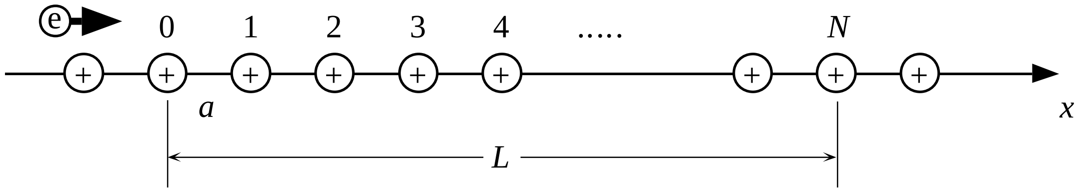
［化学物理Ⅱ（専門）］（全２題）

［問題　１］

１次元金属中の電子の運動を考えよう．図のように，原子のイオン核が x 軸上に等間隔 a で並んでおり，その軸上を質量 m の電子が運動しているとする．原子は，長さ L あたりに N 個存在する，つまり $L = Na$ である．



この系に対する量子力学的ハミルトニアンは以下のように示される．

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x) \tag{1}$$

ここで，$V(x)$は電子の感じる周期的なポテンシャル，また，$\hbar = h/2p$（h はプランク定数）である．

以下の問Ａ～Ｅに答えよ．計算の過程についても，簡潔に説明を加えること．

問　Ａ　まず，電子が自由に運動できる場合，つまり，$V(x) = 0$ がすべての x について成立している場合を考える．$x = 0$ と $x = L$ で波動関数は同一の値をもつという周期的境界条件のもとで，(1)のハミルトニアンに対する波動関数$y_k^0(x)$と固有値 E_k^0 を求めよ．ただし，k は電子の運動状態を示す量子数とする．

問　Ｂ　N が充分大きいとすると，離散的量子数 k は連続な実数と見なせる．その量子数 k とエネルギー E_k^0 をプロットした図の概形を示せ．

問　Ｃ　次に，ポテンシャルが存在する場合を考える．ポテンシャルは間隔 a の周期性をもつので，以下の式で近似する．

$$V(x) = 2V_0 \cos dk = V_0[\exp(i\,dk) + \exp(-i\,dk)] \tag{2}$$

ここで，V_0はポテンシャルを規定する定数であり，また，$d= 2\pi/a$ である．V_0 が充分小さいとして摂動法を適用すると，ポテンシャルが存在する場合のエネルギーE_k は，問Aで求めた$y_k^0(x)$とE_k^0を用いて以下のように示される．

$$E_k = E_k^0 + \Delta E_k \tag{3}$$

$$\Delta E_k = \langle y_k^0 | V | y_k^0 \rangle + {\sum_{k'}}' \frac{\left| \langle y_k^0 | V | y_{k'}^0 \rangle \right|^2}{E_k^0 - E_{k'}^0} \tag{4}$$

$$\langle y_k^0 | V | y_{k'}^0 \rangle = \int_0^L y_k^{0*}(x) V(x) y_{k'}^0(x) dx \tag{5}$$

ただし，$\sum'$ は k を除いた和を取るものとする．ΔE_k を計算せよ．

問 D　ほとんどの k では，$E_k^0 - E_{k'}^0 \approx 0$ なる k'が存在しても$\langle y_k^0 | V | y_{k'}^0 \rangle = 0$であるので，(4)は成立する．しかし，$k$ がある条件を満たす場合には，$\langle y_k^0 | V | y_{k'}^0 \rangle \neq 0$で$E_k^0 - E_{k'}^0 \approx 0$となってしまう．この時の k を求めよ．

問 E　問Dの条件が成立する場合には，摂動法による結果(3), (4)を用いることができない．そこで，$\langle y_k^0 | V | y_{k'}^0 \rangle \neq 0$ で $E_k^0 - E_{k'}^0 \approx 0$ となる２つの状態$| y_k^0 \rangle, | y_{k'}^0 \rangle$のみを基底として考えてハミルトニアン行列を作り，この２$\times$２の行列を対角化することによりエネルギー固有値を求めよ．さらに，この結果をもとに，$V_0 << h^2/(2ma^2)$なる条件で，k に対して E_k^0 をプロットした図の概形を示せ．

[問題　２]

問 A　統計力学では，関係式 $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-a t^2} dt = \sqrt{p/a}$ を用いて計算する事が多い．この関係式をガンマ関数 $\Gamma(s) = \int_0^{\infty} x^{s-1} e^{-x} dx \quad (s > 0)$ とゼータ関数 $\mathrm{B}(u,v) = \int_0^{\infty} x^{u-1}(1-x)^{v-1} dx \quad (u,v > 0)$ を用いて示せ．ただし，これらの関数の性質として，$\Gamma(1) = 1$，および，$\mathrm{B}(u,v) = \left[\Gamma(u)\Gamma(v)\right]/\Gamma(u+v)$ を用いてよい．

［ヒント：ガンマ関数には変数変換 $x = t^2$ を，ゼータ関数には変数変換 $x = \cos^2 q$ を考えるとよい］

問 B　自由度 N，体積 V，温度 T が一定である分布（カノニカル分布）を考える．この時，系の全エネルギーのゆらぎが N にどのように依存するかを考えよう．

１）カノニカル分布の分配関数 Z は古典論によれば，

$$Z = \frac{1}{N!h^N} \int e^{-bE} dq^N dp^N$$

で与えられる．ただし，q は座標，p は運動量，E は系の全エネルギー，$b = 1/k_B T$，h はプランク定数，k_B はボルツマン定数である．これを用いて全エネルギーの平均値 $\langle E \rangle$ は

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial b}$$

となることを示せ．

２）カノニカル分布の全エネルギーのゆらぎ $\left\langle (E - \langle E \rangle)^2 \right\rangle$ はどのようにかけるか．

３）次に，１次元の調和振動子 １ 個からなる系を考える．質量が m，

固有振動数がw_0，座標が q，運動量が p で与えられるとすると全エネルギー E はどうかけるか。

４） ３)の系の分配関数 Z を求めよ．

５）更に一次元調和振動子 N 個からなる系を考える．ただし，調和振動子間の相互作用はないものとする．このとき系の分配関数 Z を求めよ．また，ヘルムホルツの自由エネルギー F と全エネルギーの平均値$\langle E \rangle$を求めよ．ただし，$\ln N! = N(\ln N - 1)$ としてよい．

６） ５)の系について，全エネルギーのゆらぎを求め，$N \to \infty$ の極限でミクロカノニカル分布に漸近することを説明せよ．