2013年度統計力学II 宿題12 (7月11日出題、7月18日提出) 解答

担当 吉森 明

[問題 1.] ① 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_A,Z_S で表せ。
② 水素分子 H_2 のスピンと回転の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様に低温で求めよ。

[解答]
① 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、

$$j_{\text{rot-nu}} = j_1 + j_2 \tag{1}$$

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、

$$j_1 = r_e Z_A \tag{2}$$

$$j_2 = r_o Z_S \tag{3}$$

これらから

$$j_{\text{rot-nu}} = r_e Z_A + r_o Z_S \tag{4}$$

が導ける。

②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、

$$r_e = 1 + \cdots \tag{5}$$
$$r_o = 3e^{-2\Theta/T} + \cdots \tag{6}$$

(4) 式に (5) 式と (6) 式を代入

$$j_{\text{rot-nu}} = z_A + 3e^{-2\Theta/T} z_S + \cdots \tag{7}$$

授業で説明したように $z_S = 3$、$z_A = 1$ から

$$= 1 + 9e^{-2\Theta/T} + \cdots \tag{8}$$

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

$$\begin{aligned} \ln j_{\text{rot-nu}} &= \ln\{1 + 9e^{-2\Theta/T} + \cdots\} &(9)\\ &= 9e^{-2\Theta/T} + \cdots &(10) \end{aligned}$$

これを使うと、

$$\begin{aligned} E &= -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln j_{\text{rot-nu}} &(11)\\ &= -\frac{\partial}{\partial\beta}\left(9e^{-2\Theta/T} + \cdots\right) &(12)\\ &= 9(2k_{\mathrm{B}}\Theta)e^{-2\beta k_{\mathrm{B}}\Theta} + \cdots &(13) \end{aligned}$$

比熱は、

$$\begin{aligned} C_v &= \frac{\partial E}{\partial T} &(14)\\ &= 18k_{\mathrm{B}}\Theta\frac{2\Theta}{T^2}e^{-2\Theta/T} + \cdots &(15)\\ &= 36k_{\mathrm{B}}\frac{\Theta^2}{T^2}e^{-2\Theta/T} + \cdots &(16) \end{aligned}$$

[問題 2.]2 原子分子のハミルトニアンは極座標で

$$H = \frac{1}{2I}\left(p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2\theta}\right) \tag{17}$$

で表される。古典論で 1 分子の分配関数を求めよ。

[解答] 分子 1 個の回転を表す分配関数は、古典系の場合、

$$Z_T = \int \frac{d\mathbf{r}d\mathbf{p}}{h^3}\exp[-\beta H(\mathbf{r},\mathbf{p})] \tag{18}$$

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。

$$q_l = q_l(\mathbf{r},\mathbf{p}) \tag{19}$$

$$p_l = p_l(\mathbf{r},\mathbf{p}) \tag{20}$$

解析力学から $\{q_l, p_l\}$ が正準変数であれば、

$$d\mathbf{r}d\mathbf{p} = \prod_l^3 dq_l dp_l \tag{21}$$

だから、(18) 式は、

$$Z_T = \int \frac{\prod_l^3 dq_l dp_l}{h^3}\exp[-\beta H(\{q_l, p_l\})] \tag{22}$$

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、

$$Z = \int \frac{d\theta d\phi dp_\theta dp_\phi}{h^2}\exp[-\frac{\beta}{2I}\left(p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2\theta}\right)] \tag{23}$$

p_θ と p_ϕ は、ガウス関数なので、積分できて

$$= \int \frac{d\theta d\phi}{h^2} \sqrt{2\pi I k_{\mathrm{B}} T} \sqrt{2\pi I k_{\mathrm{B}} T} \sin\theta \tag{24}$$

被積分関数は、ϕ によらないので、

$$= \int \frac{2\pi d\theta}{h^2} \sqrt{2\pi I k_{\mathrm{B}} T} \sqrt{2\pi I k_{\mathrm{B}} T} \sin\theta \tag{25}$$

θ の積分範囲は 0 から π なので、

$$= \frac{2\pi}{h^2} \sqrt{2\pi I k_{\mathrm{B}} T} \sqrt{2\pi I k_{\mathrm{B}} T} \times 2 \tag{26}$$

$$= \frac{8\pi^2 I k_{\mathrm{B}} T}{h^2} \tag{27}$$

これから比熱が k_{B} となることも容易に分る。