5/29

調和振動子

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m}\sum_{i=1}^{N}\vec{p}_i^{\,2} + \frac{k}{2}\sum_{i=1}^{N}\vec{x}_i^{\,2}$$

$$Z = C^{3N}\int d\vec{x}_i \int d\vec{p}_i \, e^{-\beta\mathcal{H}}$$

$$= C^{3N}(2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}N}\left(\frac{2\pi}{k}k_B T\right)^{\frac{3}{2}N}$$

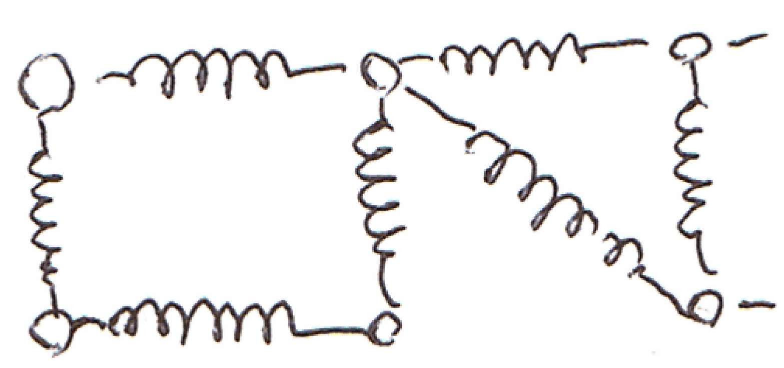
$$E = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z$$

$$= 3N\frac{1}{\beta} = 3Nk_B T$$

$$C = \frac{dE}{dT} = 3Nk_B$$ Dulong-petit の法則（エネルギー等分配則）

→ バネ定数や質量によらず，バネの数だけによる

連成振動子



$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m}\sum_{i=1}^{N}\vec{p}_i^{\,2} + \underbrace{\mathcal{H}_0 + \sum_{j=1}^{3N}C_j x_j + \sum_{j,k}A_{jk}x_j x_k}_{\text{ポテンシャルを二次まで展開したもの } U(x)}$$

$$\left(\begin{array}{l} \{x_j\} = (x_1^x, x_1^y, x_1^z, \cdots, x_N^x, x_N^y, x_N^z) \\ \vec{x}_i : \text{平衡点 } \vec{x}_i^0 \text{ からのずれ} \\ \left.\frac{\partial U(x)}{\partial x_j}\right|_{\{x\}=0} = C_j = 0 \end{array}\right)$$

$$= \frac{1}{2m}\sum_{i=1}^{N}\vec{p}_i^{\,2} + \mathcal{H}_0 + \sum_{j,k}A_{j,k}x_j x_k$$

$$Z = C^{3N}\int dp_i \int dx_i \, e^{-\beta\left(\sum_{i=1}^{N}\frac{p_i^2}{2m} + \mathcal{H}_0 + \sum_{j,k} A_{jk} x_j x_k\right)}$$

相互作用が粒子間に働いているので 3N重積分となっている

⇓

変数変換にて free な系（独立な変数で表せるような系）に分けられる

= 基準振動に分けられる.

$$\sum_{j,k} A_{jk} x_j x_k = \sum_{j,k} \frac{A_{jk}+A_{kj}}{2} x_j x_k + \cancel{\sum_{j,k} \frac{A_{jk}-A_{kj}}{2}} x_j x_k$$

$\frac{A_{jk}+A_{kj}}{2} \Rightarrow A_{jk}$ とおき直せば A_{jk} は対称行列となる.

$$\sum_{j,k} x_j A_{jk} x_k = {}^t x A x$$

$$= {}^t x U \underbrace{(U^{-1} A U)}_{D = \begin{pmatrix} \lambda_1 & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & \lambda_{3N} \end{pmatrix}} U^{-1} x \quad (U：直交行列\ ({}^tU = U^{-1}))$$

$$= {}^t \xi D \xi \quad (\xi = U^{-1} x)$$

$$= \sum_{i=1}^{3N} \lambda_i \xi_i^2 \quad (\xi_i：基準振動) \quad (\lambda_i > 0\ 平衡点が安定)$$

$\{x_j\} \to \{\xi_j\}$

$\{p_j\} \to \{p_{\xi_j}\}$

$$\sum_{i=1}^{3N} p_i^2 = {}^t p\, U^{-1} U p = {}^t p_\xi p_\xi = \sum_{i=1}^{3N} p_{\xi_i}^2$$

∴

$$Z = C^{3N}\int d\xi_i \int dp_{\xi_i}\, e^{-\beta\left[\sum_{i=1}^{3N}\frac{p_{\xi_i}^2}{2m} + \mathcal{H}_0 + \sum_{i=1}^{3N}\lambda_i \xi_i^2\right]}$$

$$= C^{3N} (2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}N} \left(\prod_{i=1}^{3N}\sqrt{\frac{\pi}{\lambda_i} k_B T}\right)$$

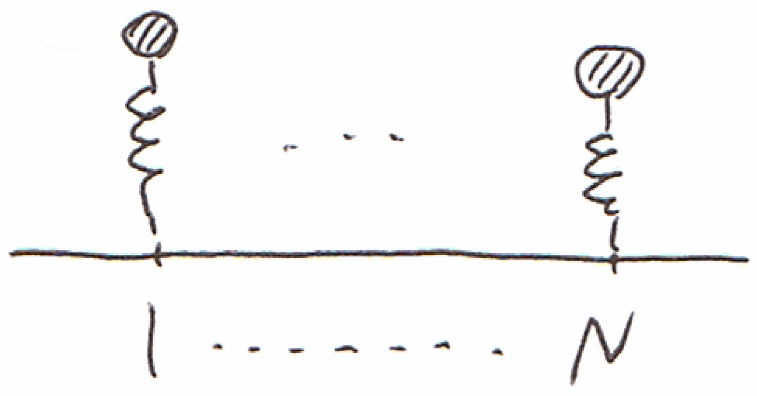
$$= C\,(k_B T)^{3N} \quad \left(C = C^{3N}(2\pi m)^{\frac{3}{2}N}\left(\prod_{i=1}^{3N}\sqrt{\frac{\pi}{\lambda_i}}\right)\right)$$

→ 固体の比熱は $3Nk_B$ となる

低温で実験値と合わない

→ 量子力学

量子振動子



$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} k_i x_i^2$$

$$= \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega_i^2 x_i^2 \quad \left(\omega = \sqrt{\frac{k_i}{m}}\right)$$

$$\mathcal{H}_1 = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega_1^2 x_1^2$$

固有値

$$E_n = \hbar\omega_1 \left(n + \frac{1}{2}\right)$$

量子統計力学

$$Z = \mathrm{Tr}\, e^{-\beta\mathcal{H}} = \mathrm{Tr}\, U^{-1} e^{-\beta\mathcal{H}} U$$

$$= \mathrm{Tr}\, \exp -\beta \begin{pmatrix} E_1 & & \\ & \ddots & \\ & & E_N \end{pmatrix}$$

$$= \sum_i e^{-\beta E_i}$$

ハミルトニアンを対角化する独立な状態についての和

$$Z = \prod_i Z_i$$

$$Z_i = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega_i (n + \frac{1}{2})} = \frac{e^{-\frac{\beta\hbar\omega_i}{2}}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_i}}$$

↑

i番目のばねに対する分配関数

$\omega_1 = \omega_2 = \cdots = \omega_N = \omega$ のとき

$$Z = \left[e^{-\beta\frac{\hbar\omega}{2}} \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \right]^N$$

$$E = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z$$

$$= N \left(\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega\, e^{-\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \right)$$

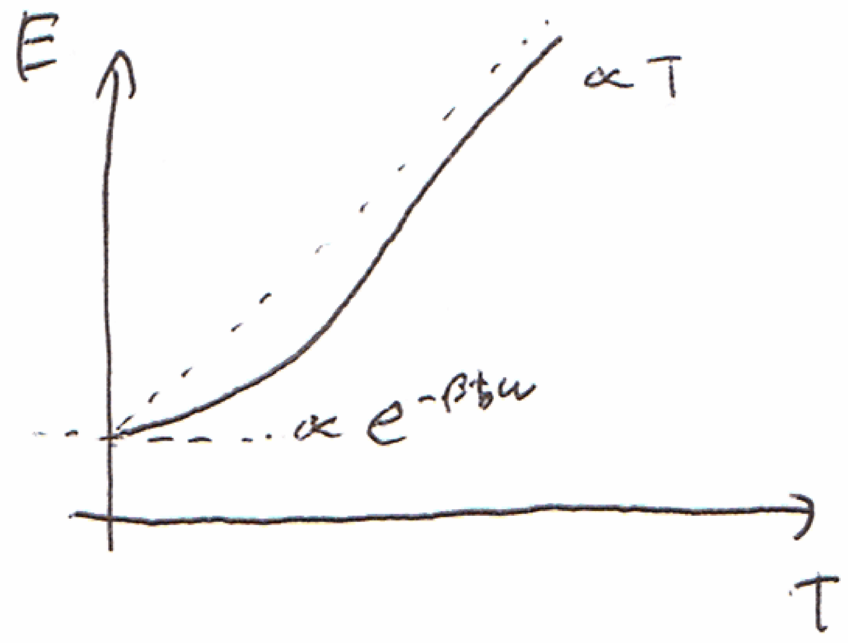
高温極限 $(\beta \to 0)$

$$E = N \left(\frac{\hbar\omega}{2} + k_B T \right)$$

→ Dulong-Petit と一致

低温極限 $(\beta \to \infty)$

$$E = N \left(\frac{\hbar\omega}{2} + \hbar\omega\, e^{-\beta\hbar\omega} \right)$$



$$C = \frac{dE}{dT} = -\frac{1}{k_B T^2}\frac{\partial}{\partial\beta}E$$

$$= -\frac{N\hbar\omega}{k_B T^2}\frac{\partial}{\partial\beta}\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega}-1}$$

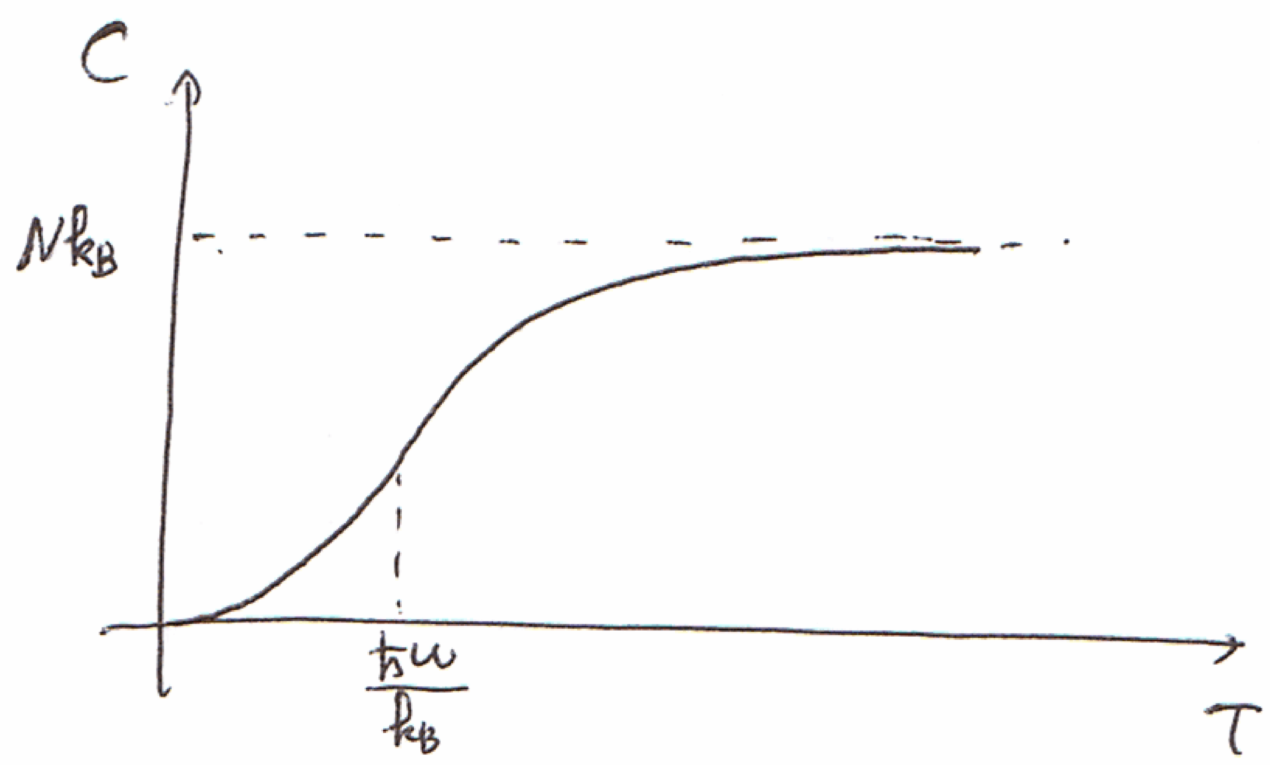
$$= Nk_B\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2\frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega}-1)^2}$$

高温極限

$$C = Nk_B$$ 古典と同じ

低温極限

$$C = Nk_B\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 e^{-\beta\hbar\omega}$$



cf) two-level system

Einstein 比熱

このモデルでは比熱の立ち上がりは指数関数的になるが，実験的には T^3 に比例する（固体の場合）

→ デバイ比熱（ω に分布を持たせる）