

1. 等方的でない2次元調和振動子を考え、振動数 $\nu_1 \ll \nu_2$ とする。このとき、比熱 C_v に関する以下の式を導け。

$$T \simeq T_1 : C_v = k_B \left\{ \left(\frac{h\nu_1}{k_B T} \right)^2 e^{-\frac{h\nu_1}{k_B T}} + \dots \right\} \quad (1)$$

$$T \simeq T_2 : C_v = k_B \left\{ 1 - \frac{1}{12} \left(\frac{h\nu_1}{k_B T} \right)^2 + \left(\frac{h\nu_2}{k_B T} \right)^2 e^{-\frac{h\nu_2}{k_B T}} + \dots \right\} \quad (2)$$

$$T \simeq T_3 : C_v = k_B \left\{ 2 - \frac{1}{21} \left(\frac{h\nu_2}{k_B T} \right)^2 + \dots \right\} \quad (3)$$

ただし、 $k_B T_1 \ll h\nu_1 \ll k_B T_2 \ll h\nu_2 \ll k_B T_3$ とする。

解答

平均エネルギーは、ヘルムホルツの自由エネルギー F を用いて、

$$\bar{\epsilon} = \frac{\partial F}{\partial \frac{1}{T}} \quad (4)$$

と表される。2次元の調和振動子の分配関数 Z は、

$$Z = \frac{e}{N} \sum_{n_1, n_2} e^{-\frac{\epsilon_{n_1, n_2}}{k_B T}} \quad (5)$$

$$= e^{-\frac{F}{k_B T}} \quad (6)$$

であるから、平均エネルギーは、

$$\bar{\epsilon} = \frac{\partial}{\partial \frac{1}{T}} (-k_B \ln Z) \quad (7)$$

$$= k_B T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \quad (8)$$

式(5)において、

$$\epsilon_{n_1, n_2} = \left(n_1 + \frac{1}{2}\right)h\nu_1 + \left(n_2 + \frac{1}{2}\right)h\nu_2 \quad (9)$$

であるから、等比級数の公式等を用いて、

$$Z = \frac{e}{N} e^{-\frac{h(\nu_1 + \nu_2)}{2k_B T}} (1 - e^{-\frac{h\nu_1}{k_B T}})^{-1} (1 - e^{-\frac{h\nu_2}{k_B T}})^{-1} \quad (10)$$

これで、自然対数を取り、 T で微分すると、

$$\bar{\epsilon} = \frac{1}{2} h(\nu_1 + \nu_2) + \frac{h\nu_1}{e^{\frac{h\nu_1}{k_B T}} - 1} + \frac{h\nu_2}{e^{\frac{h\nu_2}{k_B T}} - 1} \quad (11)$$

ここで、右辺第 2,3 項はベルヌーイ数の定義であるテイラー展開を行う。

ベルヌーイ数 B_n の定義 $\frac{x}{e^x-1}$ のテイラー展開から x を除いたもので、

$$\frac{1}{e^x - 1} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{B_n}{n!} x^{n-1} \quad (12)$$

$$= \frac{1}{x} - \frac{1}{2} + \frac{x}{12} - \frac{x^3}{720} + \dots \quad (13)$$

これにより、

$$T \simeq T_1 : \bar{\epsilon} = \frac{1}{2}h(\nu_1 + \nu_2) + h\nu_1 e^{-\frac{h\nu_1}{k_B T}} + h\nu_2 e^{-\frac{h\nu_2}{k_B T}} \quad (14)$$

$$T \simeq T_2 : \bar{\epsilon} = \frac{1}{2}h\nu_2 + k_B T + h\nu_2 e^{-\frac{h\nu_2}{k_B T}} + \frac{1}{12} \frac{(h\nu_1)^2}{k_B T} \quad (15)$$

$$T \simeq T_3 : \bar{\epsilon} = 2k_B T + \frac{1}{12} \frac{h^2(\nu_1^2 + \nu_2^2)}{k_B T} \quad (16)$$

となる。比熱は、

$$C_v = \frac{\partial \bar{\epsilon}}{\partial T} \quad (17)$$

で与えられるから、求める式が導かれる。

この式は、高温で古典的な結果 $C_v = 2k_B$ に近づき、低温で自由度が凍結することを示している。

2. 時間に依存しない摂動論について、ハミルトニアンに微小な摂動 \hat{V} が加わった時、波動関数の 1 次の補正項 $\psi_n^{(1)}$ は以下の式で与えられることを示せ。

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{m \neq n} \frac{V_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} \quad (18)$$

解答

基本的に、次数の比較がメインである。

まず、摂動を考慮したシュレディンガー方程式は、

$$(\hat{H}_0 + \hat{V})\psi = E\psi \quad (19)$$

である。

波動関数 ψ を 0 次の波動関数 $\psi_n^{(0)}$ で展開すると、

$$\psi = \sum_k c_k \psi_k^{(0)} \quad (20)$$

となる。これをシュレディンガー方程式に代入すると、

$$\sum_k c_k (\hat{H}_0 + \hat{V}) \psi_k^{(0)} = E \sum_k c_k \psi_k^{(0)} \quad (21)$$

となる。

ここで、 $\psi_m^{(0)}$ と内積を取る ($\langle \psi_m^{(0)} |$ を左から作用させる) と、

$$c_m E_m^{(0)} + \sum_k c_k V_{mk} = E c_m \quad (22)$$

となる。ただし、

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + \dots,$$

$$c_k = c_k^{(0)} + c_k^{(1)} + \dots \text{ と表記していくことにする。}$$

(今回は 1 次までしか使わないが...)

式 (22) を整理すると、

$$(E - E_m^{(0)}) c_m = \sum_k c_k V_{mk} \quad (23)$$

となる。注意すべきは、 E に添え字がないことである。

これは、式 (19) が一般的なシュレディンガー方程式であり、特定の固有状態に対応していないためである。

左辺は演算子が代入前に残っていたため、特定の固有状態を記述できたが、右辺は演算子が消費 (?) されてしまった後の式であるから、代入後には特定の固有状態を記述できない。

ここから、状態 n に関して考え、 $E = E_n$ とする。

固有状態 n の下では、波動関数の確率的解釈より $c_n^{(0)} = 1$ 、 $c_k^{(1)} = 0$ ($k \neq n$) でないといけない。

式で追うと、式 (20) において左辺の 0 次の項が $\psi_n^{(0)}$ になるためである。 $(E = E_n$ は $\psi = \psi_n$ をもたらした。逆もまた然り)

そうすると、式 (23) は、

$$(E_n - E_m^{(0)}) c_m = V_{mn} \quad (24)$$

となる。

ここから、 $m = n$ のときと $m \neq n$ のときに分けて考える。

まず、 $m = n$ のとき、式 (24) は、

$$E_n^{(1)} = V_{nn} \quad (25)$$

$$\forall c_n^{(1)} \quad (26)$$

となる。

$E_n^{(0)} - E_m^{(0)} = 0$ より、 $c_n^{(1)}$ は任意である。

次に、 $m \neq n$ のとき、式 (24) は、

$$c_m^{(1)} = \frac{V_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (27)$$

となる。

$c_n^{(1)}$ は任意であるため、規格化条件を満たすように 0 とした。

以上より、波動関数の 1 次の補正項は、

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{m \neq n} c_m^{(1)} \psi_m^{(0)} = \sum_{m \neq n} \frac{V_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} \quad (28)$$

となる。これで示された。

規格化について補足すると、 $|\psi_n| = 1$ を満たすためには、1 次の補正項に関しては $\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle + \langle \psi_n^{(1)} | \psi_n^{(0)} \rangle = 0$ を満たす必要がある。

($\langle \psi_n^{(1)} | \psi_n^{(1)} \rangle$ は 2 次の微少量であり、 $\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle = 1$ のため)

これは、 $c_n^{(1)}$ を任意に選べることから、 $c_n^{(1)} = 0$ とすることで残りは直交条件から満たされる。

参考文献

- [1] テル・ハール, 熱統計学, みすず書房, 1960.
- [2] エリ＝ランダウ, イェ＝リフシッツ, 理論物理学教程 量子力学, 東京図書, 1968.