7. 統計力学の方法論

7.1 分配関数

電子の運動, 並進, 振動, 回転運動が独立,

$$\varepsilon = \varepsilon_{\mathrm{elec}} + \varepsilon_{\mathrm{trans}} + \varepsilon_{\mathrm{vib}} + \varepsilon_{\mathrm{rot}} \tag{7.1}$$

なら、分子全体の分配関数は,

$$q = q_{\mathrm{elec}} q_{\mathrm{trans}} q_{\mathrm{vib}} q_{\mathrm{rot}} \tag{7.2}$$

q_{elec}, q_{trans}, q_{vib}, q_{rot}: 電子状態, 並進, 振動, 回転の分配関数

[振動分配関数]

エネルギー準位

(2.5) 式を基底状態を 0 として書き直すと

$$\varepsilon_v = v h\nu \,,\ v = 0, 1, 2, \ldots \tag{7.3}$$

分配関数 (1 つの振動)

$$q_{\mathrm{vib}}^{(1)} = \sum_{v=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{v h\nu}{kT}\right) \quad \ldots \ \text{等比級数}$$

$$q_{\mathrm{vib}}^{(1)} = \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)\right]^{-1} \tag{7.4}$$

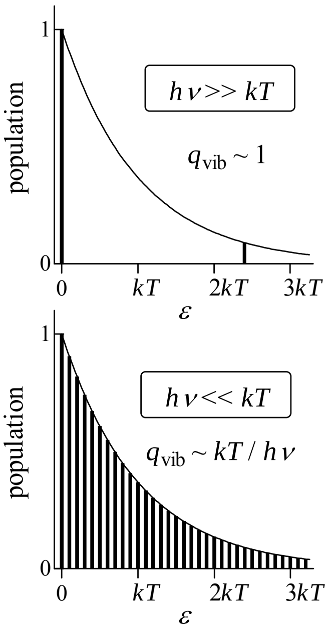
cf.) 古典極限 ($h\nu \ll kT$) ：和 → 積分

状態密度 (単位エネルギーあたりの状態の数)

$$\rho_{\mathrm{vib\text{-}cl}}^{(1)} = \frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}\varepsilon_v} = \frac{1}{h\nu}$$

古典分配関数

$$q_{\mathrm{vib\text{-}cl}}^{(1)} = \int_0^{\infty} \rho_{\mathrm{vib\text{-}cl}}^{(1)} \exp\left(-\frac{\varepsilon_v}{kT}\right) \mathrm{d}\varepsilon_v = \frac{kT}{h\nu} \tag{7.4-cl}$$



振動分配関数

* 分配関数 ~ 温度 T における、実効的な状態の数 (kT 以下にある状態の数)

分配関数 (n_{v} 個の振動)

$$q_{\mathrm{vib}} = \prod_{i=1}^{n_{\mathrm{v}}} \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_i}{kT}\right)\right]^{-1} \tag{7.5}$$

[回転分配関数]

直線分子

古典近似：状態密度

$$\rho_{\mathrm{rot}}^{\mathrm{2D}} = \frac{g_J}{\sigma} \frac{\mathrm{d}J}{\mathrm{d}\varepsilon_J} = \frac{1}{\sigma B}$$

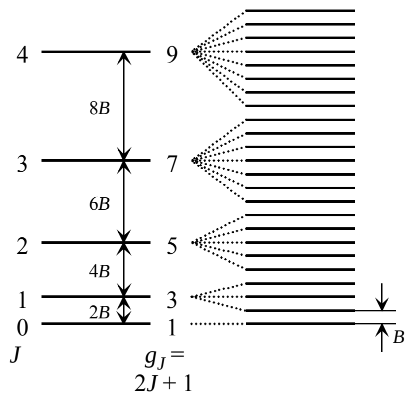
分配関数

$$q_{\mathrm{rot}}^{\mathrm{2D}} = \int_0^{\infty} \rho_{\mathrm{rot}}^{\mathrm{2D}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_J}{kT}\right) \mathrm{d}\varepsilon_J = \frac{kT}{\sigma B} \tag{7.6}$$

σ: 回転対称数

= 2 (H_2, N_2, CO_2)

= 1 (HCl, N_2O)



二次元回転の状態密度 ~ 1 / B

非直線分子

$$q_{\mathrm{rot}}^{\mathrm{3D}} = \frac{n_{\mathrm{isom}}\pi^{1/2}}{\sigma}\left(\frac{kT}{A}\frac{kT}{B}\frac{kT}{C}\right)^{1/2} \tag{7.7}$$

σ: 回転対称数
　= 2　(H_2O, SO_2)
　= 3　(NH_3)
　:
n_{isom} : (光学)異性体の数

問題 7.1

C_2 分子 ($\sigma = 2$) の
基底状態 $X\,^1\Sigma_g^+$ ($g_{elec} = 1, \tilde{\nu}$ = 1828 cm^{-1}, B = 1.811 cm^{-1}) と
励起状態 $a\,^3\Pi_u$ ($g_{elec} = 6$, $\tilde{\nu}$ = 1618 cm^{-1}, B = 1.624 cm^{-1}, ΔE = 716.2 cm^{-1})
の 298 K, 1000 K における平衡定数 $K = \dfrac{[\mathrm{C}_2(a)]_\mathrm{e}}{[\mathrm{C}_2(X)]_\mathrm{e}}$ を求めよ。

* $q_{\mathrm{elec}} = g_{\mathrm{elec}}$ である.

[並進分配関数]

一次元並進

・長さ l の一次元箱中の分子 (質量 m) の並進運動
エネルギー準位

$$\varepsilon_n = \frac{h^2 n^2}{8ml^2},\ n = 1, 2, 3, ... \tag{7.8}$$

分配関数

$$q_{\mathrm{trans}}^{\mathrm{1D}} = \int_0^\infty \rho_{\mathrm{trans}}^{\mathrm{1D}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{kT}\right)d\varepsilon_n = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{1/2} l \tag{7.9}$$

三次元並進

・$l_x \times l_y \times l_z$ の箱中の分子 (質量 m) の並進運動
分配関数

x, y, z 方向の並進運動は独立

$$q_{\mathrm{trans}}^{\mathrm{3D}} = q_{\mathrm{trans}}^{\mathrm{1D}}(x)q_{\mathrm{trans}}^{\mathrm{1D}}(y)q_{\mathrm{trans}}^{\mathrm{1D}}(z) = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} l_x l_y l_z \tag{7.10}$$

単位体積あたりの分配関数 (q°_{trans} の『°』は単位体積あたりを表す)

$$q_{\mathrm{trans}}^{\circ} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \tag{7.11}$$

相対並進(三次元)

・$m \to \mu$ (換算質量)

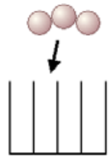
$$q_{\mathrm{trans}}^{\circ} = \left(\frac{2\pi \mu kT}{h^2}\right)^{3/2} \tag{7.12}$$

7.2 最優勢配置

分子集団中の最も起こりやすいエネルギー分配 → ボルツマン分布

ここでは分子の集合に一定のエネルギーが与えられたときに、最も確率の高い分布がボルツマン分布であることを確認する

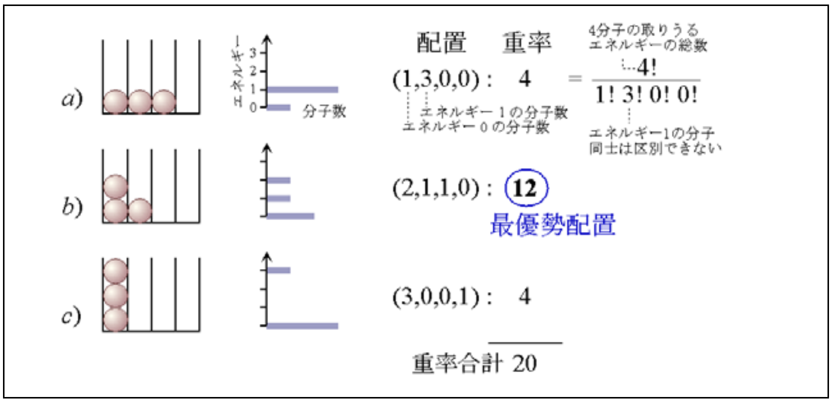
[配置と重率]



例 1) 4 つの箱 (分子) に 3 つの玉 ($h\nu$) を入れる場合

総重率 $= \dfrac{6!}{3!3!} = 20$

箱は区別、玉は区別しないときの場合の数 ... (3 つの｜と 3 つの○の配置) ○|○||○



配置 (n_0, n_1, n_2, n_3)

n_0, n_1, n_2, n_3 : エネルギー 0, 1, 2, 3 の分子の数

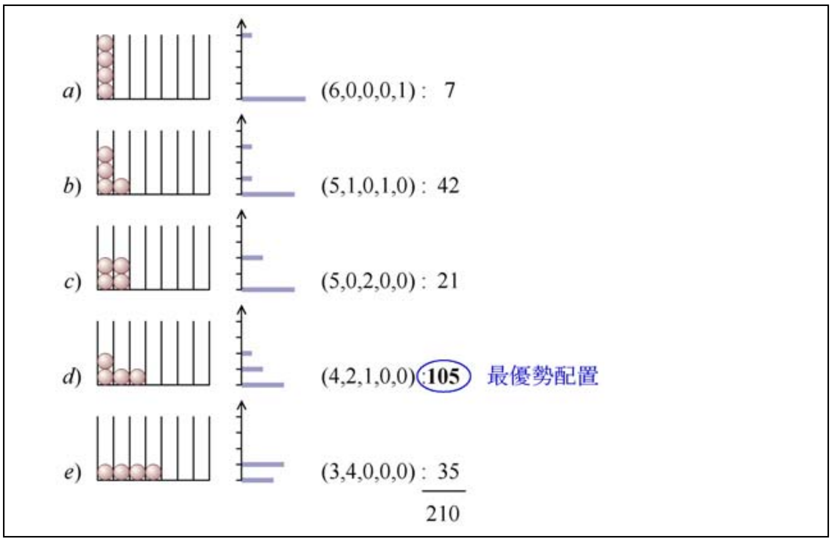
各配置の重率

$$W(a) = \frac{4!}{1!3!0!0!} = 4\,,\quad W(b) = \frac{4!}{2!1!1!0!} = 12\,,\quad W(c) = \frac{4!}{3!0!0!1!} = 4$$

→ 配置 *b*) が最優勢配置

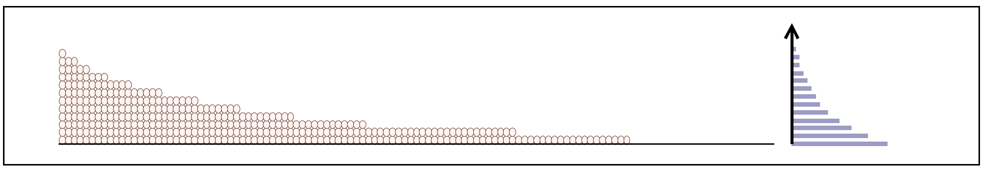
例 2) 7 分子 – 4($h\nu$)

総重率 = 210, 最優勢配置 *d*), $W(d)$ = 105



例 3) n 個の振動子, $mh\nu$のエネルギー

$n, m \to \infty$ ボルツマン分布



[ボルツマン分布の導出]

配置 (n_0, n_1, n_2, ...) の対数重率

$$\ln W = \ln N! - \sum_i \ln n_i ! \qquad (7.13)$$

+ Stirling の近似: $\ln x! = x \ln x - x$

$$\ln W = N \ln N - \sum_i n_i \ln n_i \qquad (7.14)$$

束縛条件 $\sum_i n_i = N$, $\sum_i \varepsilon_i n_i = E$ のもとでの $\ln W$ の最大値 (未定乗数法を用いると)

$$\frac{n_i}{N} = \exp(\alpha - \beta\varepsilon_i) = \frac{\exp\left(-\dfrac{\varepsilon_i}{kT}\right)}{q} \qquad (7.15)$$