2006 年度統計力学 II 宿題 11 (6 月 28 日出題、7 月 5 日提出) 解答

担当 吉森 明

[問題 1.] 原子がボース粒子の等核 2 原子分子の比熱に対する回転の寄与を (8.12) 式のように低温で展開しなさい。

[解答] 原子がボース粒子の場合、分配関数は教科書 P127(8.14) 式

$$j_{\text{rot-nu}}^{\text{BE}}(T) = s_A(2s_A+1)r_o + (s_A+1)(2s_A+1)r_e \tag{1}$$

で与えられる。ただし、r_o と r_e は、教科書 P127 にあるように

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

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

それぞれ低温で展開すると、宿題 10 と同様に

$$r_e = 1 + 5e^{-6\Theta/T} + \cdots \tag{4}$$

$$r_o = 3e^{-2\Theta/T} + 7e^{-12\Theta/T} + \cdots \tag{5}$$

(1) 式に (4) 式と (5) 式を代入

$$\begin{aligned} j_{\text{rot-nu}}^{\text{BE}}(T) &= s_A(2s_A+1)(3e^{-2\Theta/T} + 7e^{-12\Theta/T} + \cdots) \\ &\quad + (s_A+1)(2s_A+1)(1 + 5e^{-6\Theta/T} + \cdots) \qquad (6) \\ &= (s_A+1)(2s_A+1) + s_A(2s_A+1)3e^{-2\Theta/T} + \cdots \qquad (7) \end{aligned}$$

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

$$\ln j_{\text{rot-nu}}^{\text{BE}}(T) = \ln\{(s_A+1)(2s_A+1) + s_A(2s_A+1)3e^{-2\Theta/T} + \cdots\} \tag{8}$$

$$= \ln\left[(s_A+1)(2s_A+1)\left\{1 + \frac{3s_A(2s_A+1)}{(s_A+1)(2s_A+1)}e^{-2\Theta/T} + \cdots\right\}\right] \tag{9}$$

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

$$= \ln(s_A+1)(2s_A+1) + \frac{3s_A(2s_A+1)}{(s_A+1)(2s_A+1)}e^{-2\Theta/T} + \cdots \tag{11}$$

これを使うと、

$$E = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln j_{\text{rot-nu}}^{\text{BE}}(T) \tag{12}$$

$$= -\frac{\partial}{\partial\beta}\left(\ln(s_A+1)(2s_A+1) + \frac{3s_A(2s_A+1)}{(s_A+1)(2s_A+1)}e^{-2\Theta/T} + \cdots\right) \tag{13}$$

$$= -\frac{\partial}{\partial\beta}\left(\frac{3s_A(2s_A+1)}{(s_A+1)(2s_A+1)}e^{-2\beta k_{\mathrm{B}}\Theta} + \cdots\right) \tag{14}$$

$$= \frac{3s_A(2s_A+1)}{(s_A+1)(2s_A+1)}(2k_{\mathrm{B}}\Theta)e^{-2\beta k_{\mathrm{B}}\Theta} + \cdots \tag{15}$$

比熱は、

$$C_v = \frac{\partial E}{\partial T} \tag{16}$$

$$= \frac{6s_A(2s_A+1)}{(s_A+1)(2s_A+1)}k_{\mathrm{B}}\Theta\frac{2\Theta}{T^2}e^{-2\Theta/T} + \cdots \tag{17}$$

[問題 2.] H_2 のオルソ分子、パラ分子とは何か。その存在比を 1. と同様に低温で展開しなさい。

[解答] オルソ分子とは、水素分子を作る 2 つの陽子のスピンが対称状態にある分子を言う。パラ分子は、反対称状態。この 2 つは実験的に区別できる。また、2 つを分離することも出来るらしい。

存在比は分配関数から計算できる。

$\boxed{\text{分配関数は、熱力学量だけでなく、確率も計算できる。}}$

一般に 2 つの異なった状態 AB があって、分配関数がその和で書ける時、

$$Z = Z_A + Z_B \tag{18}$$

この時、系が A の状態になる確率 P_A は、

$$\boxed{P_A = \frac{Z_A}{Z}} \tag{19}$$

今の場合も、分配関数はオルソの状態とパラの状態の和で書ける。水素原子を作る陽子は、フェルミ粒子で $s_A = 1/2$ だから、教科書 P127(8.15) から

$$j^{\mathrm{FD}}_{\text{rot-nu}}(T) = \underbrace{r_e}_{\text{パラ}} + \underbrace{3r_o}_{\text{オルソ}} \tag{20}$$

(19) 式から 1 つの分子がオルソになる確率 $P_{\text{オ}}$ は、

$$P_{\text{オ}} = \frac{3r_o}{j^{\mathrm{FD}}_{\text{rot-nu}}(T)} \tag{21}$$

パラになる確率 $P_{\text{パ}}$ は、

$$P_{\text{パ}} = \frac{r_e}{j^{\mathrm{FD}}_{\text{rot-nu}}(T)} \tag{22}$$

粒子 N 個あって独立とすると、オルソ分子の数は $NP_{\text{オ}}$、パラ分子の数は $NP_{\text{パ}}$ だから、2 つの数の比 $n^{\mathrm{FD}}(T)$ は、

$$n^{\mathrm{FD}}(T) = \frac{P_{\text{オ}}}{P_{\text{パ}}} = 3\frac{r_o}{r_e} \tag{23}$$

低温で展開は、1. と同様に (4) 式と (5) 式を代入して、

$$
\begin{align}
n^{\mathrm{FD}}(T) &= 3\frac{3e^{-2\Theta/T} + 7e^{-12\Theta/T} + \cdots}{1 + 5e^{-6\Theta/T} + \cdots} \tag{24} \\
&= 3(3e^{-2\Theta/T} + 7e^{-12\Theta/T} + \cdots)(1 - 5e^{-6\Theta/T} + \cdots) \tag{25} \\
&= 3(3e^{-2\Theta/T} + 7e^{-12\Theta/T} - 15e^{-8\Theta/T} + \cdots) \tag{26} \\
&= 9e^{-2\Theta/T} - 45e^{-8\Theta/T} + \cdots \tag{27}
\end{align}
$$