2007 年度統計力学 II 宿題 11 (6 月 20 日出題、6 月 27 日提出) 解答

担当 吉森 明

[問題 1.] 原子がボース粒子の時、$j_{\text{rot-nu}} = z_S r_e + z_A r_o$ となることを示し、教科書 P.125 (8.10)〜(8.12) と同様に低温での比熱とオルソ分子とパラ分子の比を求めよ。ただし、z_S, z_A, r_o, r_e は授業と同じで、核スピンを s_A とする。

[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。)

波動関数の対称性 (「授業ノート 1」P4、教科書 P110 から P111) から、粒子の入れ替えに対して、全波動関数の符号は変わらない。ここで、全波動関数は、位置に対してだけでなくスピンも考えるので、次の 2 つの可能性がある。

1. 位置の波動関数は対称 (粒子の入れ替えに対して符号を変えない) で、かつスピンについても対称。
2. 位置の波動関数は反対称 (粒子の入れ替えに対して符号を変える) で、かつスピンについても反対称。

分配関数は、**全ての可能性について足し合わせる**ので、それぞれの可能性に対応する分配関数を j_1、j_2 とすると、

$$j_{\text{rot-nu}} = j_1 + j_2 \tag{1}$$

となる。

位置のエネルギー固有値について、対称のものだけ足し合わせた分配関数を r_e、反対称だけ足し合わせた分配関数を r_o とする。スピンについても同様に z_S と z_A を定義すると、j_1、j_2 それぞれでは位置とスピンは独立なので積で書ける。つまり、

$$j_1 = z_S r_e \tag{2}$$

$$j_2 = z_A r_o \tag{3}$$

これらから $j_{\text{rot-nu}} = z_S r_e + z_A r_o$ が導ける。

比熱は、低温なので教科書 P127 の r_e と r_o のうち、宿題 10 と同様に $J>1$ を無視すると、

$$r_e = 1+\cdots \tag{4}$$

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

$j_{\text{rot-nu}} = z_S r_e + z_A r_o$ に (4) 式と (5) 式を代入

$$j_{\text{rot-nu}}(T) = z_S + z_A 3e^{-2\Theta/T}+\cdots \tag{6}$$

授業で説明したように (教科書 P126)$z_S=(s_A+1)(2s_A+1)$、$z_A=s_A(2s_A+1)$ だから

$$= (s_A+1)(2s_A+1)+3s_A(2s_A+1)e^{-2\Theta/T}+\cdots \tag{7}$$

対数をテーラー展開すると、$\ln(1+x)=x+\cdots$ だから、

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

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

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

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

これを使うと、

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

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

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

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

比熱は、

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

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

　オルソ分子とパラ分子の比 $n(T)$ は、

$$n(T) = \frac{j_1}{j_2} = \frac{z_S r_e}{z_A r_o} = \frac{(s_A+1)}{3s_A e^{-2\Theta/T}} + \cdots \tag{18}$$

$$= \frac{(s_A+1)}{3s_A} e^{2\Theta/T} + \cdots \tag{19}$$

[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、

$$Z = \frac{1}{2} \int \frac{d\mathbf{r} d\mathbf{p}}{h^3} \exp[-\beta H(\mathbf{r}, \mathbf{p})] \tag{20}$$

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。

$$q_l = q_l(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \tag{21}$$

$$p_l = p_l(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \tag{22}$$

解析力学から $\{q_l, p_l\}$ が正準変数であれば、

$$d\mathbf{r} d\mathbf{p} = \prod_l^3 dq_l dp_l \tag{23}$$

だから、(20) 式は、

$$Z = \frac{1}{2} \int \frac{\prod_l^3 dq_l dp_l}{h^3} \exp[-\beta H(\{q_l, p_l\})] \tag{24}$$

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、

$$Z = \frac{1}{2} \int \frac{d\theta d\phi dp_\theta dp_\phi}{h^2} \exp[-\frac{\beta}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2\theta} \right)] \tag{25}$$

p_θ と p_ϕ は、ガウス関数なので、積分できて

$$= \frac{1}{2} \int \frac{d\theta d\phi}{h^2} \sqrt{2\pi I k_\mathrm{B} T} \sqrt{2\pi I k_\mathrm{B} T} \sin\theta \tag{26}$$

被積分関数は、ϕ によらないので、

$$= \frac{1}{2} \int \frac{2\pi d\theta}{h^2} \sqrt{2\pi I k_\mathrm{B} T} \sqrt{2\pi I k_\mathrm{B} T} \sin\theta \tag{27}$$

θ の積分範囲は 0 から π なので、

$$= \frac{2\pi}{2h^2} \sqrt{2\pi I k_\mathrm{B} T} \sqrt{2\pi I k_\mathrm{B} T} \times 2 \tag{28}$$

$$= \frac{4\pi^2 I k_\mathrm{B} T}{h^2} \tag{29}$$

後の計算は、教科書 P217 と同じ。