2008 年度統計力学 II 宿題 11 (7 月 2 日出題、7 月 9 日提出) 解答

担当 吉森 明

[問題 1.]Ⓐ–Ⓑ–Ⓐの形の直線状 3 原子分子 (両端が同種の原子核でボース粒子) の分配関数を計算し、(8.10) (8.12) と同様に低温の比熱とⒶ原子核のスピンが対称な場合と反対称な場合の比を低温で求めよ。慣性モーメントは I、ⒶⒷ 2 つの核のスピンを $S_A, S_B$ 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。)

3 原子分子であっても、両端の原子が同じ種類の核であれば、授業で説明した等核 2 原子分子と同じように扱う必要がある。ただし、真ん中の原子核のスピンは全く独立に扱える。したがって、両端の原子の分配関数を等核 2 原子分子のように計算し、最後の真ん中の原子の分配関数を書ければ良い。

まず、両端の原子の分配関数の回転の寄与 $j_{\text{rot-nu}}$ を計算する。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。

次に、真ん中の原子核の分配関数 $z_B$ を計算する。真ん中の原子は回転しないから、スピンの寄与だけ考えれば良く

$$z_B = 2S_B + 1 \tag{4}$$

全分配関数 $j^{\mathrm{BE}}_{\text{rot-nu}}(T)$ は、この積で書けるから、$j^{\mathrm{BE}}_{\text{rot-nu}}(T) = z_S r_e z_B + z_A r_o z_B$ が答えとなる。

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、

$$r_e = 1 + \cdots \tag{5}$$

$$r_o = 3e^{-2\Theta/T} + \cdots \tag{6}$$

$j^{\mathrm{BE}}_{\text{rot-nu}}(T) = z_S r_e z_B + z_A r_o z_B$ に (5) 式と (6) 式を代入

$$j_{\text{rot-nu}}(T) = z_S z_B + z_A 3e^{-2\Theta/T} z_B + \cdots \tag{7}$$

授業で説明したように (教科書 P126)$z_S = (S_A + 1)(2S_A + 1)$、$z_A = S_A(2S_A + 1)$ で、さらに (4) 式から

$$= (S_A + 1)(2S_A + 1)(2S_B + 1) + 3S_A(2S_A + 1)(2S_B + 1)e^{-2\Theta/T} + \cdots \tag{8}$$

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

$$\begin{aligned}
&\ln j^{\mathrm{BE}}_{\text{rot-nu}}(T) \\
&= \ln\{(S_A + 1)(2S_A + 1)(2S_B + 1) \\
&+ S_A(2S_A + 1)(2S_B + 1)3e^{-2\Theta/T} + \cdots\} && (9) \\
&= \ln\left[(S_A + 1)(2S_A + 1)(2S_B + 1)\left\{1 + \frac{3S_A}{(S_A + 1)}e^{-2\Theta/T} + \cdots\right\}\right] && (10) \\
&= \ln(S_A + 1)(2S_A + 1)(2S_B + 1) + \ln\left\{1 + \frac{3S_A}{(S_A + 1)}e^{-2\Theta/T} + \cdots\right\} && (11) \\
&= \ln(S_A + 1)(2S_A + 1)(2S_B + 1) + \frac{3S_A}{(S_A + 1)}e^{-2\Theta/T} + \cdots && (12)
\end{aligned}$$

これを使うと、

$$E = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln j^{\mathrm{BE}}_{\text{rot-nu}}(T) \tag{13}$$
$$= -\frac{\partial}{\partial\beta}\left(\ln(S_A+1)(2S_A+1)(2S_B+1) + \frac{3S_A}{(S_A+1)}e^{-2\Theta/T} + \cdots\right) \tag{14}$$
$$= -\frac{\partial}{\partial\beta}\left(\frac{3S_A}{(S_A+1)}e^{-2\beta k_{\mathrm{B}}\Theta} + \cdots\right) \tag{15}$$
$$= \frac{3S_A}{(S_A+1)}(2k_{\mathrm{B}}\Theta)e^{-2\beta k_{\mathrm{B}}\Theta} + \cdots \tag{16}$$

比熱は、

$$C_v = \frac{\partial E}{\partial T} \tag{17}$$
$$= \frac{6S_A}{(S_A+1)}k_{\mathrm{B}}\Theta\frac{2\Theta}{T^2}e^{-2\Theta/T} + \cdots \tag{18}$$

オルソ分子とパラ分子の比 $n(T)$ は、

$$n(T) = \frac{j_1}{j_2} = \frac{z_S r_e}{z_A r_o} = \frac{(S_A+1)}{3S_A e^{-2\Theta/T}} + \cdots \tag{19}$$
$$= \frac{(S_A+1)}{3S_A}e^{2\Theta/T} + \cdots \tag{20}$$

[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、

$$Z_T = \frac{1}{2}\int\frac{d\mathbf{r}d\mathbf{p}}{h^3}\exp[-\beta H(\mathbf{r},\mathbf{p})] \tag{21}$$

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。

$$q_l = q_l(\mathbf{r},\mathbf{p}) \tag{22}$$
$$p_l = p_l(\mathbf{r},\mathbf{p}) \tag{23}$$

解析力学から $\{q_l, p_l\}$ が正準変数であれば、

$$d\mathbf{r}d\mathbf{p} = \prod_l^3 dq_l dp_l \tag{24}$$

だから、(21) 式は、

$$Z_T = \frac{1}{2}\int \frac{\prod_l^3 dq_l dp_l}{h^3} \exp[-\beta H(\{q_l, p_l\})] \tag{25}$$

と書き換えられる。

今の場合、$\{q_l, p_l\} = \{r, \theta, \phi, p_r, p_\theta, p_\phi\}$ だが、$r, p_r$ は回転には寄与しないので、除くと、$r, p_r$ を除いた回転だけの分配関数 $Z$ を考える。問題のハミルトニアンを代入すると、

$$Z = \frac{1}{2}\int \frac{d\theta d\phi dp_\theta dp_\phi}{h^2} \exp[-\frac{\beta}{2I}\left(p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2\theta}\right)] \tag{26}$$

$p_\theta$ と $p_\phi$ は、ガウス関数なので、積分できて

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

被積分関数は、$\phi$ によらないので、

$$= \frac{1}{2}\int \frac{2\pi d\theta}{h^2}\sqrt{2\pi I k_\mathrm{B} T}\sqrt{2\pi I k_\mathrm{B} T}\sin\theta \tag{28}$$

$\theta$ の積分範囲は 0 から $\pi$ なので、

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

$$= \frac{4\pi^2 I k_\mathrm{B} T}{h^2} \tag{30}$$

後の計算は、教科書 P217 と同じ。