2005 年度統計力学 II 宿題 3 (4 月 25 日出題、5 月 9 日提出) 解答

担当 吉森 明

[問題 1.]　2 原子分子の振動を調和振動子と仮定すると、1 粒子のエネルギー固有値は、$\epsilon_n = (n+1/2)\hbar\omega$ となる。1 粒子の分配関数を求め、低温で展開して比熱を求めなさい。

[解答] 離散的なエネルギー準位を持つ量子状態の分配関数は、

$$Z = \sum_n \sigma_n e^{-\beta\epsilon_n} \tag{1}$$

ここで、σ_n は、n 番目のエネルギー固有値に対応した状態の縮退度、ϵ_n は、そのエネルギー固有値を表す。

問題の調和振動子の場合は、どの固有状態も縮退はないので、$\sigma_n = 1$ となり、$\epsilon_n = (n+1/2)\hbar\omega$ を (1) 式に代入すると、

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} \exp[-\beta(n+\frac{1}{2})\hbar\omega] \tag{2}$$

これは、無限等比級数なので計算できる (教科書 P60 参照) が、今は低温で展開するので、結果は書かない。

低温では、n の小さいところだけが効くので、

$$Z = \exp[-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega] + \exp[-\frac{3}{2}\beta\hbar\omega] + \ldots \tag{3}$$

エネルギーは、

$$\begin{aligned}
E &= -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z && (4)\\
&= -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\left\{\exp[-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega] + \exp[-\frac{3}{2}\beta\hbar\omega] + \cdots\right\} && (5)\\
&= -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\left\{\exp[-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega](1+\exp[-\beta\hbar\omega] + \cdots)\right\} && (6)\\
&= -\frac{\partial}{\partial\beta}\left\{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega + \ln(1+\exp[-\beta\hbar\omega] + \cdots)\right\} && (7)
\end{aligned}$$

小さい x に対して $\ln(1+x) \approx x$ を使って

$$= -\frac{\partial}{\partial \beta}\left\{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega + \exp[-\beta\hbar\omega] + \cdots\right\} \tag{8}$$

$$= \frac{1}{2}\hbar\omega + \hbar\omega\exp[-\beta\hbar\omega] + \cdots \tag{9}$$

となるので、比熱は、

$$C_v = \frac{\partial E}{\partial T} \tag{10}$$

(9) を代入して

$$= \frac{\partial}{\partial T}\left\{\frac{1}{2}\hbar\omega + \hbar\omega\exp[-\beta\hbar\omega] + \cdots\right\} \tag{11}$$

$$= \hbar\omega\frac{\partial}{\partial T}\exp[-\beta\hbar\omega] + \cdots \tag{12}$$

$$= \hbar\omega\frac{\hbar\omega}{k_{\mathrm{B}}T^2}\exp[-\beta\hbar\omega] + \cdots \tag{13}$$

[問題 2.] 教科書演習問題 p131[1] のハミルトニアンで、異核 2 原子分子の比熱を古典論で求めなさい。

[解答] 分子 1 個の回転を表す分配関数は、古典系の場合、

$$Z = \int \frac{d\mathbf{r}d\mathbf{p}}{h^3}\exp[-\beta H(\mathbf{r},\mathbf{p})] \tag{14}$$

ここで、2 個の核の位置を $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ とすると、$\mathbf{r}$ は、$\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ で定義される相対座標と、$\mathbf{p}$ はそれと共役な運動量を表す。

普通の xyz 座標 $(\mathbf{r},\mathbf{p})$ から一般化座標 $\{q_l, p_l; l = 1,2,3\}$ の変数変換を考える。

$$q_l = q_l(\mathbf{r},\mathbf{p}) \tag{15}$$

$$p_l = p_l(\mathbf{r},\mathbf{p}) \tag{16}$$

解析力学から $\{q_l, p_l\}$ が正準変数であれば、

$$d\mathbf{r}d\mathbf{p} = \prod_l^3 dq_l dp_l \tag{17}$$

だから、(14) 式は、

$$Z = \int \frac{\prod_l^3 dq_l dp_l}{h^3} \exp[-\beta H(\{q_l, p_l\})] \tag{18}$$

と書き換えられる。

今の場合、$\{q_l, p_l\} = \{\theta, \phi, p_\theta, p_\phi\}$ (r, p_r は、回転には寄与しないので、除いてある) だから、問題のハミルトニアンを代入すると、

$$Z = \int \frac{d\theta d\phi dp_\theta dp_\phi}{h^2} \exp[-\frac{\beta}{2I}\left(p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2\theta}\right)] \tag{19}$$

p_θ と p_ϕ は、ガウス関数なので、積分できて

$$= \int \frac{d\theta d\phi}{h^2}\sqrt{2\pi I k_{\mathrm{B}} T}\sqrt{2\pi I k_{\mathrm{B}} T}\sin\theta \tag{20}$$

被積分関数は、ϕ によらないので、

$$= \int \frac{2\pi d\theta}{h^2}\sqrt{2\pi I k_{\mathrm{B}} T}\sqrt{2\pi I k_{\mathrm{B}} T}\sin\theta \tag{21}$$

θ の積分範囲は 0 から π なので、

$$= \frac{2\pi}{h^2}\sqrt{2\pi I k_{\mathrm{B}} T}\sqrt{2\pi I k_{\mathrm{B}} T} \times 2 \tag{22}$$

$$= \frac{8\pi^2 I k_{\mathrm{B}} T}{h^2} \tag{23}$$

後の計算は、教科書 P217 と同じ。