習 第 2 回小レポート 提出用紙 評価 A・D・F

演習 __ 組 学籍番号 _____ 氏名 ^{ふりがな} _____

提出日 ____ 月 ____ 日 採点者 _____

(2 つ折で使用、裏面も記入可。どうしても必要なら A4 か A3 用紙 (組・氏名記入) を追加し、揃えて左上を綴じて提出。電子メールで提出する場合は PDF で tezuka@scphys.kyoto-u.ac.jp およびクラス担当者へ)

配布: 2016 年 11 月 11 日 (金)

提出期限: 2016 年 11 月 25 日 (金) の演習終了時

返却予定: 2016 年 12 月 2 日 (金) 演習時

2017 年 2 月 6 日 (月)–24 日 (金) の平日全 15 日間、4 限 (14:45–16:15) に、全学共通科目 (自然科学科目群の E 科目) として、下記の集中講義が開講されます。「統計力学 C」およびこの演習で扱っている内容と一部重なりますが、詳しく扱えない部分も含まれます。今学期に学習したことに関連する内容を英語で再び聴き、理解を深め知識を広げる良い機会ですので、関心のある人は是非参加してください。

“Many-particle Quantum Mechanics-E2”

(多粒子系の量子力学入門: 調和振動子から量子場まで)

担当: Miguel A. Cazalilla 特別招へい教授 (台湾・国立清華大学 教授)

対象学生: 全回生

教室: 北部構内理学 5 号館 413 号室 (予定)

申込期間: 初回授業日の 1 週間前 (1 月 30 日) の 17 時まで

申込方法: メール の 件名 を「集中講義申込」として、本文に学生番号、所属学部、回生、氏名および履修希望の科目名 (“Many-particle Quantum Mechanics-E2”) を明記の上、apply@mail2.adm.kyoto-u.ac.jp宛に送信してください。詳しいことはポスター・KULASIS 等参照してください。

第 2 回小レポートについて

11 月 25 日演習終了までの期限内に提出された小レポートは本日返却します。評価が D, F の場合は、なるべく、12 月 16 日 (金) の演習終了までに再提出してください。その際、誤りを指摘された部分を消さず、変更内容がわかるように空白または追加の用紙に解答してください。

評価が A の場合も、内容によってはコメントを記載していますので、確認して復習してください。再提出していただいた場合は内容を確認して返却します。また、この演習では黒板で解答する問題についても解答例の配布は予定していませんが、解答をレポート用紙などで提出すれば、内容を確認し、必要に応じてコメントを記入して返すようにします。

問題 [33]

多くの人が選択し、大部分はよくできていました。化学ポテンシャルと温度を与えているので、熱浴と粒子浴を仮定しており、大正準分布を考えて大分配関数を用います。(粒子数を固定した Bose 粒子系、とくに基底状態で Bose–Einstein 凝縮している状況には適用できないことに注意)

問題 [34]

3 次元で一様な系の BEC と異なり、 T_c の上下で比熱は異なります。 $T > T_c$ においては化学ポテンシャル μ が T に依存することに気をつければ、問題 [15](a) で考えた近似の範囲で、とくに新たな近似を導入せずに計算することができます。

問題 [35]

(b) について、式 (4.2.11) の結果は k が $G/2$ 近傍にあるときに有効な近似であることに注意して図示する必要があります。

問題 [36]

前半は若干面倒な計算ですが、選択した人の大部分はよくできていました。

第6章 原子・分子の量子論：相互作用の取り扱い

6.1 多電子系の波動関数の近似表現

問題 [37] 変分法と Hartree 近似

n 個の電子 (質量 m) が N 個の原子核 (質量が充分大きいものと考え、静止しているとみなす。 j 番目の電荷を Z_j , 位置を $\mathbf{R}_j$ とする) の周囲を運動する系を考える。ハミルトニアンは、原子核の座標のみに依存する項を定数として無視して、

$$\hat{\mathcal{H}}(\tau_1, \dots, \tau_n) = \left(\sum_{i=1}^n \hat{\mathcal{H}}_i(\tau_i) \right) + \sum_{i < i'} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}|}; \quad \hat{\mathcal{H}}_i(\tau_i) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\mathbf{r}_i} - \sum_{j=1}^N \frac{Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} \quad (6.1.1)$$

と書ける。ここで τ_i は i 番目の電子の位置 $\mathbf{r}_i$ とスピン σ_i に対応する変数である。

- (a) 上記のハミルトニアンに対応するシュレーディンガー方程式 $\hat{\mathcal{H}}\Psi(\tau) = E\Psi(\tau)$ の固有値のうち小さい順に M 個と、これらに対応する、(規格化された、直交する) 固有関数の組 $\{(E_i, \Psi_i)\}_{i=1}^M$ が求まっており、 $i \leq j$ のとき $E_i \leq E_j$ が成り立つ (固有値は小さい順に番号付けされている) とする。これらの固有関数の線形結合で書ける任意の波動関数

$$\Psi(\tau) = \sum_{i=1}^M C_i \Psi_i(\tau) \quad (6.1.2)$$

に対するエネルギーの期待値 $E(\Psi) = \frac{\langle \Psi(\tau) | \hat{\mathcal{H}} | \Psi(\tau) \rangle}{\langle \Psi(\tau) | \Psi(\tau) \rangle} = \frac{\int \Psi^*(\tau) \hat{\mathcal{H}} \Psi(\tau) d\tau}{\int \Psi^*(\tau) \Psi(\tau) d\tau}$ は、 E_1 以上となることを示せ。ただし、 τ は n 個の電子の自由度全体を動く変数である。

- (b) Hartree 近似では、多電子系の波動関数を、規格化され互いに直交する 1 電子の波動関数 $\phi_i(\tau_i)$ を用いて、

$$\Psi_{\text{Hartree}}(\tau) = \prod_{i=1}^n \phi_i(\tau_i) \quad (6.1.3)$$

と書けると仮定する。いま、全エネルギーの極値 (最小値) を与える $\{\phi_i\}$ を求めたい。Lagrange の未定乗数法によって、 $\{\phi_i\}$ が以下の Hartree 方程式をみたすことを示せ:

$$\left[\hat{\mathcal{H}}_i(\tau_i) + \sum_{i'(\neq i)} \left(\int \frac{e^2 |\phi_{i'}(\mathbf{r}_{i'})|^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_{i'} - \mathbf{r}_i|} d\tau_{i'} \right) \right] \phi_i(\tau_i) = \epsilon_i \phi_i(\tau_i). \quad (6.1.4)$$

- (c) 上記の Hartree 方程式を (自己無撞着に; 適当な直交関数 $\phi_i^{(0)}$ の組から出発し、順次、前の段階の $\{\phi_i^{(s)}\}$ から次の段階の $\{\phi_i^{(s+1)}\}$ を求めることを、 $\{\phi_i^{(s+1)}\} = \{\phi_i^{(s)}\}$ となるまで繰り返すことによって) 解いたとしよう。Hartree 方程式の固有値 ϵ_i (軌道エネルギーと呼ばれる) は、コア積分およびクーロン積分

$$H_i \equiv \int \phi_i^*(\tau_k) \hat{\mathcal{H}}_i(\tau_k) \phi_i(\tau_k) d\tau_k, \quad K_{ii'} \equiv \int \int \frac{e^2 |\phi_i(\tau_k)|^2 |\phi_{i'}(\tau_{k'})|^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_{k'}|} d\tau_k d\tau_{k'} \quad (6.1.5)$$

を用いて

$$\epsilon_i = H_i + \sum_{i'(\neq i)} K_{ii'} \quad (6.1.6)$$

と表される。このときの全系のエネルギー E_{Hartree} を、コア積分およびクーロン積分を用いて表せ。また、 E_{Hartree} は、軌道エネルギーの和 $\sum_i \epsilon_i$ とどのような関係にあるか?

問題 [38] Hartree-Fock 近似

問題 [37] の Hartree 近似においては、波動関数は 2 電子の入れ換えに関して反対称ではない。そこで、Hartree-Fock 近似

$$\Psi_{\text{HF}}(\tau) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\tau_1) & \phi_1(\tau_2) & \cdots & \phi_1(\tau_n) \\ \phi_2(\tau_1) & \phi_2(\tau_2) & \cdots & \phi_2(\tau_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_n(\tau_1) & \phi_n(\tau_2) & \cdots & \phi_n(\tau_n) \end{vmatrix} \quad (6.1.7)$$

を考えよう。ここで、1 電子波動関数 $\{\phi_i(\tau)\}$ を用いて、前問のコア積分 H_i とクーロン積分 $K_{ii'}$ に加えて、交換積分 $J_{ii'}$ を定義する:

$$J_{ii'} \equiv \int \int \frac{e^2 \phi_i^*(\tau_k) \phi_{i'}^*(\tau_{k'}) \phi_{i'}(\tau_k) \phi_i(\tau_{k'})}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_{k'}|} d\tau_k d\tau_{k'}. \quad (6.1.8)$$

(a) 問題 [37] と同様に、変分法により、Hartree-Fock 方程式

$$\left[\hat{\mathcal{H}}_i(\tau_1) + \left(\sum_{i'(\neq i)} \int |\phi_{i'}(\tau_2)|^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d\tau_2 \right) \right] \phi_i(\tau_1) - \sum_{i'(\neq i)} \left(\int \phi_{i'}^*(\tau_2) \phi_i(\tau_2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d\tau_2 \right) \phi_{i'}(\tau_1) = \epsilon_i \phi_i(\tau_1) \quad (6.1.9)$$

が得られることを示せ。ただし、上記で、 $r_{12} \equiv |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ である。

(b) 各 1 電子波動関数のスピンの向きが上向きまたは下向き ($\sigma_i = \uparrow$ または $\sigma_i = \downarrow$) であるとする、Hartree-Fock 方程式に現れる交換積分の項はどのようなになるか?

(c) 全系のエネルギー E_n をコア積分, クーロン積分, 交換積分を用いて表せ。軌道エネルギー

$$\epsilon_k = H_k + \sum_{i(\neq k)} (K_{ik} - J_{ik}) \quad (6.1.10)$$

との関係はどうなるか。

(d) (Koopmans の定理) ϕ_k にある 1 個の電子を抜き取っても他の電子状態の波動関数が変わらないと近似して、残された系のエネルギー E_{n-1} と E_n および ϵ_k の関係について議論せよ。

問題 [39] ヘリウム原子

問題 [38] の Hartree-Fock 近似により、ヘリウム様の (2 電子) 原子について、正電荷 $+Ze$ をもつ原子核が原点に固定されているものとして、ハミルトニアン

$$\hat{H} = \sum_{j=1,2} \left(\frac{\hat{p}_j^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_j} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \quad (6.1.11)$$

を考えよう。スピン一重項を表すスピン波動関数を χ_s とする。正電荷 $+Z_{\text{eff}}e$ のもとでの 1 電子の基底状態に対応する波動関数 $\psi_{100}(\mathbf{r}) = (Z_{\text{eff}}/a_0)^{3/2} \pi^{-1/2} e^{-Z_{\text{eff}}|\mathbf{r}|/a_0}$ に 2 電子があるとしよう。ただし、 m は電子の質量、 $a_0 = 4\pi\epsilon_0 \hbar^2 / (me^2)$ はボーア半径である。

$$\Psi_0 = \psi_{100}(\mathbf{r}_1)\psi_{100}(\mathbf{r}_2)\chi_s = \frac{Z_{\text{eff}}^3}{\pi a_0^3} e^{-Z_{\text{eff}}(r_1+r_2)/a_0} \chi_s \quad (6.1.12)$$

を変分波動関数として、エネルギーの期待値 E_0 を評価し、 E_0 が最小となるように Z_{eff} を最適化したときの E_0 を求めよ。そして、ヘリウム ($Z = 2$) の場合について、結果を文献値と比較せよ。

6.2 分子の電子状態

問題 [40] 分子軌道法

Hartree 近似 (問題 [37], (6.1.2)) や Hartree-Fock 近似 (問題 [38], (6.1.7)) と同じように 1 電子近似の立場に立って、2 原子分子の電子状態を考えよう。ただし、Hartree 方程式 (6.1.4) や Hartree-Fock 方程式 (6.1.9) を数値的に自己無撞着に解くのは手間がかかるので、以下では、1 個の原子核の周りの電子軌道から出発して近似的な解を考える。

$\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B$ に静止した 2 個の原子核 A, B (電荷 $Z_A e, Z_B e$) のまわりの電子軌道それぞれ 1 つを $\varphi_a(\mathbf{r}), \varphi_b(\mathbf{r})$ として (これらは一般には直交しないので $S \equiv \int \varphi_a^*(\mathbf{r})\varphi_b(\mathbf{r})d\mathbf{r} > 0$ とする)、

$$\phi^{(i)}(\mathbf{r}) = c_a^{(i)} \varphi_a(\mathbf{r}) + c_b^{(i)} \varphi_b(\mathbf{r}) \quad (6.2.1)$$

という形の分子軌道を考えよう。この分子軌道が 1 電子のハミルトニアン

$$\hat{H}_1 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}); \quad V(\mathbf{r}) \equiv -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} + \frac{Z_B}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_B|} \right) \quad (6.2.2)$$

の固有状態となるよう $(c_a^{(i)}, c_b^{(i)})$ とエネルギー E_i を求める方法を説明せよ。以下を用いてよい:

$$\mathcal{H}_{\alpha\beta} \equiv \langle \varphi_\alpha | \hat{H}_1 | \varphi_\beta \rangle. \quad (\alpha, \beta = a, b) \quad (6.2.3)$$

問題 [41] 原子価結合法

Heitler と London による原子価結合法においては、分子軌道法 (問題 [40]) と異なり、結合に関与する 1 個の原子軌道ごとに 1 個の電子がある状態から出発し、ハミルトニアンのうち原子間隔が無遠くで消える項を摂動とみて、1 次の摂動エネルギーとして結合エネルギーを評価する。

(a) この近似の範囲で、水素分子のスピン一重項の波動関数を最適化する方法を説明せよ。

(b)* 原子価結合法のもとで、(必要ならば Pauling による混成軌道の考え方をを用いて) メタン (CH_4), 二酸化炭素 (CO_2) など簡単な分子の構造を議論せよ。酸素 (O_2) ではどうなるか?

問題 [42] 配置間相互作用

水素分子の場合を考えると、固有状態の波動関数の空間部分は 2 粒子の交換に関して対称または反対称となることが期待されるから、特にスピン一重項の場合を考えると、空間部分は 2 粒子の交換に関し対称となる。そこで、

$$\Psi_{\text{diff}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = C_{\text{diff}} (\varphi_a(\mathbf{r}_1)\varphi_b(\mathbf{r}_2) + \varphi_b(\mathbf{r}_1)\varphi_a(\mathbf{r}_2)), \quad (6.2.4)$$

$$\Psi_{\text{same}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = C_{\text{same}} (\varphi_a(\mathbf{r}_1)\varphi_a(\mathbf{r}_2) + \varphi_b(\mathbf{r}_1)\varphi_b(\mathbf{r}_2)) \quad (6.2.5)$$

($C_{\text{same}}, C_{\text{diff}}$ は規格化定数) とすると、これらの線形結合をとったものとスピン一重項の積

$$\Psi_{\lambda}(\tau_1, \tau_2) \equiv (1 + \lambda^2)^{-1/2} (\Psi_{\text{diff}} + \lambda \Psi_{\text{same}}) \chi_s(\sigma_1, \sigma_2) \quad (6.2.6)$$

は、2 電子の変分波動関数として、電子の交換に関し反対称となる。この視点に立って、問題 [40], 問題 [41] で考えた近似法の特徴について説明せよ。

また、上記の Ψ_{λ} を λ について最適化すると水素分子の基底状態の近似的な波動関数が得られるが、これをさらに改善するにはどのようにすればよいか、方法を一つ考えて説明せよ。

問題 [43] スピン間に働く交換相互作用

2 つの直交する電子軌道 $\phi_1(\mathbf{r}), \phi_2(\mathbf{r})$ と 2 個の電子を考える。試行波動関数として、

$$\Psi_s(\tau_1, \tau_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) + \phi_2(\mathbf{r}_1)\phi_1(\mathbf{r}_2))\chi_s(\sigma_1, \sigma_2), \quad (6.2.7)$$

$$\Psi_t(\tau_1, \tau_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) - \phi_2(\mathbf{r}_1)\phi_1(\mathbf{r}_2))\chi_t(\sigma_1, \sigma_2) \quad (6.2.8)$$

を考えよう。ただし、 $\chi_t(\sigma_1, \sigma_2)$ はスピン三重項の波動関数の 1 つである。

(a) スピン三重項を表すスピン波動関数は以下のように書けることを説明せよ:

$$|\chi_t(\sigma_1, \sigma_2)\rangle = \begin{cases} |\uparrow\uparrow\rangle, \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle), \\ |\downarrow\downarrow\rangle. \end{cases} \quad (6.2.9)$$

(b) $\mathbf{r}_j$ は j 番目の電子の座標、 ∇_j は $\mathbf{r}_j$ に関する微分、 $r_{12} \equiv |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ として、ハミルトニアンを

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{j=1}^2 \hat{h}_j + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}; \quad \hat{h}_j \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 + V(\mathbf{r}_j) \quad (6.2.10)$$

とする。1 電子積分

$$h_k \equiv \int \phi_k^*(\mathbf{r}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \phi_k(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (6.2.11)$$

と、問題 [37], 問題 [38] と同様に定義されたクーロン積分および交換積分

$$K = \iint \phi_1^*(\mathbf{r}_1)\phi_2^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (6.2.12)$$

$$J = \iint \phi_1^*(\mathbf{r}_1)\phi_2^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \phi_2(\mathbf{r}_1)\phi_1(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (6.2.13)$$

を用いて、スピン一重項とスピン三重項の波動関数に対するエネルギーの期待値

$$E_s = \langle \Psi_s | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_s \rangle, \quad E_t = \langle \Psi_t | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_t \rangle \quad (6.2.14)$$

を表せ。また、 J の符号に注目して、上記のどちらが低いエネルギーを与えるか判断し、説明せよ。

(c) 水素分子においては、2 つの電子のスピンは基底状態でスピン一重項をとる。このことと上記の結果は一見矛盾するようだが、どう理解すればよいか?

16SMC3 統計力学 C 演習 第 3 回小レポート 提出用紙 評価 A・D・F

演習 __ 組 学籍番号 _____ 氏名 ^{ふりがな} _____

提出日 ____ 月 ____ 日 採点者 _____

(2 つ折で使用、裏面も記入可。どうしても必要なら A4 か A3 用紙 (組・氏名記入) を追加し、揃えて左上を綴じて提出。電子メールで提出する場合は PDF で tezuka@scphys.kyoto-u.ac.jp およびクラス担当者へ)

問題配布予定: 2016 年 12 月 16 日 (金)

提出期限: 2017 年 1 月 6 日 (金) の演習終了時

返却予定: 2017 年 1 月 13 日 (金) 演習時
