2006 年度統計力学 II 宿題 10 (6 月 21 日出題、6 月 28 日提出) 解答

担当 吉森 明

[問題 1.] 異核 2 原子分子の比熱が 2 つの自由度の和になる事を示し、回転による寄与が低温で (8.12) 式になるのを導け。

[28 日の授業で行った注意:] 「比熱が 2 つの自由度の和」というのは、全体の比熱 C_V とすると、

$$C_V = C_{VG} + C_{V\mathrm{rot}} \tag{1}$$

と書けるという意味を表す。ここで、C_{VG} と $C_{V\mathrm{rot}}$ は、重心と回転を寄与を表す。

[解答] N 粒子系の分配関数を Z_N とすると、教科書 P55(4.17) 式から

$$\boxed{E = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_N} \tag{2}$$

ここで、$\beta = 1/(k_\mathrm{B}T)$ とした。1 粒子の分配関数を Z_1 とすると、$Z_N = Z_1^N/N!$ だから、代入すると、

$$E = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\frac{Z^N}{N!} \tag{3}$$

授業で説明した記号を使うと、$Z_1 = Z_G J(T) Z_S$ だから

$$= -N\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\frac{Z_G J(T) Z_S}{N!} \tag{4}$$

対数の公式から、

$$= -N\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\frac{Z_G}{N!} - N\frac{\partial}{\partial\beta}\ln J(T) - N\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_S \tag{5}$$

3 項目は 0 になって、$\epsilon_G \equiv -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_G/N!, \epsilon_\mathrm{rot} \equiv -\frac{\partial}{\partial\beta}j(T)$ とすると、

$$= N\epsilon_G + N\epsilon_\mathrm{rot} \tag{6}$$

これは、エネルギーが 2 つの自由度の寄与の和で書ける事を表している。

一方、比熱は、P9 の (1.30) 式

$$\boxed{C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_T} \tag{7}$$

(6) 式を代入すると、

$$= N\frac{\partial \epsilon_G}{\partial T} + N\frac{\partial \epsilon_{\mathrm{rot}}}{\partial T} \tag{8}$$

$C_{VG} = N\partial\epsilon_G/\partial T, C_{V\mathrm{rot}} = N\partial\epsilon_{\mathrm{rot}}/\partial T$ とすれば、(1) 式が示せる。

(8.12) 式は、$\Theta = \hbar^2/(2Ik_{\mathrm{B}})$ とすると、

$$j(T) = \sum_{J=0}^{\infty}(2J+1)\exp[-J(J+1)\frac{\Theta}{T}] \tag{9}$$

ここで、$T << \Theta$ を考える。

$$\frac{\Theta}{T} >> 1 \text{ だから、} X \equiv \exp[-\frac{\Theta}{T}] \text{ は、小さい。つまり、} X << 1 \tag{10}$$

$$\exp[-J(J+1)\frac{\Theta}{T}] = X^{J(J+1)} \text{で、今、} X << 1 \text{ だから、} \tag{11}$$

$$X^{J(J+1)} \text{は、} \boxed{J \text{ が大きいほど小さい。}} \tag{12}$$

つまり、$T << \Theta$ の時は、J の大きい項は無視できる。

$J > 1$ を無視すると、

$$j(T) = 1 + 3\exp[-2\frac{\Theta}{T}] \tag{13}$$

(2) 式から、

$$\epsilon_{\mathrm{rot}} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln j(T) \tag{14}$$

$$= -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\left(1 + 3\exp[-2\frac{\Theta}{T}]\right) \tag{15}$$

$x << 1$ の時の公式 $\ln(1+x) = x + \cdots$ から、

$$= -\frac{\partial}{\partial \beta}\left(3\exp[-2\frac{\Theta}{T}] + \cdots\right) \tag{16}$$

$$= -\frac{\partial}{\partial \beta}\left(3\exp[-2\beta k_{\mathrm{B}}\Theta] + \cdots\right) \tag{17}$$

$$= 6k_{\mathrm{B}}\Theta\exp[-2\beta k_{\mathrm{B}}\Theta] + \cdots \tag{18}$$

(7) 式から、

$$C_{V\mathrm{rot}} = N\frac{\partial \epsilon_{\mathrm{rot}}}{\partial T} \tag{19}$$

$$= N\frac{\partial}{\partial T}\left(6k_{\mathrm{B}}\Theta\exp[-2\beta k_{\mathrm{B}}\Theta] + \cdots\right) \tag{20}$$

$$= N\frac{\partial}{\partial T}\left(6k_{\mathrm{B}}\Theta\exp[-2\frac{\Theta}{T}] + \cdots\right) \tag{21}$$

$$= 6k_{\mathrm{B}}\Theta\frac{2\Theta}{T^2}e^{-2\Theta/T} + \cdots \tag{22}$$

(8.12) 式が導ける。

[問題 2.] 教科書演習問題 p131[1]

[解答] 分子 1 個の回転を表す分配関数は、古典系の場合、

$$Z = \frac{1}{2}\int\frac{d\mathbf{r}d\mathbf{p}}{h^3}\exp[-\beta H(\mathbf{r},\mathbf{p})] \tag{23}$$

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。また、積分の前についている 1/2 は、2 個の原子核が同種のため区別できないところから来る。

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。

$$q_l = q_l(\mathbf{r},\mathbf{p}) \tag{24}$$

$$p_l = p_l(\mathbf{r},\mathbf{p}) \tag{25}$$

解析力学から $\{q_l, p_l\}$ が正準変数であれば、

$$d\mathbf{r}d\mathbf{p} = \prod_l^3 dq_l dp_l \tag{26}$$

だから、(23) 式は、

$$Z = \frac{1}{2}\int \frac{\prod_l^3 dq_l dp_l}{h^3} \exp[-\beta H(\{q_l, p_l\})] \tag{27}$$

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、

$$Z = \frac{1}{2}\int \frac{d\theta d\phi dp_\theta dp_\phi}{h^2} \exp[-\frac{\beta}{2I}\left(p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2\theta}\right)] \tag{28}$$

p_θ と p_ϕ は、ガウス関数なので、積分できて

$$= \frac{1}{2}\int \frac{d\theta d\phi}{h^2}\sqrt{2\pi I k_\mathrm{B} T}\sqrt{2\pi I k_\mathrm{B} T}\sin\theta \tag{29}$$

被積分関数は、ϕ によらないので、

$$= \frac{1}{2}\int \frac{2\pi d\theta}{h^2}\sqrt{2\pi I k_\mathrm{B} T}\sqrt{2\pi I k_\mathrm{B} T}\sin\theta \tag{30}$$

θ の積分範囲は 0 から π なので、

$$= \frac{2\pi}{2h^2}\sqrt{2\pi I k_\mathrm{B} T}\sqrt{2\pi I k_\mathrm{B} T} \times 2 \tag{31}$$

$$= \frac{4\pi^2 I k_\mathrm{B} T}{h^2} \tag{32}$$

後の計算は、教科書 P217 と同じ。