

統計力学II演習 冬休みレポート

- 全部できなくてもできた問題だけでも提出すること。
- 必須ではないが提出すれば加点する。〆切：1月19日（金）の講義時

1. 演習問題 V の 8 のハミルトニアンに次の項が加わった場合を考える。

$$\mathcal{H}_1 = - \sum_{l=1}^L \sum_{\sigma=\pm 1/2} \Delta t (-1)^l (|l, \sigma\rangle \langle l+1, \sigma| + |l+1, \sigma\rangle \langle l, \sigma|)$$

ただし、電子数 N と結晶の格子点数 L は等しいものとする。

- (a) 全ハミルトニアン $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1$ を $|k, \sigma\rangle$ に演算し、どのような状態の間に \mathcal{H} の行列要素があるか調べよ。
- (b) \mathcal{H} のエネルギー固有値 $\epsilon(k)$ を求めよ。
- (c) 基底エネルギーが次式で与えられる事を示せ

$$E_0(\Delta t) = -\frac{L}{\pi} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \sqrt{t^2 \cos^2 x + \Delta t^2 \sin^2 x} dx$$

- (d) $\Delta t = 0$ の場合との基底エネルギーの差 $\Delta E_0 \equiv E_0(\Delta t) - E_0(0)$ を求めよ。ただし、 $0 \leq \Delta t \ll t$ として近似し、最も重要な項のみ求めること。 $E_0(\Delta t)$ と $E_0(0)$ の積分の被積分関数の差は $x \simeq \pm \frac{\pi}{2}$ で顕著なので、それぞれの領域で $x \mp \frac{\pi}{2}$ について 1 次まで展開すればよい。
- (e) t は隣り合う格子点の電子の波動関数の重なりが大きいほど大きい。従って、ここで考えた t の空間変調 Δt は結晶の格子間隔が一つおきに $a(1 \pm \delta)$ のように歪んだために起きたと考えることにする。この歪みのエネルギーは $L \frac{K}{2} \delta^2$ ($K > 0$) と書け、 Δt は δ に比例する ($\Delta t = C\delta$) と考えられる。このとき基底状態では必ず有限の歪み δ が生じることを示せ。
2. 気相・液相転移の簡単なモデル（格子気体）を考えよう。実際の分子は連続的な空間を動き回るが、ここでは空間を分子の大きさ程度の体積 v_0 の単位胞にわけて、その一つ一つに 1 個または 0 個の分子が分布するとし、 i 番目の単位胞上に分子がいるときを $n_i = 1$ 、いないとき $n_i = 0$ とする。分子が隣り合う単位胞内にいるとき、この対のエネルギーを $-\epsilon$ とおく。単位胞の総数を N_0 、分子の総数を N 、最近接の単位胞の数を z とする。全系のエネルギー \mathcal{H} 、粒子数 N は

$$\mathcal{H} = - \sum_{\langle i,j \rangle} \epsilon n_i n_j, \quad N = \sum_{i=1}^{N_0} n_i$$

と表せる事に注意し、グランドカノニカル分布で考える。 $c = \langle n_i \rangle$ とおくと、体積 V は $N_0 v_0$ 、粒子数 N の期待値は $N_0 c$ で与えられるので、 $c = N v_0 / V$ となり、 c は v_0 で規格化された 1 分子当たりの体積の逆数である。以下では、特に必要な場合を

除き、式を簡単にするため体積 V でなく c を変数として用いる。気体としてのイメージがつかみにくければ、 $c = Nv_0/V$ を用いて、 V を使った書き方に直してみるとよい。

- (a) グランドカノニカル分布では $\tilde{\mathcal{H}} \equiv \mathcal{H} - \mu N$ がハミルトニアン of the 役割を果たすと考えられる。ここで μ は化学ポテンシャルである。

$$\tilde{\mathcal{H}} = - \sum_{\langle i,j \rangle} \epsilon n_i n_j - \mu \sum_{i=1}^{N_0} n_i$$

ここで、 $n_i = S_i + 1/2 (S_i = \pm 1/2)$ とおくと、このハミルトニアンは磁場中のイジング模型

$$\mathcal{H}_{\text{ising}} = - \sum_{\langle i,j \rangle} JS_i S_j - h \sum_{i=1}^{N_0} S_i + E_0$$

に対応づけられる。 J, h, E_0 を ϵ, μ で表せ。また、 $c \equiv \langle n_i \rangle$ と $m \equiv \langle S_i \rangle$ はどのように関係づけられるか。

- (b) イジング模型との対応を参考に、平均場近似の $\langle \tilde{\mathcal{H}} \rangle$ およびエントロピーを c の関数として求め、平均場近似のグランドポテンシャル $J = -pV$ を求め、これを c について極小化することにより、 μ を定めよ。
- (c) 圧力 p を c と T の関数として求めよ。(状態方程式)
- (d) 前問の状態方程式は、希薄極限 $N/V \ll v_0 (c \ll 1)$ で理想気体の状態方程式を再現することを示せ。

これからの議論は熱力学でやったファン・デア・ワールス気体の議論が参考になる。

- (e) 高温では一般に p を決めると一つの c が定まるが、温度を下げてある温度 T_c 以下になると、一つの p の値に対して、異なる3つの c の値 ($c_g < c_i < c_l$) が定まる領域が生じる。もっとも小さい $c (= c_g)$ が気体の状態に対応し、もっとも大きい $c (= c_l)$ が液体の状態に対応すると考えると、 T_c は気体と液体の区別がなくなる臨界温度を表す。これを求めよ。
- (f) c_i は不安定な状態に対応する。その理由を説明せよ。
- (g) (c) で求めた状態方程式を規格化された圧力 $\tilde{p} = \frac{pv_0}{k_B T_c}$ 、温度 $t = T/T_c$ 及び c を使って表せ。
- (h) $c - \tilde{p}$ 平面上、 $T - \tilde{p}$ 平面上での相図を描け。(温度 T で気相液相共存状態では、気相と液相の化学ポテンシャルと圧力が等しくなる。このことを用いて、 $c_g = 1 - c_l$ を示し、共存状態での圧力 p と温度 T を c_g (とモデルに含まれるパラメータ v_0, ϵ, z) を用いて表しておくとも便利である。)