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

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

よって内部エネルギーは

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

比熱は

$$
C = \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T} = k_B \tag{1-1.3}
$$

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

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

そして $\langle x_1^2 \rangle$ は

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

となる。よって分散は

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

1-2

1 つの質点の分散関係は

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

これより位置の期待値は

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

なので分散は

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

また、内部エネルギーは

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

比熱は

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

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

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

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

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

となり低温では温度特性があるとわかる。

1-3

固定端条件の波動解になると期待されるので質点の位置を質点の平衡位置を基準としたフーリエ級数で表す。

$$x_n(t) - an = \sum_{l=0}^{N} \tilde{x}_l(t) \exp\left[i \frac{\pi l n}{N+1} \right] \tag{1-3.1}$$

このとき $x_0(t) = 0, x_{N+1} = (N+1)a$ として、ハミルトニアンを複素振幅で表すと

$$\begin{aligned} H &= \sum_{n=1}^{N+1} \left[\frac{1}{2} m \omega^2 |x_n - x_{n-1} - a|^2 + \frac{1}{2m} p_n^2 \right] \\ &= \sum_{n=1}^{N+1} \left[\frac{1}{2} m \omega^2 \left| \sum_{l=1}^{N} \left[1 - \exp\left(-i \frac{\pi l}{N+1} \right) \right] \tilde{x}_l(t) \exp\left[i \frac{\pi l n}{N+1} \right] \right|^2 + \frac{1}{2m} \left| \sum_{l=1}^{N} \dot{\tilde{x}}_l(t) \exp\left[i \frac{\pi l n}{N+1} \right] \right|^2 \right] \\ &= (N+1) \sum_{l=1}^{N} \left[\frac{1}{2} m \omega^2 \left(2 - 2\cos\left(\frac{l}{N+1} \pi \right) \right) |\tilde{x}_l(t)|^2 + \frac{1}{2} m \left| \dot{\tilde{x}}_l(t) \right|^2 \right] \end{aligned} \tag{1-3.2}$$

となり、各モード l ごとに分離した調和振動子ポテンシャルとなっている。ポテンシャルの形より固有振動数は

$$\begin{aligned} \omega_l^2 &= \omega^2 \left(2 - 2\cos\left(\frac{l}{N+1} \pi \right) \right) \\ \omega_l &= \omega \sqrt{2 - 2\cos\left(\frac{l}{N+1} \pi \right)} \end{aligned} \tag{1-3.3}$$

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。