2004年度統計力学II 宿題2 (4月19日出題、26日提出) 解答

吉森 明

[問題] 異核2原子分子で原子間の距離r_iが振動する場合の分配関数を求めよ。原子の核スピンはS_A、S_B、回転と振動は独立に扱える。ハミルトニアンは、

$$H = \sum_{i=1}^{N} \left\{ \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m} + \frac{1}{2I}\left(p_\theta^{i2} + \frac{p_\phi^{i2}}{\sin^2\theta} \right) + \frac{p_r^{i2}}{2\mu} + kr_i^2 \right\} \tag{1}$$

回転、振動ともに古典的、量子論的に解け。さらに比熱に対する振動の寄与を量子論的に求めなさい。

[解答] 1粒子の分配関数をZ_1とすると、全分配関数Zは、

$$Z = \frac{Z_1^N}{N!} \tag{2}$$

今、重心の並進運動、分子の回転運動、核のスピン、振動はそれぞれ独立なので、

$$Z_1 \quad = Z_G j_{\mathrm{rot}} Z_S Z_v \tag{3}$$

ここで、Z_Gは重心、j_{rot}は回転、Z_Sはスピン、Z_vは振動の分配関数を表す。

Z_Gは、4章でやった(教科書P56-57)。

$$Z_G = \frac{V(2\pi m k_{\mathrm{B}} T)^{3/2}}{h^3} \tag{4}$$

Z_Sは、スピンはハミルトニアンに含まれていないので、全部縮退している。

$$Z_S = (2S_A+1)(2S_B+1) \tag{5}$$

j_{rot}は、古典的には、

$$\begin{aligned} j_{\mathrm{rot}} &= \frac{1}{h^2}\int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-\infty}^{\infty} dp_\theta \int_{-\infty}^{\infty} dp_\phi \exp[-\beta \frac{1}{2I}\left(p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2\theta}\right)] && (6) \\ &= \frac{1}{h^2}\int_0^\pi d\theta 2\pi \sqrt{2\pi k_{\mathrm{B}} T I}\sqrt{2\pi k_{\mathrm{B}} T I \sin^2\theta} && (7) \end{aligned}$$

$z=\cos\theta$に変数変換して

$$\begin{aligned} j_{\mathrm{rot}} &= \frac{1}{h^2}\int_{-1}^{1} dz 2\pi \sqrt{2\pi k_{\mathrm{B}} T I}\sqrt{2\pi k_{\mathrm{B}} T I} && (8) \\ &= \frac{1}{h^2} 4\pi \times 2\pi k_{\mathrm{B}} T I && (9) \\ &= \frac{8\pi^2}{h^2} k_{\mathrm{B}} T I && (10) \end{aligned}$$

一方、量子論的には角運動量の演算子を考えると、

$$j_{\mathrm{rot}} = \sum_{J=0}^{\infty}(2J+1)\exp[-\beta J(J+1)\frac{\hbar^2}{2I}] \tag{11}$$

回転と同じ様に振動も考えると、古典的には、

$$\begin{aligned} Z_v &= \frac{1}{h}\int_{-\infty}^{\infty}dr\int_{-\infty}^{\infty}dp_r\exp[-\beta\left(\frac{p_r^{i2}}{2\mu}+kr_i^2\right)] && (12)\\ &= \frac{1}{h^2}\sqrt{\frac{\pi k_{\mathrm{B}}T}{k}}\sqrt{2\pi k_{\mathrm{B}}T\mu} && (13)\\ &= \frac{1}{h^2}\pi k_{\mathrm{B}}T\sqrt{\frac{2\mu}{k}} && (14)\end{aligned}$$

量子論的には振動部分のエネルギー固有値は、

$$E_n = \hbar\omega\left(\frac{1}{2}+n\right) \tag{15}$$

で表される。ここで、$\omega=\sqrt{k/2\mu}$。通常と定義が違うのは、問題の(1)式のハミルトニアンで、通常$kr_i^2/2$とするところをkr_i^2と書き間違えたため[1]。分配関数は、

$$\begin{aligned} Z_v &= \sum_{n=0}^{\infty}\exp[-\beta\hbar\omega\left(\frac{1}{2}+n\right)] && (16)\\ &= \exp[-\beta\frac{\hbar\omega}{2}]\sum_{n=0}^{\infty}r^n && (17)\end{aligned}$$

ここで、$r=e^{-\beta\hbar\omega}$とした。(17)式は等比級数なので、

$$\begin{aligned} Z_v &= \exp[-\beta\frac{\hbar\omega}{2}]\frac{1}{1-r} && (18)\\ &= \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}} && (19)\end{aligned}$$

次に比熱を求める。内部エネルギーの振動の寄与は、

$$\begin{aligned} E_v &= -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_v && (20)\\ &= -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}} && (21)\end{aligned}$$

[1]私の完全な誤りです。申し分けありません

$$= -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln e^{-\beta\hbar\omega/2} + \frac{\partial}{\partial\beta}\ln(1-e^{-\beta\hbar\omega}) \tag{22}$$

$$= \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega e^{-\beta\hbar\omega}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}} \tag{23}$$

$$= \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1} \tag{24}$$

比熱は、

$$C_v = \frac{\partial E_v}{\partial T} \tag{25}$$

$$= \frac{\partial}{\partial T}\frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1} \tag{26}$$

$$= \hbar\omega\frac{\hbar\omega}{k_{\mathrm{B}}T^2}\frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega}-1)^2} \tag{27}$$

N倍はしてもしなくても良い。計算は、教科書P59-60参照。