2007 年度統計力学 II 宿題 10 (6 月 13 日出題、6 月 20 日提出) 解答

担当 吉森 明

[問題 1.] 異核 2 原子分子 1 個の分配関数が $Z_1 = Z_G j_{rot}(T) Z_S$ と書ける時、1 分子あたりの比熱が $C_V = C_{V,G} + C_{V,rot} + C_{V,S}$ となることを示し、(8.12) 式を導きなさい。ただし、G, rot, S は重心、回転、スピンを表す。また、$x << 1$ で $\ln(1+x) \simeq x$ を使え。

[解答](実際の解答にはここまで計算を丁寧に書かなくて良い。)

教科書 P55(4.17) 式から

$$\boxed{E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1} \tag{1}$$

ここで、$\beta = 1/(k_{\rm B}T)$ とした。$Z_1 = Z_G j_{rot}(T) Z_S$ だから

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(Z_G j_{rot}(T) Z_S) \tag{2}$$

対数の公式から、

$$= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_G - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln j_{rot}(T) - N\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_S \tag{3}$$

$\epsilon_G \equiv -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_G$、$\epsilon_{\rm rot} \equiv -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln j_{rot}(T)$、$\epsilon_S \equiv -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_S$ とすると、

$$= \epsilon_G + \epsilon_{\rm rot} + \epsilon_S \tag{4}$$

これは、エネルギーが 3 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

$$\boxed{C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V} \tag{5}$$

(4) 式を代入すると、

$$= \frac{\partial \epsilon_G}{\partial T} + \frac{\partial \epsilon_{\rm rot}}{\partial T} + \frac{\partial \epsilon_S}{\partial T} \tag{6}$$

$C_{VG}=\partial\epsilon_G/\partial T$、$C_{V\mathrm{rot}}=\partial\epsilon_{\mathrm{rot}}/\partial T$、$C_{VS}=\partial\epsilon_S/\partial T$ とすれば、答えが示せる。

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

$$j_{rot}(T)=\sum_{J=0}^{\infty}(2J+1)\exp[-J(J+1)\frac{\Theta}{T}] \tag{7}$$

ここで、$T<<\Theta$ を考えると、J の大きい項は無視できる (問題 2 参照)。

$J>1$ を無視すると、

$$j_{rot}(T)=1+3\exp[-2\frac{\Theta}{T}] \tag{8}$$

(1) 式から、

$$\epsilon_{\mathrm{rot}}=-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln j(T) \tag{9}$$

$$=-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\left(1+3\exp[-2\frac{\Theta}{T}]\right) \tag{10}$$

$x<<1$ の時の公式 $\ln(1+x)=x+\cdots$ から、

$$=-\frac{\partial}{\partial\beta}\left(3\exp[-2\frac{\Theta}{T}]+\cdots\right) \tag{11}$$

$$=-\frac{\partial}{\partial\beta}\left(3\exp[-2\beta k_{\mathrm{B}}\Theta]+\cdots\right) \tag{12}$$

$$=6k_{\mathrm{B}}\Theta\exp[-2\beta k_{\mathrm{B}}\Theta]+\cdots \tag{13}$$

(5) 式から、

$$C_{V\mathrm{rot}}=N\frac{\partial\epsilon_{\mathrm{rot}}}{\partial T} \tag{14}$$

$$=N\frac{\partial}{\partial T}\left(6k_{\mathrm{B}}\Theta\exp[-2\beta k_{\mathrm{B}}\Theta]+\cdots\right) \tag{15}$$

$$=N\frac{\partial}{\partial T}\left(6k_{\mathrm{B}}\Theta\exp[-2\frac{\Theta}{T}]+\cdots\right) \tag{16}$$

$$=6Nk_{\mathrm{B}}\Theta\frac{2\Theta}{T^2}e^{-2\Theta/T}+\cdots \tag{17}$$

(8.12) 式が導ける。

[問題 2.] 温度が低い時、(8.5) 式で大きい J の項は無視できることを示せ。

[解答] (7) 式で $T << \Theta$ を考える。

$$\frac{\Theta}{T} >> 1 \text{ だから、} X \equiv \exp[-\frac{\Theta}{T}] \text{ は、小さい。つまり、} X << 1 \tag{18}$$

$$\exp[-J(J+1)\frac{\Theta}{T}] = X^{J(J+1)} \text{で、今、} X << 1 \text{ だから、} \tag{19}$$

$$X^{J(J+1)} \text{は、} \boxed{J \text{ が大きいほど小さい。}} \tag{20}$$

つまり、$T << \Theta$ の時は、J の大きい項は無視できる。