

2011 年度統計力学 II 宿題 12 (7 月 7 日出題、7 月 14 日提出) 解答

担当 吉森 明

[問題 1.] ① 水素分子  $H_2$  の回転の 1 分子あたりの比熱への寄与を先週の異核 2 原子分子の宿題と同じ様に低温で求めよ。

②  $s = s_A$  の同核 2 原子分子の  $Z_S$  と  $Z_A$  を求めよ。

[解答]

① 宿題 11 と同じ記号を使うと、

$$j_{\text{rot-nu}} = r_e Z_A + r_o Z_S \quad (1)$$

比熱は、低温なので  $r_e$  と  $r_o$  のうち、宿題 11 と同様に  $l > 1$  を無視すると、

$$r_e = 1 + \dots \quad (2)$$

$$r_o = 3e^{-2\Theta/T} + \dots \quad (3)$$

$j_{\text{rot-nu}} = r_e z_A + r_o z_S$  に (2) 式と (3) 式を代入

$$j_{\text{rot-nu}} = z_A + 3e^{-2\Theta/T} z_S + \dots \quad (4)$$

授業で説明したように  $z_S = 3$ 、 $z_A = 1$  から

$$= 1 + 9e^{-2\Theta/T} + \dots \quad (5)$$

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

$$\ln j_{\text{rot-nu}} = \ln\{1 + 9e^{-2\Theta/T} + \dots\} \quad (6)$$

$$= 9e^{-2\Theta/T} + \dots \quad (7)$$

これを使うと、

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln j_{\text{rot-nu}} \quad (8)$$

$$= -\frac{\partial}{\partial \beta} (9e^{-2\Theta/T} + \dots) \quad (9)$$

$$= 9(2k_B \Theta) e^{-2\beta k_B \Theta} + \dots \quad (10)$$

比熱は、

$$C_v = \frac{\partial E}{\partial T} \quad (11)$$

$$= 18k_B \Theta \frac{2\Theta}{T^2} e^{-2\Theta/T} + \dots \quad (12)$$

$$= 36k_B \frac{\Theta^2}{T^2} e^{-2\Theta/T} + \dots \quad (13)$$

②  $Z_S$  は、次の 2 つの場合が考えられる。

1. 2 つの原子核が同じ  $s_z$  を取る場合:  $s = s_A$  の粒子が取れる  $s_z$  の数は  $2s_A + 1$  個ある。したがって、2 つの原子核が同じ  $s_z$  を取る状態の数は、 $2s_A + 1$  個。
2. 2 つの原子核の  $s_z$  が違う場合:  $s = s_A$  の粒子が取れる  $s_z$  の数は、 $2s_A + 1$  個から 2 つ選ぶ組み合わせ

$${}_{2s_A+1}C_2 = \frac{(2s_A + 1) \times 2s_A}{2} = s_A(2s_A + 1) \quad (14)$$

上の 2 つの場合を足しあわせると、 $Z_S = (2s_A + 1)(s_A + 1)$

$Z_A$  は、 $s_z$  が 2 つの原子核で違う場合しか条件を満たさないので、 $Z_A = s_A(2s_A + 1)$

[問題 2.] 2 原子分子は極座標で

$$H = \frac{1}{2I} \left( p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2 \theta} \right) \quad (15)$$

(1 分子あたり) で表される。古典論で分配関数を計算せよ。

[解答] 分子 1 個の回転を表す分配関数は、古典系の場合、

$$Z_T = \int \frac{drd\mathbf{p}}{h^3} \exp[-\beta H(\mathbf{r}, \mathbf{p})] \quad (16)$$

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、2 個の原子核は区別できるとしている。

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。

$$q_l = q_l(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \quad (17)$$

$$p_l = p_l(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \quad (18)$$

解析力学から  $\{q_l, p_l\}$  が正準変数であれば、

$$d\mathbf{r}d\mathbf{p} = \prod_l^3 dq_l dp_l \quad (19)$$

だから、(16) 式は、

$$Z_T = \int \frac{\prod_l^3 dq_l dp_l}{h^3} \exp[-\beta H(\{q_l, p_l\})] \quad (20)$$

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、

$$Z = \int \frac{d\theta d\phi dp_\theta dp_\phi}{h^2} \exp\left[-\frac{\beta}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2 \theta}\right)\right] \quad (21)$$

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

$$= \int \frac{d\theta d\phi}{h^2} \sqrt{2\pi I k_B T} \sqrt{2\pi I k_B T} \sin \theta \quad (22)$$

被積分関数は、 $\phi$  によらないので、

$$= \int \frac{2\pi d\theta}{h^2} \sqrt{2\pi I k_B T} \sqrt{2\pi I k_B T} \sin \theta \quad (23)$$

$\theta$  の積分範囲は  $0$  から  $\pi$  なので、

$$= \frac{2\pi}{h^2} \sqrt{2\pi I k_B T} \sqrt{2\pi I k_B T} \times 2 \quad (24)$$

$$= \frac{8\pi^2 I k_B T}{h^2} \quad (25)$$

これから比熱が  $k_B$  となることも容易に分る。