

2013 年度統計力学 II 宿題 11 (7 月 4 日出題、7 月 11 日提出) 解答

担当 吉森 明

[問題 1.]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 $C_V = C_{V,G} + C_{V,rot} + C_{V,S}$ となることを示せ。

② 特に分子の慣性モーメントを I として、 $C_{V,rot}$ を低温の極限で求めなさい。 G, rot, S は重心、回転、スピンを表す。また、 $x \ll 1$ 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。)

① 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*1P74(3.17) 式、補習ノート*2P10(21) 式)。

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 \quad (1)$$

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

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

対数の公式から、

$$= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_G - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln j_{rot} - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_S \quad (3)$$

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

$$= \epsilon_G + \epsilon_{rot} + \epsilon_S \quad (4)$$

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)

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v \quad (5)$$

*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、

$$= \frac{\partial \epsilon_G}{\partial T} + \frac{\partial \epsilon_{rot}}{\partial T} + \frac{\partial \epsilon_S}{\partial T} \quad (6)$$

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

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

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

ここで、 $T \ll \Theta$ 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、

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

(1) 式から、

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

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

$x \ll 1$ の時の公式 $\ln(1+x) = x + \dots$ から、

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

$$= - \frac{\partial}{\partial \beta} (3 \exp[-2\beta k_B \Theta] + \dots) \quad (12)$$

$$= 6k_B \Theta \exp[-2\beta k_B \Theta] + \dots \quad (13)$$

(5) 式から、

$$C_{V,rot} = \frac{\partial \epsilon_{rot}}{\partial T} \quad (14)$$

$$= \frac{\partial}{\partial T} (6k_B\Theta \exp[-2\beta k_B\Theta] + \dots) \quad (15)$$

$$= \frac{\partial}{\partial T} \left(6k_B\Theta \exp\left[-2\frac{\Theta}{T}\right] + \dots \right) \quad (16)$$

$$= 6k_B\Theta \frac{2\Theta}{T^2} e^{-2\Theta/T} + \dots \quad (17)$$

[問題 2.] 異核 2 原子分子の j_{rot} について、低温で大きい l は無視できることを示せ。

[解答] (7) 式で $T \ll \Theta$ を考える。

$$\frac{\Theta}{T} \gg 1 \text{ だから、} X \equiv \exp\left[-\frac{\Theta}{T}\right] \text{ は、小さい。つまり、} X \ll 1 \quad (18)$$

$$\exp\left[-l(l+1)\frac{\Theta}{T}\right] = X^{l(l+1)} \text{ で、今、} X \ll 1 \text{ だから、} \quad (19)$$

$$X^{l(l+1)} \text{ は、} \boxed{l \text{ が大きいほど小さい。}} \quad (20)$$

つまり、 $T \ll \Theta$ の時は、 l の大きい項は無視できる。