

問題 1 統計力学: 固体の比熱

1-1

この系の古典的な分配関数は

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^N} \left(\int_{-\infty}^{\infty} dp \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\beta p^2/2m} e^{-\beta m\omega(x-a)^2/2} \right)^N \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^N} \left(\sqrt{\frac{2m\pi}{\beta}} \sqrt{\frac{2\pi}{\beta m\omega^2}} \right)^N = \left(\frac{k_B T}{\hbar\omega} \right)^N \end{aligned} \quad (1-1.1)$$

よって内部エネルギーは

$$\frac{U}{N} = -\frac{1}{N} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{k_B T}{\hbar\omega} = k_B T \quad (1-1.2)$$

比熱は

$$C = \frac{dU}{dT} = k_B \quad (1-1.3)$$

となる。位置の期待値を求める。1つの粒子の分配関数を考えることにより $\langle x_1 \rangle$ は

$$\begin{aligned} \langle x_i \rangle &= \frac{\int dp e^{-\beta p^2/2m} \int dx x e^{-\beta m\omega^2(x-a)^2/2}}{\int dp e^{-\beta p^2/2m} \int dx e^{-\beta m\omega^2(x-a)^2/2}} \\ &= a \end{aligned} \quad (1-1.4)$$

そして $\langle x_1^2 \rangle$ は

$$\begin{aligned} \langle x_i \rangle &= \frac{\int dp e^{-\beta p^2/2m} \int dx x^2 e^{-\beta m\omega^2(x-a)^2/2}}{\int dp e^{-\beta p^2/2m} \int dx e^{-\beta m\omega^2(x-a)^2/2}} \\ &= \frac{\int dx [(x-a)^2 + 2a(x-a) + a^2] e^{-\beta m\omega^2(x-a)^2/2}}{\int dx e^{-\beta m\omega^2(x-a)^2/2}} \\ &= \frac{k_B T}{m\omega^2} + a^2 \end{aligned} \quad (1-1.5)$$

となる。よって分散は

$$\langle x_1^2 \rangle - \langle x_1 \rangle^2 = \frac{k_B T}{m\omega^2} \quad (1-1.6)$$

1-2

1つの質点の分散関係は

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} \langle n | e^{-\beta H} | n \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega (n+1/2)} = \frac{e^{-\beta \hbar \omega /2}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} = \frac{1}{2 \sinh(\beta \hbar \omega /2)} \quad (1-2.1)$$

これより位置の期待値は

$$\langle x \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{n=0}^{\infty} \langle n | X e^{-\beta H} | n \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega (n+1/2)} \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \langle n | (\sqrt{n} |n-1\rangle + \sqrt{n+1} |n+1\rangle) \rangle = 0 \quad (1-2.2)$$

なので分散は

$$\begin{aligned} \langle x^2 \rangle &= \frac{1}{Z} \sum_{n=0}^{\infty} \langle n | X e^{-\beta H} | n \rangle \\ &= \frac{1}{Z} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega (n+1/2)} \frac{\hbar}{2m\omega} \langle n | \left(\sqrt{n(n-1)} |n-2\rangle + n |n\rangle + (n+1) |n\rangle + \sqrt{(n+1)(n+2)} |n+2\rangle \right) \rangle \\ &= \frac{1}{Z} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{m\omega^2} \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) e^{-\beta \hbar \omega (n+1/2)} = -\frac{1}{m\omega^2} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{\hbar}{2m\omega} \coth \frac{\beta \hbar \omega}{2} \end{aligned} \quad (1-2.3)$$

また、内部エネルギーは

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \sinh \frac{\beta \hbar \omega}{2} = \frac{\hbar \omega}{2} \coth \frac{\beta \hbar \omega}{2} \quad (1-2.4)$$

比熱は

$$C = \frac{dU}{dT} = -k_B \beta^2 \frac{d}{d\beta} \coth \frac{\beta \hbar \omega}{2} = k_B \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right)^2 \left[\frac{\cosh^2 \beta \hbar \omega / 2}{\sinh^2 \beta \hbar \omega / 2} - 1 \right] = k_B \left(\frac{\hbar \omega / 2k_B T}{\sinh \hbar \omega / 2k_B T} \right)^2 \quad (1-2.5)$$

となる。 $T \rightarrow \infty$ の高温極限では $\sinh \hbar \omega / 2k_B T \simeq \hbar \omega / 2k_B T$ より

$$C = k_B \left(\frac{\hbar \omega / 2k_B T}{\sinh \hbar \omega / 2k_B T} \right)^2 \simeq k_B \quad (1-2.6)$$

となる。なので古典的に扱ったときと同じ結果になる。 $T \rightarrow 0$ の低温極限では $\sinh \hbar \omega / 2k_B T \simeq \exp[\hbar \omega / 2k_B T / 2]$ より

$$C \simeq k_B \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^2 e^{-\hbar \omega / 2k_B T} \quad (1-2.7)$$

となり低温では温度特性があるとわかる。

1-3

$x_0 = 0, x_{N+1} = a(N+1)$ とする。するとハミルトニアンは

$$H = \sum_{n=0}^N \left(\frac{m\omega^2}{2} (x_{n+1} - x_n - a)^2 + \frac{p_n^2}{2m} \right) \quad (1-3.1)$$

となる。固定端条件の波動方程式のような解となると期待できるので、位置と運動量を

$$x_n(t) = \sum_{l=1}^N Q_l(t) \sin\left(\frac{l\pi}{N+1}n\right) + an, \quad p_n(t) = \sum_{l=1}^N P_l(t) \sin\left(\frac{l\pi}{N+1}n\right) \quad (1-3.2)$$

のようにおく。三角関数の直交性

$$\sum_{n=0}^N \sin\left(\frac{l\pi}{N}n\right) \sin\left(\frac{l'\pi}{N}n\right) = \frac{N}{2} \delta_{l,l'} \quad (1-3.3)$$

と合わせるとハミルトニアンは、

$$\begin{aligned} H &= \sum_{l,l'=1}^N \sum_{n=1}^N \left[\frac{P_l P_{l'}}{2m} \sin\left(\frac{l\pi}{N+1}n\right) \sin\left(\frac{l'\pi}{N+1}n\right) \right] + \sum_{n=1}^N \frac{m\omega^2}{2} x_n (-x_{n+1} + 2x_n - x_{n-1}) \\ &= \frac{N+1}{2} \sum_{l=1}^N \frac{P_l^2}{2m} + \sum_{l,l'=1}^N \sum_{n=1}^N \frac{m\omega^2 Q_l Q_{l'}}{2} \left\{ 2 - 2 \cos\left(\frac{l'}{N+1}\pi\right) \right\} \sin\left(\frac{l\pi}{N+1}n\right) \sin\left(\frac{l'\pi}{N+1}n\right) \\ &= \frac{N+1}{2} \sum_{l=1}^N \left[\frac{P_l^2}{2m} + \frac{mQ_l^2}{2} \left\{ \omega \sqrt{2 - 2 \cos\left(\frac{l}{N+1}\pi\right)} \right\} \right] \equiv \frac{N+1}{2} \sum_{l=1}^N \left(\frac{P_l^2}{2m} + \frac{m\omega_l^2 Q_l^2}{2} \right) \end{aligned} \quad (1-3.4)$$

となる。途中

$$\begin{aligned} &-x_{n+1} + 2x_n - x_{n-1} \\ &= \sum_{l'=1}^N Q_{l'} \left[-\sin\left(\frac{l'\pi}{N+1}(n+1)\right) + 2\sin\left(\frac{l'\pi}{N+1}n\right) - \sin\left(\frac{l'\pi}{N+1}(n-1)\right) \right] \\ &= \sum_{l'=1}^N Q_{l'} \left[-\sin\left(\frac{l'\pi}{N+1}n\right) \cos\left(\frac{l'\pi}{N+1}\right) + 2\sin\left(\frac{l'\pi}{N+1}n\right) - \sin\left(\frac{l'\pi}{N+1}n\right) \cos\left(\frac{l'\pi}{N+1}\right) \right] \\ &= \sum_{l'=1}^n \left\{ 2 - 2 \cos\left(\frac{l'}{N+1}\pi\right) \right\} \sin\left(\frac{l'\pi}{N+1}n\right) \end{aligned} \quad (1-3.5)$$

を使った。このハミルトニアンより、各モードは独立した調和振動子で固有振動数が ω_l になっているとわかる。

1-4

前問よりこの系は独立な調和振動子が N 個ある系とみなせる。古典的に扱った調和振動子系では比熱は振動数によらず、各モード 1 つあたりが質点 1 個当たりの自由度に対応する。なので比熱は設問 1 で求めたのと同じ

$$C_1 = k_B \quad (1-4.1)$$

となる。

1-5

答案 1

低温かつ $N \gg 1$ では固有振動数は

$$\omega_l \simeq \omega \frac{l\pi}{N} \quad (1-5.1)$$

と近似できる。各モードの振動子を量子力学的扱うと設問 1 と同じ比熱が得られる。これをすべて足し合わせると比熱が求まる。よって N が大きく、低温では

$$\begin{aligned} C &= \frac{1}{N} \sum_{l=1}^N k_B \left(\frac{\hbar\omega_l/2k_B T}{\sinh \hbar\omega_l/2k_B T} \right)^2 = k_B \frac{1}{\beta\hbar\omega\pi} \sum_{l=1}^N \frac{\beta\hbar\omega\pi}{N} \frac{(\beta\hbar\omega_l)^2 e^{\beta\hbar\omega_l}}{(e^{\beta\hbar\omega_l} - 1)^2} \\ &\simeq k_B \frac{k_B T}{\pi\hbar\omega} \int_0^{\beta\hbar\omega\pi} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \simeq k_B \frac{k_B T}{\pi\hbar\omega} \int_0^\infty \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = \frac{\pi k_B^2}{3\hbar\omega} T \end{aligned} \quad (1-5.2)$$

答案 2

波数を $k = l\pi/a(N+1)$ とすると分散関係は $N \gg 1$ では波数は連続量とみなせる。このとき分散関係は

$$\omega(k) = \omega_0 \sqrt{2 - 2\cos(ka)} = 2\omega_0 \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \simeq a\omega_0 k \quad (1-5.3)$$

となる。ここで、 ω_0 としたのはもとの調和振動子の結合定数、 $\omega(k)$ は ω_l に対応するものである。これよりフォノンの状態密度 $D(\omega)$ は

$$D(\omega) = \frac{a}{\pi} \frac{dk}{d(\omega(k))} = \frac{1}{\pi\omega_0} \quad (1-5.4)$$

フォノンはボーズ分布に従うので、1 つのフォノンの内部エネルギーと比熱は

$$\begin{aligned} E &= \int_0^\infty \hbar\omega \frac{D(\omega)}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} d\omega = \frac{1}{\pi\beta^2\hbar\omega_0} \int_0^\infty \frac{\beta\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} d(\beta\hbar\omega) = \frac{\pi k_B^2}{6\hbar\omega_0} T^2 \\ C &= \frac{dE}{dT} = \frac{\pi k_B^2}{3\hbar\omega} T \end{aligned} \quad (1-5.5)$$

感想

物量が苦しい。固定端条件でのフォノン分散とか初めてやった気がする。直接ハミルトニアンをフーリエ変換して、各モードの和へと具体的に変形してやるというルートが楽なのかしら。

この対角化の際に初見では思いつかないであろう変形をポテンシャルエネルギーにした。それのお気持ちとしては、ハミルトニアンから力

$$F_n = -\frac{\partial H}{\partial x_n} = -\frac{m\omega_0^2}{2}(-x_{n+1} + 2x_n - x_{n-1})$$

が得られて、ポテンシャルエネルギーが

$$\sum_{n=1}^N U_n = \sum_{n=1}^N (-F_n x_n) = \sum_{n=1}^N \frac{m\omega_0^2}{2} x_n (-x_{n+1} + 2x_n - x_{n-1})$$

というにかけるというイメージで変形した。