

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,

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{elec}} + \varepsilon_{\text{trans}} + \varepsilon_{\text{vib}} + \varepsilon_{\text{rot}} \quad (7.1)$$

なら、分子全体の分配関数は、

$$q = q_{\text{elec}} q_{\text{trans}} q_{\text{vib}} q_{\text{rot}} \quad (7.2)$$

$q_{\text{elec}}, q_{\text{trans}}, q_{\text{vib}}, q_{\text{rot}}$: 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 → 基底状態のエネルギーを 0

$$\varepsilon_v = v h \nu, v = 0, 1, 2, \dots \quad (7.3)$$

分配関数 (1 つの振動)

$$q_{\text{vib}}^{(1)} = \sum_{v=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{v h \nu}{k_B T}\right) \dots \text{等比級数}$$

$$q_{\text{vib}}^{(1)} = \left[1 - \exp\left(-\frac{h \nu}{k_B T}\right)\right]^{-1} \quad (7.4)$$

分配関数 (n_v 個の振動)

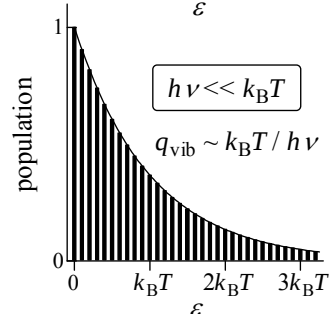
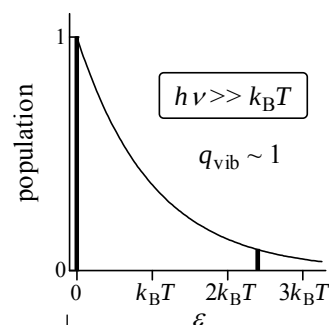
$$q_{\text{vib}} = \prod_{i=1}^{n_v} \left[1 - \exp\left(-\frac{h \nu_i}{k_B T}\right)\right]^{-1} \quad (7.5)$$

cf.) 古典極限 ($h \nu \ll k_B T$):

$$q_{\text{vib-cl}}^{(1)} = \frac{k_B T}{h \nu} \quad (\text{古典分配関数}) \quad (7.4\text{-cl})$$

分配関数 $\approx$ その温度における実効的な状態数
($k_B T$ 以下にある状態の数)

*多くの分子振動では古典極限は成立しない



振動分配関数

[回転分配関数]

直線分子

古典近似: 状態密度

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

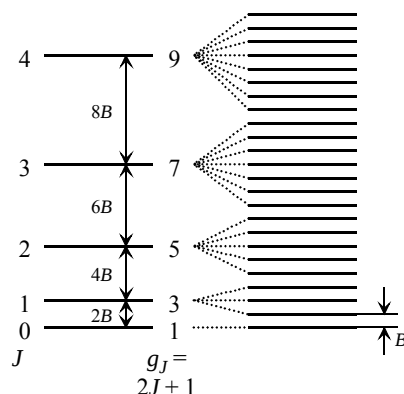
σ : 回転対称数 ($\leftarrow$ 核スピン統計)

$= 2$ ($\text{H}_2, \text{N}_2, \text{CO}_2$)

$= 1$ ($\text{HCl}, \text{N}_2\text{O}$)

分配関数

$$q_{\text{rot}}^{2D} = \int_0^{\infty} \rho_{\text{rot}}^{2D} \exp\left(-\frac{\varepsilon_J}{k_B T}\right) d\varepsilon_J = \frac{k_B T}{\sigma B} \quad (7.6)$$



二次元回転の状態密度 $\sim 1/B$

非直線分子

$$q_{\text{rot}}^{3\text{D}} = \frac{n_{\text{isom}} \pi^{1/2}}{\sigma} \left(\frac{k_{\text{B}} T}{A} \frac{k_{\text{B}} T}{B} \frac{k_{\text{B}} T}{C} \right)^{1/2} \quad (7.7)$$

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

講義資料 10

[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) の並進エネルギー準位

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

分配関数

$$q_{\text{trans}}^{1\text{D}} = \int_0^\infty \rho_{\text{trans}}^{1\text{D}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{k_{\text{B}} T}\right) d\varepsilon_n = \left(\frac{2\pi m k_{\text{B}} T}{h^2}\right)^{1/2} l \quad (7.8)$$

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

$$q_{\text{trans}}^{3\text{D}} = q_{\text{trans}}^{1\text{D}}(x) q_{\text{trans}}^{1\text{D}}(y) q_{\text{trans}}^{1\text{D}}(z) = \left(\frac{2\pi m k_{\text{B}} T}{h^2}\right)^{3/2} l_x l_y l_z \quad (7.9)$$

講義資料 10

単位体積あたりの分配関数 (q_{trans}° の『 $^\circ$ 』は単位体積あたりを表す)

$$q_{\text{trans}}^\circ = \left(\frac{2\pi m k_{\text{B}} T}{h^2}\right)^{3/2} \quad (7.10)$$

相対並進(三次元)

・ $m \rightarrow \mu$ (換算質量)

$$q_{\text{trans}}^\circ = \left(\frac{2\pi \mu k_{\text{B}} T}{h^2}\right)^{3/2} \quad (7.11)$$

問題 7.1

C_2 分子 ($\sigma=2$) の基底状態 X ($g_{\text{elec},X}=1$, $\tilde{\nu}_X=1828 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{B}_X=1.811 \text{ cm}^{-1}$) と

励起 a 状態 ($g_{\text{elec},a}=6$, $\tilde{\nu}_a=1618 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{B}_a=1.624 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta\tilde{E}_{a-X}=610.0 \text{ cm}^{-1}$)

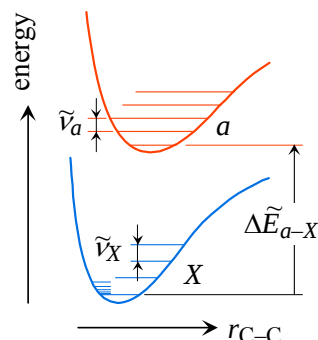
の 298 K における平衡定数 $K_c = \frac{[\text{C}_2(a)]_e}{[\text{C}_2(X)]_e}$ を求めよ。

$$K_c = \frac{q_{\text{B}}}{q_{\text{A}}} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_{\text{B}} T}\right) \quad (6.4)^*$$

$$q = q_{\text{elec}} q_{\text{trans}} q_{\text{vib}} q_{\text{rot}} \quad (7.2)^a$$

$$q_{\text{vib}}^{(1)} = \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{k_{\text{B}} T}\right) \right]^{-1} \quad (7.4)^*$$

$$q_{\text{rot}}^{2\text{D}} = \frac{k_{\text{B}} T}{\sigma B} \quad (7.6)^b$$



c_0 (真空中の光速) = $2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$, h (プランク定数) = $6.6261 \times 10^{-34} \text{ J s}$,
 R (モル気体定数) = $8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, N_A (アボガドロ定数) = $6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$,
 k_B (ボルツマン定数) = $R / N_A = 1.3806 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$.

^a ここでは $q_{\text{elec}} = g_{\text{elec}}$. 質量は同じで q_{trans} はキャンセルする (求めなくてよい).

^b K_c の計算では B の比だけを求めればよい.

* k_B を $\text{cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ の単位に換算して用いよ. $1 \text{ cm}^{-1} = 100hc_0 [\text{J}]$ から、単位 $\text{cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ のボルツマン定数は $\tilde{k}_B = 1.3806 \cdot 10^{-23} / (100 \times 6.6261 \cdot 10^{-34} \times 2.9979 \cdot 10^8) = 0.69503 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ これと (7.2), (7.4), (7.6) から、

$$K_c = \frac{g_{\text{elec},a}}{g_{\text{elec},X}} \frac{1 - \exp(-\tilde{\nu}_X / \tilde{k}_B T)}{1 - \exp(-\tilde{\nu}_a / \tilde{k}_B T)} \frac{\tilde{B}_X}{\tilde{B}_a} \exp\left(-\frac{\Delta \tilde{E}_{a-X}}{\tilde{k}_B T}\right) \text{ となる.}$$

(解)

$$\begin{aligned} K_c &= \frac{6}{1} \times \frac{1 - \exp[-1828 / (0.69503 \cdot 298)]}{1 - \exp[-1618 / (0.69503 \cdot 298)]} \times \frac{1.811}{1.624} \exp[-610.0 / (0.69503 \cdot 298)] \\ &= 6 \times 1.000 \times 1.115 \times 0.05259 \\ &= 0.352 \end{aligned}$$

[答] $K_c = 0.352$

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

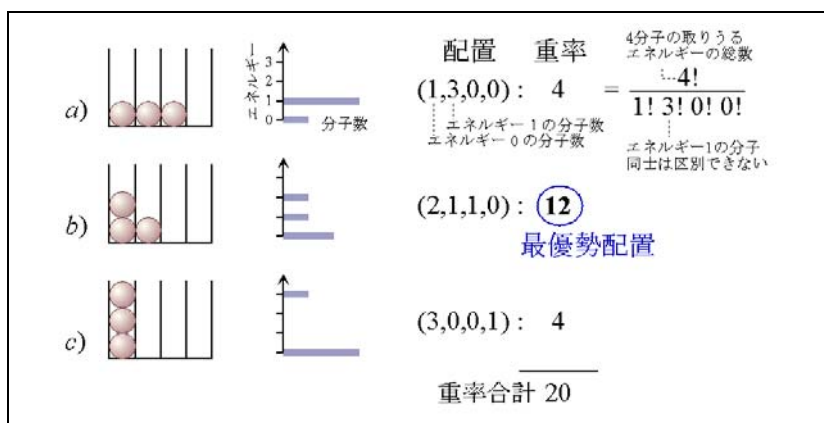
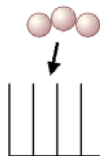
ここでは分子の集合に一定のエネルギーが与えられたときに、最も確率の高い分布がボルツマン分布であることを確認する

[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

$$\text{総重率} = \frac{6!}{3!3!} = 20$$

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) ○|○||○



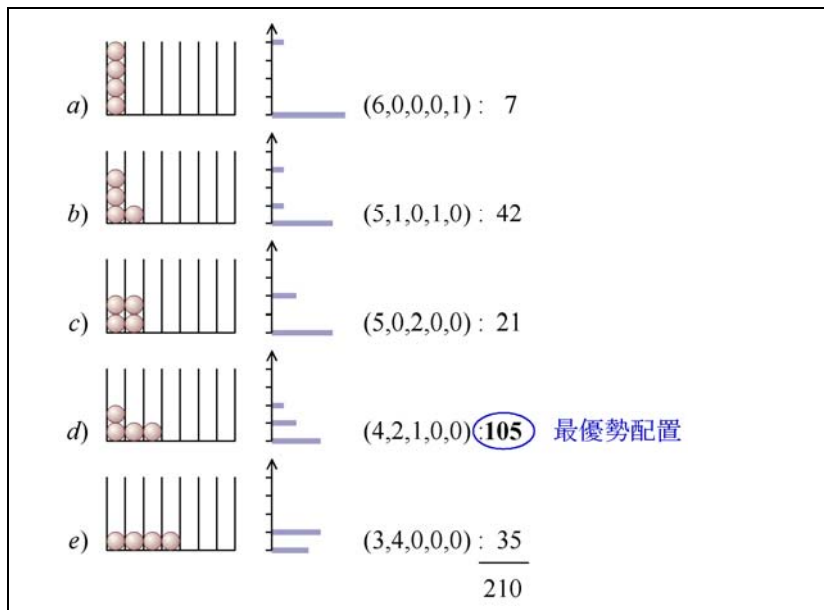
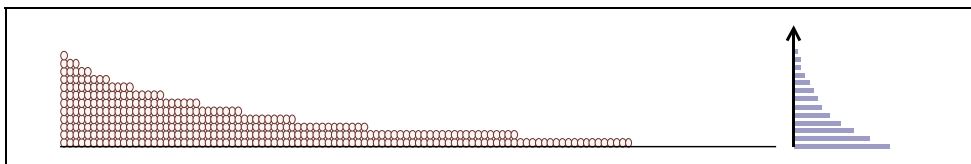
配置 (n_0, n_1, n_2, n_3)

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 $n, m \rightarrow \infty$ ボルツマン分布**[ボルツマン分布の導出]**配置 $(n_0, n_1, n_2, \dots)$ の対数重率

$$\ln W = \ln N! - \sum_i \ln n_i! \quad (7.12)$$

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

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

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)

$$\frac{n_i}{N} = \exp(\alpha - \beta \varepsilon_i) = \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right)}{q} \quad (7.14)$$