2005 年度統計力学 II 宿題 4 (5 月 9 日出題、5 月 16 日提出) 解答

担当 吉森 明

[問題 1.] H_2 分子の $j_{\text{rot-nu}}(T)$ を r_o と r_e で表せ。オルソ分子とパラ分子の個数比と比熱を、(8.10) から (8.12) のように低温で展開して、２項目まで求めよ。

[解答] H_2 分子は、１つ１つの原子はフェルミ粒子だから、授業でやったように $j_{\text{rot-nu}}(T)$ は、教科書 (8.15) 式で表される。$s_A = 1/2$ なので、

$$j^{\text{FD}}_{\text{rot-nu}}(T) = r_e + 3r_o \tag{1}$$

オルソ分子とパラ分子の個数比は、(8.17) 式から

$$n^{\text{FD}}(T) = 3\frac{r_o}{r_e} \tag{2}$$

ただし、r_o と r_e は、教科書 P127 にあるように

$$r_e = \sum_{J=\text{偶数}} (2J+1)e^{-J(J+1)\Theta/T} \tag{3}$$

$$r_o = \sum_{J=\text{奇数}} (2J+1)e^{-J(J+1)\Theta/T} \tag{4}$$

それぞれ低温で展開すると、前回同様に

$$r_e = 1 + 5e^{-6\Theta/T} + \cdots \tag{5}$$

$$r_o = 3e^{-2\Theta/T} + 7e^{-12\Theta/T} + \cdots \tag{6}$$

となるので、

$$\begin{aligned} n^{\text{FD}}(T) &= 3\frac{3e^{-2\Theta/T} + 7e^{-12\Theta/T} + \cdots}{1 + 5e^{-6\Theta/T} + \cdots} && (7)\\ &= 3(3e^{-2\Theta/T} + 7e^{-12\Theta/T} + \cdots)(1 - 5e^{-6\Theta/T} + \cdots) && (8)\\ &= 3(3e^{-2\Theta/T} + 7e^{-12\Theta/T} - 15e^{-8\Theta/T} + \cdots) && (9)\\ &= 9e^{-2\Theta/T} - 45e^{-8\Theta/T} + \cdots && (10) \end{aligned}$$

比熱を求めるために、(1) 式に (5) と (6) を代入すると、

$$
\begin{aligned}
j_{\text{rot-nu}}^{\text{FD}}(T) &= r_e + 3r_o \qquad (11)\\
&= 1 + 5e^{-6\Theta/T} + \cdots + 3(3e^{-2\Theta/T} + 7e^{-12\Theta/T} + \cdots) \qquad (12)\\
&= 1 + 9e^{-2\Theta/T} + 5e^{-6\Theta/T} + \cdots \qquad (13)
\end{aligned}
$$

対数をテーラー展開すると、$\ln(1+x) = x - x^2/2 + \cdots$ だから、

$$
\begin{aligned}
\ln j_{\text{rot-nu}}^{\text{FD}}(T) &= (9e^{-2\Theta/T} + 5e^{-6\Theta/T}) - \frac{81e^{-4\Theta/T}}{2} + \cdots \qquad (14)\\
&= 9e^{-2\Theta/T} - \frac{81e^{-4\Theta/T}}{2} + \cdots \qquad (15)
\end{aligned}
$$

これを使うと、

$$
\begin{aligned}
E &= -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln j_{\text{rot-nu}}^{\text{FD}}(T) \qquad (16)\\
&= -\frac{\partial}{\partial\beta}\left(9e^{-2\Theta/T} - \frac{81e^{-4\Theta/T}}{2} + \cdots\right) \qquad (17)\\
&= -\frac{\partial}{\partial\beta}\left(9e^{-2\beta k_{\mathrm{B}}\Theta} - \frac{81e^{-4\beta k_{\mathrm{B}}\Theta}}{2} + \cdots\right) \qquad (18)\\
&= 9(2k_{\mathrm{B}}\Theta)e^{-2\beta k_{\mathrm{B}}\Theta} - \frac{81}{2}4k_{\mathrm{B}}\Theta e^{-4\beta k_{\mathrm{B}}\Theta} + \cdots \qquad (19)
\end{aligned}
$$

比熱は、

$$
\begin{aligned}
C_v &= \frac{\partial E}{\partial T} \qquad (20)\\
&= 18k_{\mathrm{B}}\Theta\frac{2\Theta}{T^2}e^{-2\Theta/T} - 162k_{\mathrm{B}}\Theta\frac{4\Theta}{T^2}e^{-4\Theta/T} + \cdots \qquad (21)
\end{aligned}
$$

[問題 2.] 教科書演習問題 p131[2] を解け。さらに低温で展開するとどうなるか。[3] はどうなるか？

[解答][2](1)D_2 分子は、1 つ 1 つの原子がボース粒子だから、$j_{\text{rot-nu}}(T)$ は、教科書 (8.14) 式で表される。$s_A = 1$ なので、

$$
j_{\text{rot-nu}}^{\text{BE}}(T) = 3r_o + 6r_e \qquad (22)
$$

(2) オルソ分子とパラ分子の存在比は、(8.16) 式から

$$n^{\mathrm{BE}}(T) = 2\frac{r_e}{r_o} \tag{23}$$

これを低温で展開する。(5) 式と (6) 式から

$$\begin{aligned}
n^{\mathrm{BE}}(T) &= 2\frac{1+5e^{-6\Theta/T}+\cdots}{3e^{-2\Theta/T}+7e^{-12\Theta/T}+\cdots} &(24)\\
&= 2\frac{1+5e^{-6\Theta/T}+\cdots}{3e^{-2\Theta/T}\{1+(7/3)e^{-10\Theta/T}+\cdots\}} &(25)\\
&= \frac{2}{3e^{-2\Theta/T}}(1+5e^{-6\Theta/T}+\cdots)(1+(7/3)e^{-10\Theta/T}+\cdots)^{-1} &(26)\\
&= \frac{2}{3}e^{2\Theta/T}(1+5e^{-6\Theta/T}+\cdots)(1-(7/3)e^{-10\Theta/T}+\cdots) &(27)\\
&= \frac{2}{3}e^{2\Theta/T}(1+5e^{-6\Theta/T}+\cdots) &(28)
\end{aligned}$$

で、教科書 P128 にあるように、$T \to 0$ で n^{BE} は発散する。

(3) 一般的な温度の議論は、教科書 P218 の解答を参考にしてもらって、ここでは、低温展開だけ説明する。(22) 式に (5) と (6) を代入すると、

$$\begin{aligned}
j^{\mathrm{BE}}_{\text{rot-nu}}(T) &= 3(3e^{-2\Theta/T}+7e^{-12\Theta/T}+\cdots)+6(1+5e^{-6\Theta/T}+\cdots) &(29)\\
&= 6+9e^{-2\Theta/T}+30e^{-6\Theta/T}+\cdots &(30)
\end{aligned}$$

対数をテーラー展開すると、

$$\begin{aligned}
\ln j^{\mathrm{BE}}_{\text{rot-nu}}(T) &= \ln(6+9e^{-2\Theta/T}+30e^{-6\Theta/T}+\cdots) &(31)\\
&= \ln 6+\ln(1+\frac{3}{2}e^{-2\Theta/T}+5e^{-6\Theta/T}+\cdots) &(32)\\
&= \ln 6+\frac{3}{2}e^{-2\Theta/T}+5e^{-6\Theta/T}-\frac{9}{8}e^{-4\Theta/T}+\cdots &(33)
\end{aligned}$$

これを使うと、

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln j_{\text{rot-nu}}^{\text{BE}}(T) \tag{34}$$

$$= -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\ln 6 + \frac{3}{2} e^{-2\beta k_{\mathrm{B}} \Theta} - \frac{9}{8} e^{-4\beta k_{\mathrm{B}} \Theta} + \cdots \right) \tag{35}$$

$$= \frac{3}{2}(2k_{\mathrm{B}}\Theta) e^{-2\beta k_{\mathrm{B}} \Theta} - \frac{9}{8}(4k_{\mathrm{B}}\Theta) e^{-4\beta k_{\mathrm{B}} \Theta} + \cdots \tag{36}$$

比熱は、

$$C_v = 3k_{\mathrm{B}}\Theta \frac{2\Theta}{T^2} e^{-2\Theta/T} - \frac{9}{2} k_{\mathrm{B}}\Theta \frac{4\Theta}{T^2} e^{-4\Theta/T} + \cdots \tag{37}$$

[3] 重水素は、ボース粒子だが、オルソ分子とパラ分子の存在比は、高温の極限値で変わらない。しかし、原子の入れ替えに対する対称性から、ボース粒子の場合は、フェルミ粒子と回転の分配関数が逆になる。したがって、P130 の (8.22) 式と同様に

$$C_{\text{rot-nu}}^{\text{BE}} = \frac{s_A C_o + (s_A + 1) C_e}{2s_A + 1} \tag{38}$$

ただし、C_o、　C_e は、(8.23) 式で与えられる。重水素は、$s_A = 1$ だから、

$$C_{\text{rot-nu}}^{\text{BE}} = \frac{C_o + 2C_e}{3} \tag{39}$$

　これを低温で展開する。まず、r_e と r_o の展開だが、これまでと違い、エネルギーを 2 項目まで展開するためには、3 項目まで取らないといけない。(ただし、実際は 3 項目は無視できることが後から分る。)

$$r_e = 1 + 5e^{-6\Theta/T} + 9e^{-20\Theta/T} + \cdots \tag{40}$$

$$r_o = 3e^{-2\Theta/T} + 7e^{-12\Theta/T} + 11e^{-30\Theta/T} + \cdots \tag{41}$$

対数を取って、テーラー展開すると、

$$\ln r_e = 5e^{-6\Theta/T} + 9e^{-20\Theta/T} - \frac{25}{2}e^{-12\Theta/T} + \cdots \tag{42}$$

$$\ln r_o = \ln 3e^{-2\Theta/T} + \ln\left(1 + \frac{7}{3}e^{-10\Theta/T} + \frac{11}{3}e^{-28\Theta/T} + \cdots\right) \tag{43}$$

$$= \ln 3 - 2\frac{\Theta}{T} + \frac{7}{3}e^{-10\Theta/T} + \frac{11}{3}e^{-28\Theta/T} - \frac{49}{18}e^{-20\Theta/T} + \cdots \tag{44}$$

後は今までと同様に

$$-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln r_e = 30k_{\mathrm{B}}\Theta e^{-6\beta k_{\mathrm{B}}\Theta} - 150k_{\mathrm{B}}\Theta e^{-12\beta k_{\mathrm{B}}\Theta} + \cdots \tag{45}$$

$$-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln r_o = 2k_{\mathrm{B}}\Theta + \frac{70}{3}k_{\mathrm{B}}\Theta e^{-10\Theta/T} - \frac{490}{9}k_{\mathrm{B}}\Theta e^{-20\Theta/T} + \cdots \tag{46}$$

比熱は、

$$C_e = 30Nk_{\mathrm{B}}\Theta\frac{6\Theta}{T^2}e^{-6\Theta/T} - 150Nk_{\mathrm{B}}\Theta\frac{12\Theta}{T^2}e^{-12\Theta/T} + \cdots \tag{47}$$

$$C_o = \frac{70}{3}Nk_{\mathrm{B}}\Theta\frac{10\Theta}{T^2}e^{-10\Theta/T} - \frac{490}{9}Nk_{\mathrm{B}}\Theta\frac{20\Theta}{T^2}e^{-20\Theta/T} + \cdots \tag{48}$$

(39) 式に代入すると、

$$C^{\mathrm{BE}}_{\text{rot-nu}} = \frac{700\Theta^2}{9T^2}Nk_{\mathrm{B}}\Theta e^{-10\Theta/T} + \frac{120\Theta^2}{T^2}Nk_{\mathrm{B}}\Theta e^{-6\Theta/T} + \cdots \tag{49}$$