7 月 9 日に訂正しました。申し訳ありません。
7 月 9 日 16:38 に訂正しました。何度も申し訳ありません。

20010 年度統計力学 II 宿題 11 (7 月 1 日出題、7 月 8 日提出) 解答

担当 吉森 明

[問題 1.]

① 異核 2 原子分子の 1 分子あたりの比熱の回転による寄与 $C_{V,rot}$ を低温の極限で求めよ。$x \ll 1$ のとき $\ln(1+x) \simeq x$ を使え。

② フェルミ粒子からなる同核 2 原子分子の分配関数を r_e,r_o,Z_S,Z_A で表せ。理由も書け。スピンと回転の比熱に対する寄与を①と同様に低温で求めよ。

[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。)
① 回転の分配関数は、授業で説明した通り、$\Theta = \hbar^2/(2Ik_{\mathrm{B}})$ とすると、

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

ここで、$T << \Theta$ を考えると、l の大きい項は無視できる (問題 2 参照)。
$l > 1$ を無視すると、

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

前回の宿題の (1) 式から、

$$\begin{aligned}\epsilon_{\mathrm{rot}} &= -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln j(T) &(3)\\ &= -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\left(1+3\exp[-2\frac{\Theta}{T}]\right) &(4)\end{aligned}$$

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

$$= -\frac{\partial}{\partial\beta}\left(3\exp[-2\frac{\Theta}{T}] + \cdots\right) \tag{5}$$

$$= -\frac{\partial}{\partial\beta}\left(3\exp[-2\beta k_{\mathrm{B}}\Theta] + \cdots\right) \tag{6}$$

$$= 6k_{\mathrm{B}}\Theta\exp[-2\beta k_{\mathrm{B}}\Theta] + \cdots \tag{7}$$

前回の宿題 (5) 式から、*1

$$C_{V\mathrm{rot}} = \frac{\partial\epsilon_{\mathrm{rot}}}{\partial T} \tag{8}$$

$$= \frac{\partial}{\partial T}\left(6k_{\mathrm{B}}\Theta\exp[-2\beta k_{\mathrm{B}}\Theta] + \cdots\right) \tag{9}$$

$$= \frac{\partial}{\partial T}\left(6k_{\mathrm{B}}\Theta\exp[-2\frac{\Theta}{T}] + \cdots\right) \tag{10}$$

$$= 6k_{\mathrm{B}}\Theta\frac{2\Theta}{T^2}e^{-2\Theta/T} + \cdots \tag{11}$$

② 波動関数の対称性 (「授業ノート 2」P1-2) から、粒子の入れ替えに対して、全波動関数の符号は変わる。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、スピンについては反対称 (粒子の入れ替えに対して符号を変える)。
2. 位置の波動関数は反対称で、スピンについては対称。

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、

$$j_{\text{rot-nu}} = j_1 + j_2 \tag{12}$$

となる。

*1 7 月 8 日の版では、N がありましたが、問題は 1 分子あたりなので、必要ありません。申し訳ありません。

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、

$$j_1 = r_e Z_A \tag{13}$$
$$j_2 = r_o Z_S \tag{14}$$

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

比熱は、低温なので r_e と r_o のうち、①と同様に $J > 1$ を無視すると、

$$r_e = 1 + \cdots \tag{15}$$
$$r_o = 3e^{-2\Theta/T} + \cdots \tag{16}$$

$j_{\text{rot-nu}} = r_e Z_A + r_o Z_S$ に (15) 式と (16) 式を代入

$$j_{\text{rot-nu}} = Z_A + 3e^{-2\Theta/T} Z_S + \cdots \tag{17}$$

授業で説明したように $Z_S = (S_A+1)(2S_A+1)$、$Z_A = S_A(2S_A+1)$ から

$$= S_A(2S_A+1) + 3(S_A+1)(2S_A+1)e^{-2\Theta/T} + \cdots \tag{18}$$

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

$$\begin{aligned}
&\ln j_{\text{rot-nu}} \\
&= \ln\{S_A(2S_A+1) + (S_A+1)(2S_A+1)3e^{-2\Theta/T} + \cdots\} && (19)\\
&= \ln\left[S_A(2S_A+1)\left\{1 + \frac{3(S_A+1)}{S_A}e^{-2\Theta/T} + \cdots\right\}\right] && (20)\\
&= \ln S_A(2S_A+1) + \ln\left\{1 + \frac{3(S_A+1)}{S_A}e^{-2\Theta/T} + \cdots\right\} && (21)\\
&= \ln S_A(2S_A+1) + \frac{3(S_A+1)}{S_A}e^{-2\Theta/T} + \cdots && (22)
\end{aligned}$$

これを使うと、

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln j_{\text{rot-nu}} \tag{23}$$

$$= -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\ln S_A(2S_A+1) + \frac{3(S_A+1)}{S_A} e^{-2\Theta/T} + \cdots \right) \tag{24}$$

$$= -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{3(S_A+1)}{S_A} e^{-2\Theta/T} + \cdots \right) \tag{25}$$

$$= \frac{3(S_A+1)}{S_A} (2k_{\mathrm{B}}\Theta) e^{-2\beta k_{\mathrm{B}}\Theta} + \cdots \tag{26}$$

比熱は、

$$C_v = \frac{\partial E}{\partial T} \tag{27}$$

$$= \frac{6(S_A+1)}{S_A} k_{\mathrm{B}}\Theta \frac{2\Theta}{T^2} e^{-2\Theta/T} + \cdots \tag{28}$$

[問題 2.] 異核 2 原子分子の j_{rot} において低温のとき、大きい l の項は無視できることを示せ。

[解答] (1) 式で $T << \Theta$ を考える。

$$\frac{\Theta}{T} >> 1 \text{ だから、} X \equiv \exp[-\frac{\Theta}{T}] \text{ は、小さい。つまり、} X << 1 \tag{29}$$

$$\exp[-l(l+1)\frac{\Theta}{T}] = X^{l(l+1)} \text{で、今、} X << 1 \text{ だから、} \tag{30}$$

$$X^{l(l+1)} \text{は、} \boxed{l \text{ が大きいほど小さい。}} \tag{31}$$

つまり、$T << \Theta$ の時は、l の大きい項は無視できる。