2004年度統計力学II 宿題3 (4月26日出題、5月10日提出) 解答
7月13日、16日訂正

担当 吉森 明、TA 森 史

[問題] 等核2原子分子のアニールド平均で、エネルギーの重心を除いた部分$E_{\mathrm{nu-rot}}$が

$$E_{\mathrm{nu-rot}} = N_{\mathrm{ort}} E_o + N_{\mathrm{para}} E_e \tag{1}$$

となることを示せ。ただし、原子はs_{A}のスピンを持ったフェルミ粒子とし、N_{ort}とN_{para}は、オルソ分子とパラ分子の数でそれぞれ、

$$N_{\mathrm{ort}} = N\frac{n^{\mathrm{FD}}}{n^{\mathrm{FD}}+1} = N\frac{(s_{\mathrm{A}}+1)r_o}{(s_{\mathrm{A}}+1)r_o + s_{\mathrm{A}} r_e} \tag{2}$$

$$N_{\mathrm{para}} = N\frac{1}{n^{\mathrm{FD}}+1} = N\frac{s_{\mathrm{A}} r_e}{(s_{\mathrm{A}}+1)r_o + s_{\mathrm{A}} r_e} \tag{3}$$

で与えられる[1]。ここで、Nは、全粒子数。また、

$$E_e = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln r_e, \qquad E_o = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln r_o \tag{4}$$

r_eとr_oは、教科書P127で与えられている。

加えて、比熱$C_{\mathrm{nu-rot}}$は、

$$C_o = \frac{\partial E_o}{\partial T}, \qquad C_e = \frac{\partial E_e}{\partial T} \tag{5}$$

とした時、$C_{\mathrm{nu-rot}} = N_{\mathrm{ort}} C_o + N_{\mathrm{para}} C_e$ と**書けない**事を示せ。さらに、H_2分子で低温の極限の$C_{\mathrm{nu-rot}}$を求めよ。

[解答] 重心の自由度を除いた分配関数は、フェルミ粒子の場合、教科書P127の(8.15)式から、

$$J^{FD}_{\mathrm{nu-rot}} = \{s_{\mathrm{A}}(2s_{\mathrm{A}}+1)r_e + (s_{\mathrm{A}}+1)(2s_{\mathrm{A}}+1)r_o\}^N \tag{6}$$

[1] 7月16日に訂正:1番右の式にNを入れた。

公式(4.17)式(教科書P55)から

$$E_{\mathrm{nu-rot}} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln J^{FD}_{\mathrm{nu-rot}} \tag{7}$$

$$= -\frac{\partial}{\partial\beta}N\ln\{s_{\mathrm{A}}(2s_{\mathrm{A}}+1)r_e+(s_{\mathrm{A}}+1)(2s_{\mathrm{A}}+1)r_o\} \tag{8}$$

$$= -N\frac{s_{\mathrm{A}}(2s_{\mathrm{A}}+1)\frac{\partial}{\partial\beta}r_e+(s_{\mathrm{A}}+1)(2s_{\mathrm{A}}+1)\frac{\partial}{\partial\beta}r_o}{s_{\mathrm{A}}(2s_{\mathrm{A}}+1)r_e+(s_{\mathrm{A}}+1)(2s_{\mathrm{A}}+1)r_o} \tag{9}$$

分母分子は$2s_{\mathrm{A}}+1$で約分できて、

$$E_{\mathrm{nu-rot}} = -N\frac{s_{\mathrm{A}}\frac{\partial}{\partial\beta}r_e+(s_{\mathrm{A}}+1)\frac{\partial}{\partial\beta}r_o}{s_{\mathrm{A}}r_e+(s_{\mathrm{A}}+1)r_o} \tag{10}$$

これから、(1)式は、容易に導ける。

比熱は、

$$C_{nu-rot} = \frac{\partial E_{\mathrm{nu-rot}}}{\partial T} \tag{11}$$

だから、

$$C_{\mathrm{nu-rot}} = \frac{\partial N_{\mathrm{ort}}}{\partial T}E_o + N_{\mathrm{ort}}\frac{\partial E_o}{\partial T} + \frac{\partial N_{\mathrm{para}}}{\partial T}E_e + N_{\mathrm{para}}\frac{\partial E_e}{\partial T} \tag{12}$$

$$= N_{\mathrm{ort}}C_o + N_{\mathrm{para}}C_e + \frac{\partial N_{\mathrm{ort}}}{\partial T}E_o + \frac{\partial N_{\mathrm{para}}}{\partial T}E_e \tag{13}$$

となり、3項目と4項目がつく。

最後に等核2原子分子 H_2 の比熱 $C_{\mathrm{nu-rot}}$を計算する。低温の極限では、

$$r_o \sim 3\exp[-2\Theta/T] \tag{14}$$

$$r_e \sim 1 \tag{15}$$

ここで、配ったプリントでは、$r_e \sim 1+5\exp[-6\Theta/T]$ としていたが、$\exp[-6\Theta/T]$ の項は低温で$\exp[-2\Theta/T]$ より小さく無視できるので、計算しなくても良い。

$s_{\mathrm{A}} = 1/2$ だから、[2, 3]

$$N_{\mathrm{ort}} = N\frac{3r_o}{3r_o + r_e} \sim 9N\exp[-2\Theta/T] \tag{16}$$

$$N_{\mathrm{para}} = N\frac{r_e}{3r_o + r_e} \sim N(1 - 9\exp[-2\Theta/T]) \tag{17}$$

$$\begin{aligned} E_o &\sim -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln(3\exp[-2\Theta/T]) && (18)\\ &\sim 2k_{\mathrm{B}}\Theta && (19)\\ E_e &\sim 0 && (20)\end{aligned}$$

$$\frac{\partial N_{\mathrm{ort}}}{\partial T} \sim 18N\Theta\exp[-2\Theta/T]\frac{1}{T^2} \tag{21}$$

$$\frac{\partial N_{\mathrm{para}}}{\partial T} \sim -18N\Theta\exp[-2\Theta/T]\frac{1}{T^2} \tag{22}$$

$$\frac{\partial E_o}{\partial T} \sim 0 + \cdots \tag{23}$$

$$\frac{\partial E_e}{\partial T} \sim 0 \tag{24}$$

(4)〜 (13) を (1) に代入。1 項目から 4 項目まで順に書くと

$$\begin{aligned} C_{\mathrm{nu-rot}} &= 36Nk_{\mathrm{B}}\Theta^2\exp[-2\Theta/T]\frac{1}{T^2} + \cdots \\ &+ 0 + \cdots && (25)\end{aligned}$$

よって、低温の極限の振舞いは

$$C_{\mathrm{nu-rot}} \sim 36Nk_{\mathrm{B}}\Theta^2\exp[-2\Theta/T]\frac{1}{T^2} \tag{26}$$

---

[2] 7 月 13 日訂正: (19) 式にΘを付けた。これにより、(25) 式、(26) 式も訂正した。

[3] 7 月 16 日訂正: (16) 式、(17) 式、(21) 式、(22) 式、(25) 式、(26) 式に N を付けた。