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

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

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

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

そして $\left\langle x_1^2 \right\rangle$ は

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

となる。よって分散は

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

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

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

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

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

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

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

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 $\sinh\hbar\omega/2k_BT \simeq \exp[\hbar\omega/2k_BT/2]$ より

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

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

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

答案 1

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。

$$\begin{aligned} x_n(t) - an &= \sum_{l=1}^{N}\tilde{x}_l(t)\exp\left[i\frac{\pi l n}{N+1}\right] \\ p_n(t) - an &= \sum_{l=1}^{N}\tilde{p}_l(t)\exp\left[i\frac{\pi l n}{N+1}\right] \end{aligned} \tag{1-3.2}$$

ハミルトニアンを複素振幅で表すと

$$\begin{aligned} H &= \sum_{n=1}^{N+1}\left[\frac{1}{2}m\omega^2|x_n - x_{n-1} - a|^2 + \frac{1}{2m}p_n^2\right] \\ &= \sum_{n=1}^{N+1}\left[\frac{1}{2}m\omega^2\left|\sum_{l=1}^{N}\left[1 - \exp\left(-i\frac{\pi l}{N+1}\right)\right]\tilde{x}_l(t)\exp\left[i\frac{\pi l n}{N+1}\right]\right|^2 + \frac{1}{2m}\left|\sum_{l=-N}^{N}\tilde{p}_l(t)\exp\left[i\frac{\pi l n}{N+1}\right]\right|^2\right] \\ &= (N+1)\sum_{l=1}^{N}\left[\frac{1}{2}m\omega^2\left(2 - 2\cos\left(\frac{l}{N+1}\pi\right)\right)|\tilde{x}_l(t)|^2 + \frac{1}{2}m|\tilde{p}_l(t)|^2\right] \end{aligned} \tag{1-3.3}$$

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

$$\begin{aligned} \omega_l^2 &= \omega^2\left(2 - 2\cos\left(\frac{l}{N+1}\pi\right)\right) \\ \omega_l &= \omega\sqrt{2 - 2\cos\left(\frac{l}{N+1}\pi\right)} \end{aligned} \tag{1-3.4}$$

答案 2

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

$$H = \sum_{n=1}^{N+1}\left(\frac{m\omega^2}{2}(x_n - x_{n-1} - a)^2 + \frac{p_n^2}{2m}\right) \tag{1-3.5}$$

正準方程式より $n=1,\cdots,N$ の運動方程式は

$$\begin{cases}\frac{\mathrm{d}x_i}{\mathrm{d}t} &= \frac{\partial H}{\partial p_i}\\ \frac{\mathrm{d}p_i}{\mathrm{d}t} &= -\frac{\partial H}{\partial x_i}\end{cases} \to \begin{cases}\frac{\mathrm{d}x_i}{\mathrm{d}t} &= \frac{p_i}{m}\\ \frac{\mathrm{d}p_i}{\mathrm{d}t} &= -m\omega^2(-x_{n-1}+2x_n-x_{n+1})\end{cases} \tag{1-3.6}$$

これより

$$\frac{\mathrm{d}^2x_i}{\mathrm{d}t^2} = -\omega^2(-x_{n-1}+2x_n-x_{n+1}) \tag{1-3.7}$$

この微分方程式の解として固定端条件を満たす形

$$x_n(t) = Q_l\sin\left(\frac{l\pi}{N+1}n\right)e^{-i\omega_l t}+an, \qquad l=1,2,\cdots,N \tag{1-3.8}$$

を式に代入して整理すると

$$-\omega_l^2Q_l\sin\left(\frac{l\pi}{N+1}n\right)e^{-i\omega_l t} = -\omega^2\left[2-2\cos\left(\frac{l\pi}{N+1}\right)\right]Q_l\sin\left(\frac{l\pi}{N+1}n\right)e^{-i\omega_l t} \tag{1-3.9}$$

これより

$$\omega_l = \omega\sqrt{2-2\cos\left(\frac{l\pi}{N+1}\right)} \tag{1-3.10}$$

1-4

前問よりハミルトニアンをフーリエ変換すると独立な調和振動子になる。古典的に扱った時に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

$$C_1 = k_B \tag{1-4.1}$$

となる。

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。