2024年度 物理工学基礎演習 (統計力学第一) 第4回 解答例

担当; 水田 郁 (mizuta@qi.t.u-tokyo.ac.jp, 工学部 9 号館 325 号室)

提出日; 6/16 13:00 (前半クラス), 6/9 13:00 (後半クラス)

I 古典調和振動子

ハミルトニアンが

$$H(\{q_i\},\{p_i\}) = \sum_{i=1}^{N}\left(\frac{p_i^2}{2m}+\frac{1}{2}m\omega^2 q_i^2\right) \tag{41}$$

で与えられる N 個の独立な古典調和振動子の系を考える。系は逆温度 β のカノニカル分布に従うとして以下の問いに答えよ。

(1) 分配関数

$$Z(\beta) = \frac{1}{h^N}\int\prod_{i=1}^{N}(\mathrm{d}q_i\mathrm{d}p_i)\, e^{-\beta H(\{q_i\},\{p_i\})} \tag{42}$$

を計算せよ。また、エネルギー期待値 $\langle E\rangle$, 比熱 $C(T)$ を計算せよ。

解答.—

$$\begin{aligned} Z(\beta) &= h^{-N}\left(\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}p e^{-\beta p^2/2m}\right)^N\left(\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}q e^{-\beta m\omega^2 q^2/2}\right)^N \\ &= h^{-N}\left(\sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}}\right)^N\left(\sqrt{\frac{2\pi}{\beta m\omega^2}}\right)^N \\ &= (\beta\hbar\omega)^{-N} \end{aligned}$$

となる。エネルギー期待値は

$$\langle E\rangle = -\frac{\partial}{\partial\beta}\log Z(\beta) = N\beta^{-1} \tag{43}$$

となる。比熱は

$$C(T) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\langle E\rangle = Nk_B \tag{44}$$

である。 □

(2) 運動エネルギーの期待値 $\langle\frac{p_i^2}{2m}\rangle$, 位置エネルギーの期待値 $\langle\frac{1}{2}m\omega^2 q_i^2\rangle$ を計算し、エネルギー等分配則が成立することを示せ。

解答.—

$$\begin{aligned}\left\langle \frac{p_i^2}{2m} \right\rangle &= Z(\beta)^{-1}\frac{1}{h^N}\int\prod_{i=1}^{N}(\mathrm{d}q_i\mathrm{d}p_i)\,e^{-\beta H(\{q_i\},\{p_i\})}\,\frac{p_i^2}{2m} \\ &= \sqrt{\frac{\beta}{2\pi m}}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{p^2}{2m}e^{-\beta p^2/2m}\mathrm{d}p \\ &= \sqrt{\frac{\beta}{2\pi m}}\left(-\frac{\partial}{\partial\beta}\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\beta p^2/2m}\mathrm{d}p\right) \\ &= \frac{1}{2}\beta^{-1}\end{aligned}$$

である。同じようにして、

$$\begin{aligned}\left\langle \frac{1}{2}m\omega^2 q_i^2 \right\rangle &= \sqrt{\frac{\beta m\omega^2}{2\pi}}\left(-\frac{\partial}{\partial\beta}\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\beta m\omega^2 q^2/2}\mathrm{d}q\right) \\ &= \frac{1}{2}\beta^{-1}\end{aligned}$$

であるので等分配則が満たされる。 □

II　量子調和振動子

II-1

N 個の独立な量子調和振動子系のハミルトニアンは

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{\hat{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 \hat{q}_i^2 \right) = \sum_{i=1}^{N} \hbar\omega \left(\hat{n}_i + \frac{1}{2} \right) \tag{45}$$

で与えられる。系は逆温度 β のカノニカル分布に従うとして以下の問いに答えよ。

(1) 分配関数 $Z(\beta)$, エネルギー期待値 $\langle E \rangle$, 比熱 $C(T)$ を計算せよ。また、比熱 $C(T)$ の温度依存性のグラフの概形を示し、古典調和振動子の場合の結果と比較せよ。

解答.—

$$\begin{aligned}
Z(\beta) &= \sum_{n_1=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_N=0}^{\infty} e^{-\beta \sum_i \hbar\omega(n_i+1/2)} \\
&= e^{N\beta\hbar\omega/2} \left(\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega n} \right)^N \\
&= e^{N\beta\hbar\omega/2} \left(\frac{1}{1-e^{-\beta\hbar\omega}} \right)^N \\
&= 2^{-N} \sinh^{-N}(\beta\hbar\omega/2)
\end{aligned}$$

である。

エネルギー期待値は

$$\begin{aligned}
\langle E \rangle &= -\frac{\partial}{\partial\beta} \log Z(\beta) \\
&= \frac{1}{2} N\hbar\omega \coth(\beta\hbar\omega/2)
\end{aligned}$$

比熱は

$$\begin{aligned}
C(T) &= \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T} C(T) \\
&= -\frac{1}{k_B T^2} \frac{1}{2} N\hbar\omega \frac{-\hbar\omega}{2\sinh^2(\beta\hbar\omega/2)} \\
&= N k_B \left(\frac{(\beta\hbar\omega/2)}{\sinh(\beta\hbar\omega/2)} \right)^2
\end{aligned}$$

である。高温極限 $\beta\hbar\omega \to 0$ では $\sinh(\beta\hbar\omega/2) \sim \beta\hbar\omega/2$ より

$$C(T) \sim N k_B \tag{46}$$

で古典調和振動子の結果と一致する。一方で低温極限 $\beta\hbar\omega \to \infty$ では

$$C(T) \sim N k_B (\beta\hbar\omega)^2 e^{-\beta\hbar\omega/2} \tag{47}$$

である。温度が増大するに従って、指数的な比熱の増大 $C(T) \sim e^{-\mathcal{O}(1/T)}$ が見られる。　□

(2) 運動エネルギーの期待値 $\langle \frac{\hat{p}_i^2}{2m} \rangle$, 位置エネルギーの期待値 $\langle \frac{1}{2}m\omega^2\hat{q}_i^2 \rangle$ を計算し、エネルギー等分配則が成立するかどうかを確かめよ。

解答.— 位置エネルギーに着目する。

$$\hat{q} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(\hat{a} + \hat{a}^\dagger) \tag{48}$$

である。これを用いると、

$$\begin{aligned} \left\langle n \left| \frac{1}{2}m\omega^2\hat{q}^2 \right| n \right\rangle &= \frac{1}{2}m\omega^2\frac{\hbar}{2m\omega}\langle n|(\hat{a}+\hat{a}^\dagger)^2|n\rangle && (49) \\ &= \frac{1}{4}\hbar\omega\langle n|\hat{a}^2 + \hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger\hat{a} + \hat{a}^{\dagger 2}|n\rangle && (50) \\ &= \frac{1}{4}\hbar\omega\langle n|\hat{a}^2 + 2\hat{n} + 1 + \hat{a}^{\dagger 2}|n\rangle && (51) \end{aligned}$$

である。ここで、$\langle n|\,\hat{a} \propto \langle n+1|$, $\hat{a}\,|n\rangle \propto |n-1\rangle$ ($n=0$ の場合はゼロ) であるので $\langle n|\hat{a}^2|n\rangle = 0$ である。同様に $\langle n|\hat{a}^{\dagger 2}|n\rangle = 0$ でもある。以上から、ポテンシャルエネルギーの期待値は

$$\left\langle n \left| \frac{1}{2}m\omega^2\hat{q}^2 \right| n \right\rangle = \frac{1}{4}\hbar\omega(2n+1) = \frac{1}{2}\hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) \tag{52}$$

である。同様に

$$\left\langle n \left| \frac{\hat{p}^2}{2m} \right| n \right\rangle = \langle n|\hat{H}|n\rangle - \left\langle n \left| \frac{1}{2}m\omega^2\hat{q}^2 \right| n \right\rangle = \frac{1}{2}\hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) \tag{53}$$

でもある。

従って、熱平衡状態における運動エネルギー, 位置エネルギーの期待値は

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{\hat{p}_i^2}{2m} \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2}m\omega^2\hat{q}_i^2 \right\rangle &= \frac{\sum_{n=0}^\infty e^{-\beta\hbar\omega(n+1/2)}\frac{1}{2}\hbar\omega(n+1/2)}{\sum_{n=0}^\infty e^{-\beta\hbar\omega(n+1/2)}} \\ &= \frac{1}{2}\frac{\langle E\rangle}{N} \\ &= \frac{1}{4}\hbar\omega\coth(\beta\hbar\omega/2) \end{aligned}$$

である。故に、古典と同じように運動エネルギーと位置エネルギーは対して同じ期待値を持つ一方で、等分配則 (各自由度ごとのエネルギー期待値が $k_BT/2$ となること) からズレが生じる。

II-2

ハミルトニアンが

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + \sum_{i=0}^N \frac{1}{2}m\omega^2(\hat{q}_{i+1} - \hat{q}_i)^2 \tag{54}$$

で与えられる N 個の結合した調和振動子系を考える。ただし、境界条件は固定端として $\hat{x}_0 = \hat{x}_{N+1} = 0$ と定める。系は逆温度 β のカノニカル分布に従うとして以下の問いに答えよ。

(1) ハミルトニアンのエネルギー固有値が

$$\sum_{k=1}^{N} \hbar\omega_k \left(n_k + \frac{1}{2}\right), \quad n_k = 0, 1, 2, \ldots, \tag{55}$$

で与えられることを示せ。ここで、 ω_k は固有振動数で

$$\omega_k = 2\omega \sin \frac{\pi k}{2(N+1)}, \quad k = 1, 2, \ldots, N \tag{56}$$

で与えられる。

解答.— Fourier 級数展開

$$\hat{q}_i = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sum_{k=1}^{N} \hat{q}_k \sin\left(\frac{\pi}{N+1} ki\right), \quad \hat{p}_i = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sum_{k=1}^{N} \hat{p}_k \sin\left(\frac{\pi}{N+1} ki\right)$$

を行う (記号 $\hat{}$ と $\tilde{}$ が重複して見にくいので後者は省略する)。三角関数の正規直交性

$$\frac{2}{N+1} \sum_{i=1}^{N} \sin\left(\frac{\pi}{N+1} ki\right) \sin\left(\frac{\pi}{N+1} k'i\right) = \delta_{kk'}$$

を用いる (和に $i = 0$ を含めても同じ)。逆変換は

$$\hat{q}_k = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sum_{i=1}^{N} \hat{q}_i \sin\left(\frac{\pi}{N+1} ki\right), \quad \hat{p}_k = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sum_{i=1}^{N} \hat{p}_k \sin\left(\frac{\pi}{N+1} ki\right)$$

で与えられる。このとき、運動エネルギー項は

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{N} \frac{\hat{p}_i^2}{2m} &= \frac{1}{2m} \sum_{i} \frac{2}{N+1} \sum_{k,k'} \hat{p}_k \hat{p}_{k'} \sin\left(\frac{\pi}{N+1} ki\right) \sin\left(\frac{\pi}{N+1} k'i\right) \\ &= \sum_{k=1}^{N} \frac{\hat{p}_k^2}{2m} \end{aligned}$$

となる。位置エネルギー項は、

$$\begin{aligned} \sum_{i=0}^{N} \frac{1}{2} m\omega^2 (\hat{q}_{i+1} - \hat{q}_i)^2 &= \sum_{i=0}^{N} \frac{1}{2} m\omega^2 \frac{2}{N+1} \left(\sum_k \hat{x}_k \left(\sin\left(\frac{\pi}{N+1} k(i+1)\right) - \sin\left(\frac{\pi}{N+1} ki\right)\right)\right)^2 \\ &= \sum_{i=0}^{N} \frac{1}{2} m\omega^2 \frac{2}{N+1} \left(2 \sum_k \hat{x}_k \sin\left(\frac{\pi}{2(N+1)} k\right) \cos\left(\frac{\pi}{N+1} ki + \frac{\pi k}{2(N+1)}\right)\right)^2 \\ &= \sum_{k=1}^{N} \frac{1}{2} m\omega_k^2 \hat{x}_k^2 \end{aligned}$$

となる。ただし、ここで $\cos, \sin$ の正規直交性

$$\sum_{i=0}^{N} \cos\left(\frac{\pi}{N+1} ki\right) \sin\left(\frac{\pi}{N+1} k'i\right) = 0,$$

$$\frac{2}{N+1} \sum_{i=0}^{N} \cos\left(\frac{\pi}{N+1} ki\right) \cos\left(\frac{\pi}{N+1} k'i\right) = \delta_{kk'}$$

から導かれる関係式

$$\frac{2}{N+1} \sum_{i=0}^{N} \cos\left(\frac{\pi}{N+1} ki + \frac{\pi k}{2(N+1)}\right) \cos\left(\frac{\pi}{N+1} k'i + \frac{\pi k'}{2(N+1)}\right) = \delta_{kk'}$$

を用いた。このとき、Hamiltonian $\hat{H}$ は

$$\hat{H} = \sum_{k=1}^{N}\left(\frac{1}{2m}\hat{p}_k^2 + \frac{1}{2}m\omega_k^2\hat{q}_k^2\right), \quad \omega_k = 2\omega\sin\left(\frac{\pi k}{2(N+1)}\right)$$

となる。これが $k = 1, 2, \ldots, N$ でラベルされる N 個の独立な量子調和振動子と見なすためには、正準交換関係

$$[\hat{q}_k, \hat{q}_{k'}] = 0, \quad [\hat{p}_k, \hat{p}_{k'}] = 0, \quad [\hat{q}_k, \hat{p}_{k'}] = i\hbar\delta_{kk'}$$

が成立することを確かめれば良い。前者 2 つは $\hat{q}_k$, $\hat{p}_k$ がそれぞれ $\hat{q}_i$, $\hat{p}_i$ の線型結合であることを考えると明らか。最後の交換関係は

$$\begin{aligned}
[\hat{q}_k, \hat{p}_{k'}] &= \left[\sqrt{\frac{2}{N+1}}\sum_{i=1}^{N}\hat{q}_i\sin\left(\frac{\pi}{N+1}ki\right), \sqrt{\frac{2}{N+1}}\sum_{i=1}^{N}\hat{p}_i\sin\left(\frac{\pi}{N+1}k'i\right)\right] \\
&= \frac{2}{N+1}\sum_{i,i'=1}^{N}[\hat{q}_i, \hat{p}_{i'}]\sin\left(\frac{\pi}{N+1}ki\right)\sin\left(\frac{\pi}{N+1}k'i'\right) \\
&= i\hbar\cdot\frac{2}{N+1}\sum_{i=1}^{N}\sin\left(\frac{\pi}{N+1}ki\right)\sin\left(\frac{\pi}{N+1}k'i\right) \\
&= i\hbar\delta_{kk'}
\end{aligned}$$

である。

ラベル k の量子調和振動子の固有エネルギーは $\hbar\omega_k(n_k + 1/2)$ $[n_k = 0, 1, 2, \ldots]$ より、Hamiltonian $\hat{H}$ の固有値は

$$\sum_{k=1}^{N}\hbar\omega_k\left(n_k + \frac{1}{2}\right), \quad n_k = 0, 1, 2, \ldots$$

である。 □

(2) N が十分大きく波数 $\pi k/(N+1)$ が連続的な値を取るとみなせるとする。このとき、比熱 $C(T)$ の高温領域 ($\beta\hbar\omega \ll 1$) と低温領域 ($\beta\hbar\omega \gg 1$) での漸近形を求めよ。また、その結果を独立な古典調和振動子系・量子調和振動子系の比熱と比較せよ。

解答.— 波数 k は $0 \sim \pi$ までの連続値を取り、その間に N 個の独立な量子調和振動子が均等にある。故に、$k \sim k + \mathrm{d}k$ にある量子調和振動子の個数 $g(k)\mathrm{d}k$ は

$$g(k)\mathrm{d}k = \frac{N}{\pi}\mathrm{d}k \tag{57}$$

である。故に、比熱 $C(T)$ の表式は

$$\begin{aligned}
C(T) &= k_B\int_0^{\pi}\left(\frac{(\beta\hbar\omega_k/2)}{\sinh(\beta\hbar\omega_k/2)}\right)^2 g(k)\mathrm{d}k \\
&= \frac{N}{\pi}k_B\int_0^{\pi}\left(\frac{(\beta\hbar\omega_k/2)}{\sinh(\beta\hbar\omega_k/2)}\right)^2\mathrm{d}k
\end{aligned}$$

となる。

(高温領域) $0 \le \omega_k \le 2\omega$ (定数) より、高温領域では $\beta\hbar\omega_k \to 0$ である。このとき、$\sinh(\beta\hbar\omega_k/2) \to (\beta\hbar\omega_k/2)$ であるので

$$C(T) = \frac{N}{\pi}k_B\int_0^{\pi}\mathrm{d}k = Nk_B$$

となる。温度の依存せず、同一振動数を持つ量子調和振動子系の高温極限、古典調和振動子系の結果と一致する。

(低温領域)

$$x = \beta\hbar\omega_k/2 = \beta\hbar\omega\sin(k/2)$$

と変数変換する。このとき、

$$\begin{aligned} C(T) &= \frac{N}{\pi}k_B\int_0^{\beta\hbar\omega}\left(\frac{x}{\sinh x}\right)^2\frac{2}{\sqrt{(\beta\hbar\omega)^2-x^2}}\mathrm{d}x \\ &= \frac{N}{\pi}k_B\int_0^{\beta\hbar\omega}\left(\frac{x}{\sinh x}\right)^2\frac{2}{\beta\hbar\omega}\left(1+\frac{1}{2}\left(\frac{x}{\beta\hbar\omega}\right)^2+\dots\right)\mathrm{d}x \end{aligned}$$

である。故に、低温極限 $\beta\hbar\omega\to\infty$ では

$$\begin{aligned} C(T) &= \frac{N}{\pi}k_B\frac{2}{\beta\hbar\omega}\int_0^{\infty}\left(\frac{x}{\sinh x}\right)^2\mathrm{d}x \\ &\propto T \end{aligned}$$

である。 □

注釈 (低温極限で現れる定積分).—

$$\int_0^\infty\frac{x^\alpha}{\sinh^2 x}\mathrm{d}x = 4\int_0^\infty\mathrm{d}x\frac{x^\alpha e^x}{(e^x-1)^2},\quad \alpha>1$$

を評価する。

$$\begin{aligned} \int_0^\infty\mathrm{d}x\frac{x^\alpha e^x}{(e^x-1)^2} &= \left[-\frac{x^\alpha}{e^x-1}\right]_0^\infty+\int_0^\infty\mathrm{d}x\frac{\alpha x^{\alpha-1}}{e^x-1}\mathrm{d}x \\ &= \alpha\int_0^\infty x^{\alpha-1}\sum_{n=1}^\infty e^{-nx}\mathrm{d}x \\ &= \alpha\sum_{n=1}^\infty n^{-\alpha}\int_0^\infty\mathrm{d}y y^{\alpha-1}e^{-y} \\ &= \alpha\zeta(\alpha)\Gamma(\alpha) \end{aligned}$$

である。故に、低温極限での比熱は

$$C(T)\sim\frac{2Nk_B}{\pi}(\beta\hbar\omega)^{-1}4\cdot 2\zeta(2)\Gamma(2) = \frac{8\pi}{3}Nk_B(\beta\hbar\omega)^{-1}$$

である。

注釈 (低温極限における比熱).— 上の解答では $1/\sqrt{1-(x/\beta\hbar\omega)^2}$ の Taylor 展開の最低次数を取ることで $C(T)\propto T$ を示したが、ここではより厳密に

$$\lim_{\beta\to\infty}(\beta\hbar\omega)C(T) = \mathrm{Const.}$$

であることを示す。積分区間 $(0,\beta\hbar\omega)$ を $(0,\sqrt{\beta\hbar\omega})$, $(\sqrt{\beta\hbar\omega},\beta\hbar\omega)$ に分割すると、 $C(T)$ は

$$(\beta\hbar\omega)C(T) = \frac{N}{\pi}k_B\left(\int_0^{\sqrt{\beta\hbar\omega}}+\int_{\sqrt{\beta\hbar\omega}}^{\beta\hbar\omega}\right)\left(\frac{x}{\sinh x}\right)^2\frac{2}{\sqrt{1-(x/\beta\hbar\omega)^2}}\mathrm{d}x$$

となる。1 つ目の積分は

$$\int_0^{\sqrt{\beta\hbar\omega}}\left(\frac{x}{\sinh x}\right)^2\mathrm{d}x \le \int_0^{\sqrt{\beta\hbar\omega}}\left(\frac{x}{\sinh x}\right)^2\frac{1}{\sqrt{(1-(x/\beta\hbar\omega)^2}}\mathrm{d}x \le \frac{1}{\sqrt{1-(\beta\hbar\omega)^{-1}}}\int_0^{\sqrt{\beta\hbar\omega}}\left(\frac{x}{\sinh x}\right)^2\mathrm{d}x$$

で上下から bound されるので

$$\begin{aligned}\int_0^{\sqrt{\beta\hbar\omega}}\left(\frac{x}{\sinh x}\right)^2\frac{1}{\sqrt{1-(x/\beta\hbar\omega)^2}}\mathrm{d}x &\to \int_0^{\infty}\left(\frac{x}{\sinh x}\right)^2\mathrm{d}x \\ &= 2\zeta(2)\Gamma(2)\end{aligned}$$

に漸近する。2 つ目の積分は $\sinh x \geq e^x/2$ より

$$\begin{aligned}\left|\int_{\sqrt{\beta\hbar\omega}}^{\beta\hbar\omega}\left(\frac{x}{\sinh x}\right)^2\frac{1}{\sqrt{1-(x/\beta\hbar\omega)^2}}\mathrm{d}x\right| &\leq \int_{\sqrt{\beta\hbar\omega}}^{\beta\hbar\omega}4x^2e^{-2x}\frac{2}{\sqrt{1-(x/\beta\hbar\omega)^2}}\mathrm{d}x \\ &\leq 8(\beta\hbar\omega)^3e^{-2\sqrt{\beta\hbar\omega}}\int_{\sqrt{\beta\hbar\omega}}^{\beta\hbar\omega}\frac{1}{\sqrt{(\beta\hbar\omega)^2-x^2}} \\ &= 8(\beta\hbar\omega)^3e^{-2\sqrt{\beta\hbar\omega}}\left[\arcsin\left(\frac{x}{\beta\hbar\omega}\right)\right]_{\sqrt{\beta\hbar\omega}}^{\beta\hbar\omega} \\ &\to 0 \qquad (\beta\to\infty)\end{aligned}$$

となる。以上から、$C(T)$ の $\beta\to\infty$ での漸近形は

$$\lim_{\beta\to\infty}(\beta\hbar\omega)C(T) = \frac{2Nk_B}{\pi}4\cdot 2\zeta(2)\Gamma(2) = \frac{8\pi}{3}Nk_B$$

である。これにより厳密に $C(T)\sim T$ $(T\to 0)$ が導かれる。

(3) [* 発展問題] N: 奇数とする。サイト $i_* = (N+1)/2$ における変位の分散 $\langle(\hat{q}_{i_*})^2\rangle$ が熱力学極限 $N\to\infty$ で発散することを示せ。

(このことにより問題の簡潔さのために 1 次元連成振動子系を考えたが、実際には統計力学的に不安定である。)

解答.—

$$\hat{q}_{i_*} = \sqrt{\frac{2}{N+1}}\sum_{l=1}^{N}\hat{q}_k\sin\left(\frac{\pi k}{2}\right) = \sqrt{\frac{2}{N+1}}\sum_{k=1,3,\ldots,N}(-1)^k\hat{q}_k$$

より、

$$\begin{aligned}\langle(\hat{q}_{i_*})^2\rangle &= \frac{2}{N+1}\sum_{k,k'=1,3,\ldots,N}(-1)^{k+k'}\langle\hat{q}_k\hat{q}_{k'}\rangle \\ &= \frac{2}{N+1}\sum_{k,k'=1,3,\ldots,N}\langle\hat{q}_k\hat{q}_{k'}\rangle\end{aligned}$$

である。$k\neq k'$ の時、$\hat{q}_k$, $\hat{q}_{k'}$ は互いに独立な調和振動子の位置演算子であるので、$\langle\hat{q}_k\hat{q}_{k'}\rangle = \langle\hat{q}_k\rangle\langle\hat{q}_{k'}\rangle = 0$ である。一方で、$k=k'$ の時には II-1 (2) の

$$\left\langle\frac{1}{2}m\omega_k^2\hat{q}_k^2\right\rangle = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}\hbar\omega_k\coth(\beta\hbar\omega_k/2)\right)$$

から、$\langle\hat{q}_k^2\rangle = \hbar(2m\omega_k)^{-1}\coth(\beta\hbar\omega_k/2)$ である。$N\to\infty$ で連続極限

$$\frac{\pi k}{N+1}\to\tilde{k}, \qquad \frac{2\pi}{N+1}\sum_{k=1,3,\ldots,N}\to\int_0^{\pi}\mathrm{d}\tilde{k}$$

を考えると (ただし、k: 奇数のみを考えるので微小間隔が $\pi/(N+1)$ ではなく $2\pi/(N+1)$ である

ことに注意)、

$$\begin{aligned}
\langle (\hat{q}_{i_*})^2 \rangle &\to \frac{1}{\pi}\int_0^\pi \mathrm{d}\tilde{k}\hbar(2m\omega_{\tilde{k}})^{-1}\coth\bigl(\beta\hbar\omega_{\tilde{k}}/2\bigr) \\
&= \frac{\hbar}{4\pi m\omega}\int_0^\pi \mathrm{d}k \frac{1}{\sin(k/2)}\cdot\frac{1}{\tanh(\beta\hbar\omega\sin(k/2))} \\
&\geq \frac{\hbar}{4\pi m\omega}\int_0^\pi \mathrm{d}k \frac{1}{k/2}\cdot\frac{1}{\beta\hbar\omega k/2} \\
&= \frac{1}{\pi\beta m\omega^2}\int_0^\pi \mathrm{d}k \frac{1}{k^2}
\end{aligned}$$

となる。ただし、最後の積分は発散するので $\langle (\hat{q}_{i_*})^2 \rangle$ も発散する。 □

この事実は、端から離れた中央の粒子は発散するような振幅で振動していることを意味する。原子・イオンが並んだ固体系が調和振動子系と近似できるためには、そもそも各原子・イオンの変位 $\hat{q}_i$ が十分小さく安定点周りの振動をしていなければならない。その観点から、1 次元の連成調和振動子系の熱平衡状態で発散する振幅は統計力学的に不安定であることを意味する。

(4) [* 発展問題] 2 次元,3 次元の結合した量子調和振動子系においても (3) の内容を議論し、連成振動子系が統計力学的に安定かどうか調べよ。

解答.— 一般の d 次元超立方格子に拡張したようなモデルのハミルトニアンは

$$\hat{H} = \sum_{\boldsymbol{r}} \frac{\hat{\boldsymbol{p}}_{\boldsymbol{r}}^2}{2m} + \sum_{\boldsymbol{r}}\sum_{j=1}^{d} \frac{1}{2}m\omega^2(\hat{\boldsymbol{q}}_{\boldsymbol{r}+\boldsymbol{e}_j} - \hat{\boldsymbol{q}}_{\boldsymbol{r}})^2 \tag{58}$$

である。ただし、サイト $\boldsymbol{r} = (r_1,\ldots,r_d)$ $(r_j = 1,2,\ldots,L)$ は d 次元超立方格子上の点を取り、 $\boldsymbol{e}_j$ は j 番目方向の単位ベクトルである。同じように Fourier 級数展開を行うとハミルトニアンは

$$\hat{H} = \sum_{\boldsymbol{k}} \hbar\omega_{\boldsymbol{k}}(\hat{n}_{\boldsymbol{k}} + 1/2), \quad \omega_{\boldsymbol{k}} = 2\omega\sqrt{\sum_{j=1}^{d}\sin^2\left(\frac{\pi k_j}{2(L+1)}\right)}$$

$(\boldsymbol{k} = (k_1,\ldots,k_d),\ k_j = 1,2,\ldots,L)$ と固有振動数 $\omega_{\boldsymbol{k}}$ を持つ $N = L^3$ 個の独立な量子調和振動子に分解できる。

(3) と同じように、サイト $\boldsymbol{r}_* = ((L+1)/2,(L+1)/2,\ldots,(L+1)/2)$ の変位の分散を考えると、

$$\begin{aligned}
\langle (\hat{q}_{\boldsymbol{r}_*})^2 \rangle &= \left(\frac{2}{L+1}\right)^d \sum_{k_1,k_2,\ldots,k_d;\ \text{奇数}} \langle (\hat{\boldsymbol{q}}_{\boldsymbol{k}})^2 \rangle \\
&\to \frac{1}{\pi^d}\int_{[0,\pi]^d} \mathrm{d}^d\tilde{\boldsymbol{k}}\hbar(2m\omega_{\tilde{\boldsymbol{k}}})^{-1}\coth\Bigl(\beta\hbar\omega_{\tilde{\boldsymbol{k}}}/2\Bigr) \qquad (\leftarrow \tilde{\boldsymbol{k}} = \pi\boldsymbol{k}/(L+1)) \\
&= \frac{\hbar}{4\pi^d m\omega}\int_{[0,\pi]^d} \mathrm{d}^d\boldsymbol{k}\frac{1}{\sqrt{\sum_{j=1}^d \sin^2(k_j/2)}}\cdot\frac{1}{\tanh\Bigl(\beta\hbar\omega\sqrt{\sum_{j=1}^d \sin^2(k_j/2)}\Bigr)}
\end{aligned}$$

である。2 次元 $(d=2)$ の時は、$\sqrt{\sum_{j=1}^d \sin^2(k_j/2)} \geq |\boldsymbol{k}|/2$ より 1 次元の場合と同様に

$$\begin{aligned}
\langle (\hat{q}_{\boldsymbol{r}_*})^2 \rangle &\geq \frac{1}{\pi^2\beta m\omega^2}\int_{[0,\pi]^2} \mathrm{d}^2\boldsymbol{k}\frac{1}{\boldsymbol{k}^2} \\
&\geq \frac{1}{\pi^2\beta m\omega^2}\cdot\frac{1}{4}\int_{|\boldsymbol{k}|\leq\pi} \mathrm{d}^2\boldsymbol{k}\frac{1}{\boldsymbol{k}^2} \\
&= \frac{1}{\pi^2\beta m\omega^2}\cdot\frac{\pi}{2}\Bigl[\log k\Bigr]_{k=0}^{k=\pi}
\end{aligned}$$

より発散する。一方で、3 次元以上 $(d \geq 3)$ の場合には $\int_{[0,\pi]^d} \mathrm{d}^d\boldsymbol{k}\frac{1}{\boldsymbol{k}^2}$ が収束することから、$\langle(\hat{q}_{\boldsymbol{r}_*})^2\rangle$ が発散しないことが期待される。実際、 $k_j \in [0,\pi]$ において

$$
\begin{aligned}
\sqrt{\sum_{j=1}^{d}\sin^2(k_j/2)} &\geq \sqrt{\sum_{j=1}^{d}\left(\frac{k_j}{\pi}\right)^2} \\
&= \frac{|\boldsymbol{k}|}{\pi} \\
\tanh\left(\beta\hbar\omega\sqrt{\sum_{j=1}^{d}\sin^2(k_j/2)}\right) &\geq \frac{\tanh\left(\beta\hbar\omega\sqrt{d}\right)}{\sqrt{d}}\sqrt{\sum_{j=1}^{d}\sin^2(k_j/2)} \\
&\geq \frac{\tanh\left(\beta\hbar\omega\sqrt{d}\right)}{\pi\sqrt{d}}|\boldsymbol{k}|
\end{aligned}
$$

より、

$$
\langle(\hat{q}_{\boldsymbol{r}_*})^2\rangle \leq \frac{\hbar}{4\pi^d m\omega}\frac{\pi^2\sqrt{d}}{\tanh\left(\beta\hbar\omega\sqrt{d}\right)}\int_{[0,\pi]^d}\mathrm{d}^d\boldsymbol{k}\frac{1}{|\boldsymbol{k}|^2}
$$

を満たす。3 次元以上では右辺の積分は収束するので $\langle(\hat{q}_{\boldsymbol{r}_*})^2\rangle$ は発散しない。

以上をまとめると、2 次元では 1 次元と同じように統計力学的に不安定である。一方で 3 次元以上では安定であり、固体を記述する有効模型 (Debye model) として知られる。 □

III　ゴム弾性

図のように、一方の端は固定されもう一方の端は力 F が印加されたような鎖状の高分子系を考える。分子の個数を N, 各分子の位置を $\boldsymbol{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ と書き、各分子間の距離は l で固定されているものとする。このとき、系のハミルトニアンは

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{\boldsymbol{p}_i^2}{2m} - F x_N \tag{59}$$

である。

(1) 逆温度 β における分配関数

$$Z(\beta) = \int \prod_{i=1}^{N} (\mathrm{d}\boldsymbol{r}_i \mathrm{d}\boldsymbol{p}_i) e^{-\beta H} \tag{60}$$

を求めよ。ただし、位相空間にわたる積分は分子間距離が l であるという条件

$$|\boldsymbol{r}_1| = l, \quad |\boldsymbol{r}_{i+1} - \boldsymbol{r}_i| = l \quad (i = 1, 2, \ldots, N-1) \tag{61}$$

を満たす領域に関して取るものとする。

解答.— $\boldsymbol{p}_i$ に関する積分は直ちに取れて、

$$Z(\beta) = \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3N/2} \int \prod_i \mathrm{d}\boldsymbol{r}_i \, e^{\beta F x_N}$$

である。$\boldsymbol{r}_i$ に対する積分は

$$\boldsymbol{s}_1 = \boldsymbol{r}_1, \quad \boldsymbol{s}_i = \boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_{i-1} \quad (i = 2, 3, \ldots, N) \tag{62}$$

と変数変換した上で、$|\boldsymbol{s}_i| = l$ にわたる積分を取る。$\boldsymbol{s}_i = l(\cos\theta_i, \sin\theta_i \cos\phi_i, \sin\theta_i \sin\phi_i)$ と極座標表示すれば、

$$\begin{aligned}
Z(\beta) &= \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3N/2} \prod_{i=1}^{N} \left(\int_0^{2\pi} \mathrm{d}\phi_i \int_0^{\pi} \mathrm{d}\theta_i l^2 \sin\theta_i\right) e^{\beta F \sum_i l \cos\theta_i} \\
&= \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3N/2} \left(2\pi l^2 \int_0^{\pi} \sin\theta e^{\beta F l \cos\theta} \mathrm{d}\theta\right)^N \\
&= \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3N/2} \left(-\frac{2\pi l^2}{\beta F l} \left[e^{\beta F l \cos\theta}\right]_0^{\pi}\right)^N \\
&= \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3N/2} \left(\frac{4\pi l}{\beta F} \sinh(\beta F l)\right)^N
\end{aligned}$$

となる。　□

(2) 逆温度 β における鎖状高分子の長さの期待値 $X(\beta) = \langle x_N \rangle$ を求めよ。また、$\beta F l \ll 1$ の領域で $F \sim C X(\beta)$ となることを導出し、その比例係数 C を求めよ。

解答.—

$$\begin{aligned} X(\beta) &= \beta^{-1}\frac{\partial}{\partial F}\log Z(\beta) \\ &= N\beta^{-1}\frac{\partial}{\partial F}(-\log F + \log\sinh(\beta F l)) \\ &= Nl\left\{\frac{1}{\tanh(\beta F l)} - \frac{1}{\beta F l}\right\} \end{aligned}$$

を得る。

また、$\tanh x = x - x^3/3 + \mathcal{O}\big(x^5\big)$ の Taylor 展開より

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tanh x} - \frac{1}{x} &= \frac{1}{x}\left\{\frac{1}{1 - x^2/3 + \mathcal{O}(x^4)} - 1\right\} \\ &= \frac{1}{x}(x^2/3 + \mathcal{O}\big(x^4\big)) \\ &= \frac{x}{3} + \mathcal{O}\big(x^3\big) \end{aligned}$$

である。よって、 $\beta F l \ll 1$ の領域では、

$$X(\beta) = \frac{N\beta l^2}{3}F + \mathcal{O}\big((\beta F l)^3\big)$$

となる。$F = \kappa X(\beta)$ とした時の係数 κ は $\kappa = 3/(N\beta l^2)$ であり、温度に比例して増大することが分かる。

注釈.— ここで高分子鎖を伸ばすために必要な力 F はエントロピー S に由来していることからエントロピー弾性と呼ばれる。高分子鎖が縮んでいる状態は各分子の配位の方向がバラバラでエントロピー S が大きい状況である一方、高分子鎖が伸びている状態は各分子の方向が揃っておりエントロピー S が小さい状況である。高分子鎖の長さを変化させるとき、系の自由エネルギー $E - TS$ の変化が取り出せる仕事となるが、今分子間の距離は変わらないので内部エネルギー E は一定である。すなわち、高分子鎖の長さの維持に必要な力 F はもっぱら系のエントロピーに由来する。力と変位で似た関係を持つ金属バネではその変形によって自由エネルギーのうち内部エネルギーが変化することに由来して力が生じる (エネルギー弾性と呼ばれる) ため、その起源は全く異なる。

IV　ビリアル定理

ハミルトニアン

$$H(\{\boldsymbol{p}_i\},\{\boldsymbol{q}_i\}) = \sum_{i=1}^{N} \frac{\boldsymbol{p}_i^2}{2m} + V(\{\boldsymbol{q}_i\}), \quad V(\{\boldsymbol{q}_i\}) = V_{\mathrm{int}}(\{\boldsymbol{q}_i\}) + V_{\mathrm{wall}}(\{\boldsymbol{q}_i\}) \tag{63}$$

で記述される体積 V の 3 次元の箱に閉じ込められた粒子数 N の古典的粒子の集まりを考える。ただし、$V_{\mathrm{int}}(\{\boldsymbol{q}_i\}), V_{\mathrm{wall}}(\{\boldsymbol{q}_i\})$ はそれぞれ粒子間の相互作用, 箱の壁面から受ける力によるポテンシャルである。系が逆温度 β の熱平衡状態にあるとき、以下の問に答えよ。

(1) 箱の壁面において $V_{\mathrm{wall}}(\{\boldsymbol{q}_i\}) \to \infty$ であるとする。このとき、

$$\frac{1}{2}\left\langle \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{q}_i \cdot \frac{\partial V}{\partial \boldsymbol{q}_i} \right\rangle = \frac{3}{2} N \beta^{-1} \tag{64}$$

であることを示せ (ビリアル定理)。

解答.— 分配関数は

$$Z(\beta) = \frac{1}{h^{3N}} \int \prod_{i=1}^{N} \mathrm{d}\boldsymbol{q}_i \mathrm{d}\boldsymbol{p}_i e^{-\beta H(\{\boldsymbol{p}_i\},\{\boldsymbol{q}_i\})} \tag{65}$$

で与えられる。目的の式の左辺を計算すると、

$$\begin{aligned}\left\langle \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{q}_i \cdot \frac{\partial V}{\partial \boldsymbol{q}_i} \right\rangle &= \frac{1}{h^{3N} Z(\beta)} \int \prod_{i=1}^{N} \mathrm{d}\boldsymbol{q}_i \mathrm{d}\boldsymbol{p}_i \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{q}_i \cdot \frac{\partial V}{\partial \boldsymbol{q}_i} e^{-\beta H(\{\boldsymbol{p}_i\},\{\boldsymbol{q}_i\})} \\ &= \frac{1}{h^{3N} Z(\beta)} \int \prod_{i=1}^{N} \mathrm{d}\boldsymbol{q}_i \mathrm{d}\boldsymbol{p}_i \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{q}_i \cdot \left(-\beta^{-1} \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{q}_i} e^{-\beta H(\{\boldsymbol{p}_i\},\{\boldsymbol{q}_i\})} \right)\end{aligned} \tag{66}$$

が得られる。ここで、q_i^α $(\alpha = x, y, z)$ に関する部分積分を行うと、

$$\begin{aligned}\int \mathrm{d}q_i^\alpha q_i^\alpha \frac{\partial}{\partial q_i^\alpha} e^{-\beta H(\{\boldsymbol{p}_i\},\{\boldsymbol{q}_i\})} &= \left[q_i^\alpha e^{-\beta H(\{\boldsymbol{p}_i\},\{\boldsymbol{q}_i\})} \right]_{q_i^\alpha = 0}^{L} - \int \mathrm{d}q_i^\alpha e^{-\beta H(\{\boldsymbol{p}_i\},\{\boldsymbol{q}_i\})} \\ &= -\int \mathrm{d}q_i^\alpha e^{-\beta H(\{\boldsymbol{p}_i\},\{\boldsymbol{q}_i\})}\end{aligned} \tag{67}$$

である。ただし、$V = L^3$ であること、q_i^α が体積 V の箱の表面にあたる時 $V_{\mathrm{wall}} \to \infty$ であることを用いた。故に、

$$\begin{aligned}\left\langle \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{q}_i \cdot \frac{\partial V}{\partial \boldsymbol{q}_i} \right\rangle &= \frac{1}{h^{3N} Z(\beta)} (-\beta^{-1}) \sum_{i=1}^{N} (-3) \int \prod_{i=1}^{N} \mathrm{d}\boldsymbol{q}_i \mathrm{d}\boldsymbol{p}_i \sum_{i=1}^{N} e^{-\beta H(\{\boldsymbol{p}_i\},\{\boldsymbol{q}_i\})} \\ &= 3N\beta^{-1}\end{aligned} \tag{68}$$

となり、ビリアル定理が示される。　□

(2) 粒子集団が壁面の微小面積 $\mathrm{d}S$ から受ける力 $\mathrm{d}\boldsymbol{f}$ は壁面の法線方向 $\boldsymbol{n}$ に平行で

$$\mathrm{d}\boldsymbol{f} = -P \mathrm{d}S \boldsymbol{n} \tag{69}$$

であるとする (P: 圧力)。このとき、

$$\left\langle \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{q}_i \cdot \frac{\partial V_{\mathrm{wall}}}{\partial \boldsymbol{q}_i} \right\rangle = 3PV \tag{70}$$

であることを示せ。

解答.— 箱の表面近傍を微小面積 $\mathrm{d}S$, 十分薄い厚さ ξ を持つ空間に分割し、それを j でラベルする。V_{wall} は表面近傍でのみ非ゼロとなるので、

$$\begin{aligned}
\left\langle \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{q}_i \cdot \frac{\partial V_{\mathrm{wall}}}{\partial \boldsymbol{q}_i} \right\rangle &= \sum_j \left\langle \sum_{i \in \mathrm{d}S_j} \boldsymbol{q}_i \cdot \frac{\partial V_{\mathrm{wall}}}{\partial \boldsymbol{q}_i} \right\rangle \\
&= \sum_j \boldsymbol{q}(\mathrm{d}S_j) \cdot \sum_{i \in \mathrm{d}S_j} \left\langle \frac{\partial V_{\mathrm{wall}}}{\partial \boldsymbol{q}_i} \right\rangle \\
&= \sum_j \boldsymbol{q}(\mathrm{d}S_j) \cdot \sum_{i \in \mathrm{d}S_j} (-\mathrm{d}\boldsymbol{f}_i) \\
&= -\sum_j \boldsymbol{q}(\mathrm{d}S_j) \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{f} \\
&= \sum_j \boldsymbol{q}(\mathrm{d}S_j) \cdot P \mathrm{d}S \boldsymbol{n}(\mathrm{d}S_j) \\
&= P \int \boldsymbol{q} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{S} \\
&= P \int (\nabla \cdot \boldsymbol{q}) \mathrm{d}V \qquad (\text{Gauss の定理}) \\
&= 3PV. \quad \square
\end{aligned} \tag{71}$$

(3) 粒子間の相互作用が粒子間距離に関して冪乗則に従い

$$V_{\mathrm{int}}(\{\boldsymbol{q}_i\}) = \sum_{i,j;i \neq j} \frac{U}{|\boldsymbol{q}_i - \boldsymbol{q}_j|^{\nu}}, \quad \nu > 3 \tag{72}$$

で与えられるとする。このとき、エネルギー期待値

$$\langle E \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^{N} \frac{\boldsymbol{p}_i^2}{2m} \right\rangle + \langle V_{\mathrm{int}}(\{\boldsymbol{q}_i\}) \rangle \tag{73}$$

を $PV, N\beta^{-1}, \nu$ を用いて表せ。

解答.— 相互作用項は同次性

$$V_{\mathrm{int}}(\{\lambda \boldsymbol{q}_i\}) = \lambda^{-\nu} V_{\mathrm{int}}(\{\boldsymbol{q}_i\}) \tag{74}$$

を持つので

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} V_{\mathrm{int}}(\{\lambda \boldsymbol{q}_i\}) \quad = \quad -\nu \lambda^{-\nu-1} V_{\mathrm{int}}(\{\boldsymbol{q}_i\}) \tag{75}$$

である。一方で、

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} V_{\mathrm{int}}(\{\lambda \boldsymbol{q}_i\}) = \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{q}_i \cdot \frac{\partial V_{\mathrm{int}}}{\partial \boldsymbol{q}_i} (\{\lambda \boldsymbol{q}_i\}) \tag{76}$$

でもあるので $\lambda = 1$ を代入して

$$\sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{q}_i \cdot \frac{\partial V_{\mathrm{int}}}{\partial \boldsymbol{q}_i} (\{\boldsymbol{q}_i\}) = -\nu V_{\mathrm{int}}(\{\boldsymbol{q}_i\}) \tag{77}$$

を得る。

(1),(2) の結果から、

$$
\begin{aligned}
\langle V_{\mathrm{int}}(\{\boldsymbol{q}_i\})\rangle &= -\nu^{-1}\left\langle \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{q}_i \cdot \frac{\partial V_{\mathrm{int}}}{\partial \boldsymbol{q}_i}(\{\boldsymbol{q}_i\}) \right\rangle \\
&= -\nu^{-1}\left(3N\beta^{-1} - \left\langle \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{q}_i \cdot \frac{\partial V_{\mathrm{wall}}}{\partial \boldsymbol{q}_i}(\{\boldsymbol{q}_i\}) \right\rangle\right) \\
&= -3\nu^{-1}(N\beta^{-1} - PV) \qquad (78)
\end{aligned}
$$

となる。故に、エネルギー期待値 $\langle E\rangle$ は

$$
\begin{aligned}
\langle E\rangle &= \frac{3}{2}N\beta^{-1} - 3\nu^{-1}(N\beta^{-1} - PV) \\
&= \left(\frac{3}{2} - 3\nu^{-1}\right)N\beta^{-1} + 3\nu^{-1}PV \qquad (79)
\end{aligned}
$$

で与えられる。 □