

2015 年度統計力学 II 宿題 12 (7 月 9 日出題、7 月 16 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。 ($l \geq 2$ を無視)

[解答]

① 波動関数の対称性から、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、

$$j_{\text{rot-nu}} = j_1 + j_2 \quad (1)$$

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、

$$j_1 = r_e Z_A \quad (2)$$

$$j_2 = r_o Z_S \quad (3)$$

これらから

$$j_{\text{rot-s}} = r_e Z_A + r_o Z_S \quad (4)$$

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、

$$r_e = 1 + \dots \quad (5)$$

$$r_o = 3e^{-2\Theta/T} + \dots \quad (6)$$

(4) 式に (5) 式と (6) 式を代入

$$j_{\text{rot-nu}} = z_A + 3e^{-2\Theta/T} z_S + \dots \quad (7)$$

授業で説明したように $z_S = 3$ 、 $z_A = 1$ から

$$= 1 + 9e^{-2\Theta/T} + \dots \quad (8)$$

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

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

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

これを使うと、

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln j_{\text{rot-nu}} \quad (11)$$

$$= -\frac{\partial}{\partial \beta} (9e^{-2\Theta/T} + \dots) \quad (12)$$

$$= 9(2k_B\Theta)e^{-2\beta k_B\Theta} + \dots \quad (13)$$

比熱は、

$$C_v = \frac{\partial E}{\partial T} \quad (14)$$

$$= 18k_B\Theta \frac{2\Theta}{T^2} e^{-2\Theta/T} + \dots \quad (15)$$

$$= 36k_B \frac{\Theta^2}{T^2} e^{-2\Theta/T} + \dots \quad (16)$$

[問題 2.] 2 原子分子のハミルトニアンは極座標で

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

で表される。古典論で 1 分子の回転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、

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

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。

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

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

解析力学から $\{q_l, p_l\}$ が正準変数であれば、

$$d\mathbf{r}d\mathbf{p} = \prod_l^3 dq_l dp_l \quad (21)$$

だから、(18) 式は、

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

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、

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

p_θ と p_ϕ は、ガウス関数なので、積分できて

$$= \int \frac{d\theta d\phi}{h^2} \sqrt{2\pi I k_B T} \sqrt{2\pi I k_B T} \sin \theta \quad (24)$$

被積分関数は、 ϕ によらないので、

$$= \int \frac{2\pi d\theta}{h^2} \sqrt{2\pi I k_B T} \sqrt{2\pi I k_B T} \sin \theta \quad (25)$$

θ の積分範囲は 0 から π なので、

$$= \frac{2\pi}{h^2} \sqrt{2\pi I k_B T} \sqrt{2\pi I k_B T} \times 2 \quad (26)$$

$$= \frac{8\pi^2 I k_B T}{h^2} \quad (27)$$

これから比熱が k_B となることも容易に分る。