2012 年度統計力学 II 宿題 11 (6 月 28 日出題、7 月 5 日提出) 解答

担当 吉森 明

[問題 1.] 異核２原子分子１個の分配関数が $Z_1 = Z_G j_{rot} Z_S$ の時、１分子あたりの比熱が $C_V = C_{V,G} + C_{V,rot} + C_{V,S}$ と 3 つの比熱の和になることを示しなさい。特に分子の慣性モーメントを I とすると、$C_{V,rot}$ について低温の極限で温度 T の依存性を表す式を求めなさい。添字の G, rot, S は重心、回転、スピンを表す。また、$x << 1$ で $\ln(1+x) \simeq x$ を使え。

[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。)

エネルギーと分配関数は次の関係式で結ばれる (統計力学 I 参照: 長岡[*1]P74(3.17) 式、補習ノート[*2]P10(21) 式)。

$$\boxed{E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1} \tag{1}$$

ここで、$\beta = 1/(k_{\rm B}T)$ とした。$Z_1 = Z_G j_{rot} Z_S$ だから

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(Z_G j_{rot} Z_S) \tag{2}$$

対数の公式から、

$$= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_G - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln j_{rot} - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_S \tag{3}$$

$\epsilon_G \equiv -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_G$、$\epsilon_{\rm rot} \equiv -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln j_{rot}$、$\epsilon_S \equiv -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_S$ とすると、

$$= \epsilon_G + \epsilon_{\rm rot} + \epsilon_S \tag{4}$$

これは、エネルギーが 3 つの自由度の寄与の和で書ける事を表している。

一方、比熱は、 (長岡 P57(2.87) 式、補習ノート P9(13) 式)

$$\boxed{C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V} \tag{5}$$

[*1] 岩波基礎物理学シリーズ 7 「統計力学」、長岡洋介 著、岩波書店
[*2] http://www.cmt.phys.kyushu-u.ac.jp/~A.Yoshimori/hoshu10.pdf

(4) 式を代入すると、

$$= \frac{\partial \epsilon_G}{\partial T} + \frac{\partial \epsilon_{\rm rot}}{\partial T} + \frac{\partial \epsilon_S}{\partial T} \tag{6}$$

$C_{VG} = \partial \epsilon_G / \partial T$、$C_{V\rm rot} = \partial \epsilon_{\rm rot} / \partial T$、$C_{VS} = \partial \epsilon_S / \partial T$ とすれば、答えが示せる。

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

$$j_{rot}(T) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp[-l(l+1)\frac{\Theta}{T}] \tag{7}$$

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、

$$j_{rot}(T) = 1 + 3\exp[-2\frac{\Theta}{T}] \tag{8}$$

(1) 式から、

$$\epsilon_{\rm rot} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln j(T) \tag{9}$$

$$= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(1 + 3\exp[-2\frac{\Theta}{T}] \right) \tag{10}$$

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

$$= -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(3\exp[-2\frac{\Theta}{T}] + \cdots \right) \tag{11}$$

$$= -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(3\exp[-2\beta k_{\rm B}\Theta] + \cdots \right) \tag{12}$$

$$= 6k_{\rm B}\Theta \exp[-2\beta k_{\rm B}\Theta] + \cdots \tag{13}$$

(5) 式から、

$$C_{V,rot} = \frac{\partial \epsilon_{\rm rot}}{\partial T} \tag{14}$$
$$= \frac{\partial}{\partial T}\left(6k_{\rm B}\Theta \exp[-2\beta k_{\rm B}\Theta] + \cdots\right) \tag{15}$$
$$= \frac{\partial}{\partial T}\left(6k_{\rm B}\Theta \exp[-2\frac{\Theta}{T}] + \cdots\right) \tag{16}$$
$$= 6k_{\rm B}\Theta\frac{2\Theta}{T^2}e^{-2\Theta/T} + \cdots \tag{17}$$

[問題 2.] 異核 2 原子分子の j_{rot} について、温度が低ければ大きい l は無視できることを示せ。

[解答] (7) 式で $T << \Theta$ を考える。

$$\frac{\Theta}{T} >> 1 \text{ だから、} X \equiv \exp[-\frac{\Theta}{T}] \text{ は、小さい。つまり、} X << 1 \tag{18}$$
$$\exp[-l(l+1)\frac{\Theta}{T}] = X^{l(l+1)} \text{で、今、} X << 1 \text{ だから、} \tag{19}$$
$$X^{l(l+1)} \text{は、} \boxed{l \text{ が大きいほど小さい。}} \tag{20}$$

つまり、$T << \Theta$ の時は、l の大きい項は無視できる。