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。

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

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

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

ただし、$k_BT_1 \ll h\nu_1 \ll k_BT_2 \ll h\nu_2 \ll k_BT_3$ 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、

$$\bar{\epsilon} = \frac{\partial \frac{F}{T}}{\partial \frac{1}{T}} \tag{4}$$

と表される。2 次元の調和振動子の分配関数 $Z$ は、

$$Z = \frac{e}{N}\sum_{n_1,n_2} e^{-\frac{\epsilon_{n_1,n_2}}{k_BT}} \tag{5}$$

$$= e^{-\frac{F}{kT}} \tag{6}$$

であるから、平均エネルギーは、

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

$$= k_BT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \tag{8}$$

式 (5) において、

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

であるから、等比級数の公式等を用いて、

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

これで、自然対数をとり、$T$ で微分すると、

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

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 を除したもので、

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

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

これにより、

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

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

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

となる。比熱は、

$$C_v = \frac{\partial \bar{\epsilon}}{\partial T} \tag{17}$$

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。

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

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、

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

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

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

となる。これをシュレディンガー方程式に代入すると、

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

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

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

となる。ただし、
$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + \ldots$、
$c_k = c_k^{(0)} + c_k^{(1)} + \ldots$ 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、、

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

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、

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

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、

$$E_n^{(1)} = V_{nn} \tag{25}$$
$$\forall c_n^{(1)} \tag{26}$$

となる。
次に、$m \neq n$ のとき、式 (24) は、

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

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、

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

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 $\left\langle \psi_n^{(0)} \middle| \psi_n^{(1)} \right\rangle + \left\langle \psi_n^{(1)} \middle| \psi_n^{(0)} \right\rangle = 0$ を満たす必要がある。
($\left\langle \psi_n^{(1)} \middle| \psi_n^{(1)} \right\rangle$ は 2 次の微少量であり、$\left\langle \psi_n^{(0)} \middle| \psi_n^{(0)} \right\rangle = 1$ 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, **熱統計學**, 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**.