20011 年度統計力学 II 宿題 11 (6 月 30 日出題、7 月 7 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_{rot} を低温の極限で求めなさい。ただし、$x \ll 1$ のとき $\ln(1+x) \simeq x$ を使え。
②フェルミ粒子からなる等核 2 原子分子の分配関数を r_e,r_o,Z_A,Z_S で表せ。理由を書け。

[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、

$$\epsilon_\mathrm{rot} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln j(T) \tag{3}$$

$$= -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\left(1 + 3\exp[-2\frac{\Theta}{T}]\right) \tag{4}$$

$x << 1$ 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、

$$
\begin{aligned}
C_{\mathrm{rot}} &= \frac{\partial \epsilon_{rot}}{\partial T} && (8)\\
&= \frac{\partial}{\partial T}\left(6k_{\mathrm{B}}\Theta \exp[-2\beta k_{\mathrm{B}}\Theta] + \cdots\right) && (9)\\
&= \frac{\partial}{\partial T}\left(6k_{\mathrm{B}}\Theta \exp[-2\frac{\Theta}{T}] + \cdots\right) && (10)\\
&= 6k_{\mathrm{B}}\Theta \frac{2\Theta}{T^2} e^{-2\Theta/T} + \cdots && (11)
\end{aligned}
$$

② 波動関数の対称性 (「授業ノート 2」P1-2) から、2 原子分子の原子を入れ替えると、全波動関数は符号だけが変わり後は変わらない。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、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。

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。

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

[解答] (1) 式で $T << \Theta$ を考える。

$$\frac{\Theta}{T} >> 1 \text{ だから、} X \equiv \exp[-\frac{\Theta}{T}] \text{ は、小さい。つまり、} X << 1 \tag{15}$$

$$\exp[-l(l+1)\frac{\Theta}{T}] = X^{l(l+1)} \text{で、今、} X << 1 \text{ だから、} \tag{16}$$

$$X^{l(l+1)} \text{は、} \boxed{l \text{ が大きいほど小さい。}} \tag{17}$$

つまり、$T << \Theta$ の時は、l の大きい項は無視できる。