問題 1　統計力学: 1 次元ゴム

1-1

L 個モノマーがあったときに $+x$ 方向を向いているモノマーの数を m 個、$-x$ 方向を向いているモノマーの数を $L-m$ とすると、終点が x となるには

$$m-(L-m)=x$$

$$m=\frac{L+x}{2} \tag{1-1.1}$$

となる。m は 0 以上の整数でなければならないので $L+x$ が正の偶数でなければならない。$-x$ 方向を向いているモノマーの数である $(L-x)/2$ も正になっていなければならないので、配意が存在する条件として $(L+x)$ が整数であることと $|x| \leq L$ が必要である。

いま知りたい配位の数は L 個のモノマーのうち、$m=(L+x)/2$ 個選び、$+x$ 方向にするということなので

$$C(x,L)={}_L C_{(L+x)/2}=\frac{L!}{((L-x)/2)!((L+x)/2)!} \tag{1-1.2}$$

1-2

$C(x,L)$ の漸化式をフーリエ変換する。

$$C(x,L+1)=C(x-1,L)+C(x+1,L)$$

$$0=\frac{1}{2\pi}\int_{-\pi}^{\pi}dk\,e^{ikx}\left[-\tilde{C}(k,L+1)+e^{-ik}\tilde{C}(k,L)+e^{ik}\tilde{C}(k,L)\right] \tag{1-2.1}$$

よって

$$\tilde{C}(k,L+1)=(2\cos k)\tilde{C}(k,L) \tag{1-2.2}$$

1-3

$L=0$ のときの Cx,L は $x=0$ のときだけ考えればよく、

$$C(0,0)=\frac{0!}{0!0!}=1 \tag{1-3.1}$$

であるので

$$\tilde{C}(k,0)=\sum_{x=-\infty}^{\infty}e^{-ikx}C(x,0)=1 \tag{1-3.2}$$

なので設問 2 で求めた等比数列の漸化式の解は

$$\tilde{C}(k,L)=(2\cos k)^L \tag{1-3.3}$$

1-4

$$\ln\tilde{C}(k,L)=L\ln(2\cos k)=L\ln 2+L\ln\left(1-\frac{k^2}{2}+\cdots\right)\simeq L\ln 2-\frac{Lk^2}{2} \tag{1-4.1}$$

である。よって

$$C(x,L)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\pi}^{\pi}dk\,e^{ikx}\tilde{C}(k,L)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\pi}^{\pi}dk\,e^{ikx}e^{\ln\tilde{C}(k,L)}$$

$$\simeq\frac{1}{2\pi}\int_{-\pi}^{\pi}dk\,e^{ikx}e^{L\ln 2-\frac{Lk^2}{2}}=\frac{2^L}{2\pi}\int_{-\pi}^{\pi}dk\,e^{-Lk^2/2+ikx} \tag{1-4.2}$$

ここで $t=\sqrt{L}k$ とすると

$$
\begin{aligned}
C(x,L) &= \frac{2^L}{2\pi\sqrt{L}}\int_{-\pi\sqrt{L}}^{\pi\sqrt{L}} dt\, e^{-t^2/2+ixt/\sqrt{L}} \\
&\simeq \frac{2^L}{2\pi\sqrt{L}}e^{-x^2/2L}\int_{-\infty}^{\infty} dt\, e^{-(t-ix/\sqrt{L})^2/2} = \frac{2^L}{\sqrt{2\pi L}}e^{-x^2/2L}
\end{aligned}
\tag{1-4.3}
$$

1-5

終端が位置 x にあるときのポテンシャルエネルギーは $-qEx$ であるので、分配関数は

$$
\begin{aligned}
Z &= \sum_{x=-L}^{L} C(x,L)e^{qEx/k_BT} = \sum_{x=-\infty}^{\infty} C(x,L)e^{-i(iqEx/k_BT)} \\
&= \tilde{C}\left(i\frac{qE}{k_BT}, L\right) = \left[2\cos\left(i\frac{qE}{k_BT}\right)\right]^L = \left[2\cosh\left(\frac{qE}{k_BT}\right)\right]^L
\end{aligned}
\tag{1-5.1}
$$

1-6

$$
\begin{aligned}
\langle x\rangle &= \frac{1}{Z}\sum_{x=-L}^{L} xC(x,L)e^{qEx/k_BT} = \frac{k_BT}{qZ}\frac{\partial}{\partial E}\sum_{x=-L}^{L} xC(x,L)e^{qEx/k_BT} = \frac{k_BT}{q}\frac{\partial}{\partial E}\ln Z \\
&= \frac{Lk_BT}{q}\frac{\partial}{\partial E}\ln\left(2\cosh\frac{qE}{k_BT}\right) = L\tanh\frac{qE}{k_BT}
\end{aligned}
\tag{1-6.1}
$$

1-7

$$
\begin{aligned}
\langle x^2\rangle &= \frac{1}{Z}\sum_{x=-L}^{L} x^2C(x,L)e^{qEx/k_BT} = \left(\frac{k_BT}{q}\right)^2\frac{1}{Z}\frac{\partial^2}{\partial E^2}\sum_{x=-L}^{L} C(x,L)e^{qEx/k_BT} \\
&= \left(\frac{k_BT}{q}\right)^2\frac{1}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial E^2} = \left(\frac{k_BT}{q}\right)^2\left\{\frac{\partial}{\partial E}\left(\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial E}\right) + \left(\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial E}\right)^2\right\} \\
&= \left(\frac{k_BT}{q}\right)\frac{\partial\langle x\rangle}{\partial E} + \langle x\rangle^2
\end{aligned}
\tag{1-7.1}
$$

$E=0$ のときには $C(x,L)$ は x に関して群関数であるので

$$
\langle x\rangle = \frac{1}{Z}\sum_{x=-L}^{L} xC(x,L) = 0 \tag{1-7.2}
$$

よって

$$
\langle x^2\rangle\big|_{E=0} = \left(\frac{k_BT}{q}\right)\frac{\partial\langle x\rangle}{\partial E}\bigg|_{E=0} \tag{1-7.3}
$$

感想

前半の特徴はスターリングの公式ではなく、鞍点法で状態数を求めることのように感じる。設問の読み落としで必要なことを全て解答できてなかった。

設問 5 で分配関数を状態数のフーリエ変換であることに気付くのがなかなか難しい。他のやりかたあるのかな。