2015 年度統計力学 II 宿題 11 (7 月 2 日出題、7 月 9 日提出) 解答

担当 吉森 明

[問題 1.] (a) 周期的な境界条件で光子の $D(\omega)$ と E を求めなさい。

(b) 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 $C_V = C_{V,G} + C_{V,rot} + C_{V,S}$ となることを示しなさい。添字の G, rot, S は重心、回転、スピンを表す。

(c) 分子の慣性モーメントが 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。$x << 1$ で $\ln(1+x) \simeq x$ を使い、$\ell > 1$ は無視して良い。

[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。)

(a) $D(\omega)$ の計算は、宿題 4 とほぼ同じように計算できる。波数空間を考えるのは他の普通の粒子と同じで、光の状態を波数空間の 1 点に対応させる。ただし、$g = 2$ なので、波数空間の 1 点は 2 個の状態と対応している。

０から ω にある状態の数 $N(\omega)$ は、波数空間の球の中に入っている点の数から得られる。半径 ω/c の体積を点の間隔の 3 乗で割れば、$N(\omega)$ を計算できる。点の間隔は $2\pi/L$ だから

$$N(\omega) = \frac{4\pi}{3}\left(\frac{\omega}{c}\right)^3\left(\frac{V}{8\pi^3}\right)\times 2 \tag{1}$$

したがって、

$$D(\omega) = \frac{dN(\omega)}{d\omega} = \frac{8\pi}{c^3}\omega^2\left(\frac{V}{8\pi^3}\right) = \frac{V}{\pi^2 c^3}\omega^2 \tag{2}$$

ただし、$\omega < 0$ で $D(\omega) = 0$ となる。

E は、

$$E = \int_{-\infty}^{\infty} b(\hbar\omega)\hbar\omega D(\omega) d\omega \tag{3}$$

ここで、$b(\hbar\omega)$ はボース分布に $\varepsilon = \hbar\omega$ を入れたもの。$b(\hbar\omega)$ と $D(\omega)$ の具体的な形を代入すると、

$$E = \int_0^{\infty} \frac{\hbar\omega}{\exp[\hbar\omega/k_{\mathrm{B}}T] - 1}\frac{V\omega^2}{\pi^2 c^3} d\omega \tag{4}$$

$\hbar\omega/k_{\mathrm{B}}T = x$ として変数変換すると、

$$= \frac{V(k_{\mathrm{B}}T)^4}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{\exp[x] - 1} \tag{5}$$

ここで、

$$I = \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{\exp[x] - 1} \tag{6}$$

とおけば、

$$E = \frac{V(k_{\mathrm{B}}T)^4}{\pi^2 c^3 \hbar^3} I \tag{7}$$

と答えが求まる。I は、物理量によらない定数で、長岡[*1]P278(A11) 式によれば、$\pi^4/15$ の値になる。

(b) 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 P74(3.17) 式、補習ノート[*2]P10(21) 式)。

$$\boxed{E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1} \tag{8}$$

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

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(Z_G j_{rot} Z_S) \tag{9}$$

対数の公式から、

$$= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_G - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln j_{rot} - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_S \tag{10}$$

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

$$= \epsilon_G + \epsilon_{\mathrm{rot}} + \epsilon_S \tag{11}$$

[*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/hoshu15.pdf

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)

$$\boxed{C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V} \tag{12}$$

(11) 式を代入すると、

$$= \frac{\partial \epsilon_G}{\partial T} + \frac{\partial \epsilon_{\rm rot}}{\partial T} + \frac{\partial \epsilon_S}{\partial T} \tag{13}$$

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

② 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、

$$j_{rot}(T) = \sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\exp[-l(l+1)\frac{\Theta}{T}] \tag{14}$$

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、

$$j_{rot}(T) = 1 + 3\exp[-2\frac{\Theta}{T}] \tag{15}$$

(8) 式から、

$$\epsilon_{\rm rot} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln j(T) \tag{16}$$

$$= -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\left(1 + 3\exp[-2\frac{\Theta}{T}]\right) \tag{17}$$

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

$$= -\frac{\partial}{\partial\beta}\left(3\exp[-2\frac{\Theta}{T}] + \cdots\right) \tag{18}$$

$$= -\frac{\partial}{\partial\beta}\left(3\exp[-2\beta k_{\rm B}\Theta] + \cdots\right) \tag{19}$$

$$= 6k_{\rm B}\Theta\exp[-2\beta k_{\rm B}\Theta] + \cdots \tag{20}$$

(12) 式から、

$$
\begin{aligned}
C_{V,rot} &= \frac{\partial \epsilon_{\mathrm{rot}}}{\partial T} && (21)\\
&= \frac{\partial}{\partial T}\left(6k_{\mathrm{B}}\Theta \exp[-2\beta k_{\mathrm{B}}\Theta] + \cdots\right) && (22)\\
&= \frac{\partial}{\partial T}\left(6k_{\mathrm{B}}\Theta \exp[-2\frac{\Theta}{T}] + \cdots\right) && (23)\\
&= 6k_{\mathrm{B}}\Theta\frac{2\Theta}{T^2}e^{-2\Theta/T} + \cdots && (24)
\end{aligned}
$$

[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] (14) 式で $T << \Theta$ を考える。

$$\frac{\Theta}{T} >> 1 \text{ だから、} X \equiv \exp[-\frac{\Theta}{T}] \text{ は、小さい。つまり、} X << 1 \qquad (25)$$

$$\exp[-l(l+1)\frac{\Theta}{T}] = X^{l(l+1)} \text{で、今、} X << 1 \text{ だから、} \qquad (26)$$

$$X^{l(l+1)} \text{は、} \boxed{l \text{ が大きいほど小さい。}} \qquad (27)$$

つまり、$T << \Theta$ の時は、l の大きい項は無視できる。