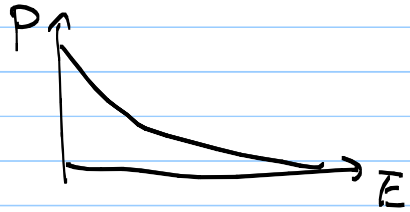
## ボルツマンの原理

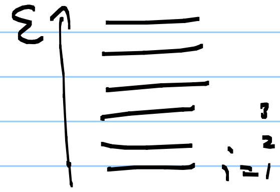
エネルギー $E$ の状態が温度 $T$ で実現する確率は $e^{-E/k_BT}$ に比例する。




---

## 分配関数 (partition function)

$$Q = \sum_i e^{-\varepsilon_i/k_BT}$$




$\varepsilon_i$ の状態の占有確率

$$P_i = e^{-\varepsilon_i/k_BT}/Q$$

ヘルムホルツ自由エネルギー

$$F = -k_BT \ln Q \quad \cdots ①$$

$$\left( Q = e^{-F/k_BT} \right)$$

エントロピー

$$S = -k_B \sum_i P_i \ln P_i \quad \cdots ②$$

内部エネルギー

$$U = \underset{\text{平均}}{\bar{E}} = \sum_i P_i \varepsilon_i \quad \cdots ③$$

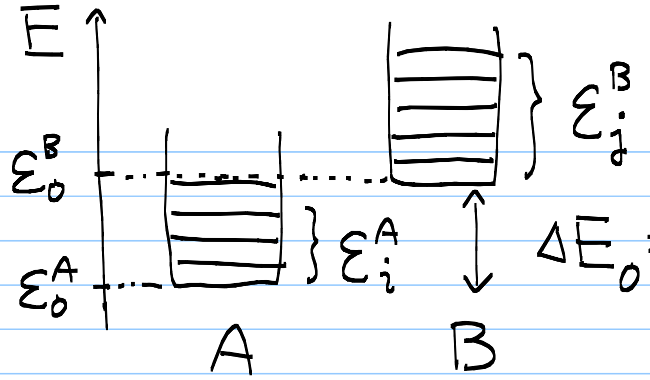
$$\left\{\begin{array}{l}
(1)\quad U = -\dfrac{1}{Q}\dfrac{\partial Q}{\partial \beta} = -\dfrac{\partial}{\partial \beta}\ln Q \\
\quad\text{を示せ。ただし } \beta = 1/k_B T \\
(2)\quad S = -\left(\dfrac{\partial F}{\partial T}\right)_V \text{ を示せ} \\
(3)\quad U = F + \beta\dfrac{\partial F}{\partial \beta} = F + TS \\
\quad\text{を示せ。}
\end{array}\right.$$

---

平衡定数

$A \rightleftharpoons B \qquad K = \dfrac{[B]}{[A]} = \dfrac{N_B}{N_A}$

分子数




$\Delta E_0 = \varepsilon_0^B - \varepsilon_0^A$

$\varepsilon_i^A,\ \varepsilon_j^B \longrightarrow$ まとめて $\varepsilon_k$

全系の分配関数 $Q = \sum_k e^{-\beta\varepsilon_k}$

全分子数 $N = N_A + N_B$

状態 $\varepsilon_k$ の分子数 $n_k = N \times \dfrac{e^{-\beta\varepsilon_k}}{Q}$

$$\begin{cases} N_A = \sum_{k \in A} n_k = \dfrac{N}{Q} \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i^A} \\ N_B = \sum_{k \in B} n_k = \dfrac{N}{Q} \sum_j e^{-\beta \varepsilon_j^B} \end{cases}$$

ここで、分子分配関数を定義

$$\begin{cases} Q_A = \sum_i e^{-\beta(\varepsilon_i^A - \varepsilon_0^A)} \\ Q_B = \sum_j e^{-\beta(\varepsilon_j^B - \varepsilon_0^B)} \end{cases}$$

$$\rightarrow N_{\underset{B}{\underset{\downarrow}{A}}} = N \times \frac{Q_A}{Q} e^{-\beta \varepsilon_0^A}$$

$$\therefore \underline{\underline{K = \frac{N_B}{N_A} = \frac{Q_B}{Q_A} e^{-\beta \underbrace{(\varepsilon_0^B - \varepsilon_0^A)}_{\Delta E_0}}}}$$

$$= e^{-\beta \Delta F}$$

エントロピーの効果

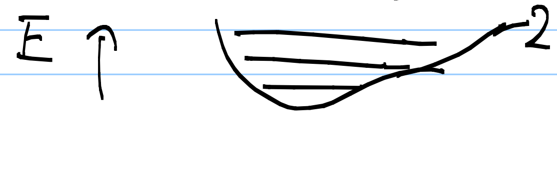
エネルギー準位が密 $\rightarrow$ Q大

## 分子分配関数

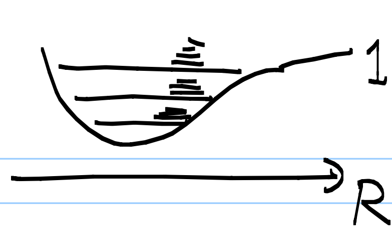
分子 $\varepsilon \cong \varepsilon^{tr} + \varepsilon^{rot} + \varepsilon^{vib} + \varepsilon^{el}$

並進 回転 振動 電子

と書けるならば ↙



通常 $\underbrace{\Delta\varepsilon^{rot} < \Delta\varepsilon^{vib}}_{\sim k_BT\ (室温)} \ll \underbrace{\Delta\varepsilon^{el}}_{eV}$




$$Q^{el} = e^{-\beta\varepsilon_1} + \underbrace{e^{-\beta\varepsilon_2} + \cdots}_{\approx 0}$$

原点とすると

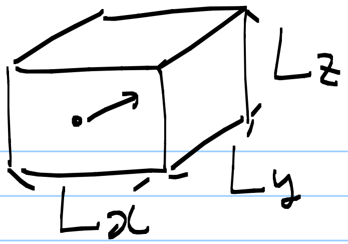
$\approx 1$

ただし 基底状態が g 重に縮退 $\Rightarrow Q^{el} \approx g$

↘ $$Q \approx Q^{tr} \times Q^{rot} \times Q^{vib} \times Q^{el}$$

ここで $Q^{tr} = \sum_i e^{-\beta\varepsilon_i^{tr}}$ など

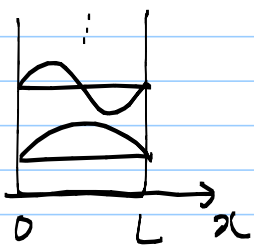
__並進__




$$\varepsilon^{tr} = \varepsilon_x^{tr} + \varepsilon_y^{tr} + \varepsilon_z^{tr}$$

$$\rightarrow Q^{tr} = Q_x^{tr} \times Q_y^{tr} \times Q_z^{tr}$$

1次元井戸型ポテンシャルで近似




$$\varepsilon_n = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi n}{L}\right)^2 \quad (n=1,2,3,\cdots)$$

$$\psi(x) \propto \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)$$

$$Q_x^{tr} = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon_n} \approx \int_0^\infty e^{-an^2}dn$$

$$= \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{a}} \qquad \left(ただし\ a = \frac{\beta\hbar^2\pi^2}{2mL^2}\right)$$

$$= \sqrt{\frac{mL^2}{2\beta\hbar^2\pi}} = \sqrt{\frac{mk_BT}{2\hbar^2\pi}}\,L$$

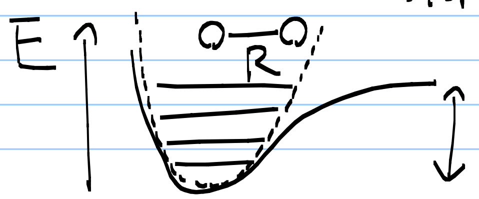
$$Q^{tr} = Q_x^{tr} \times Q_y^{tr} \times Q_z^{tr} = \left(\frac{mk_BT}{2\hbar^2\pi}\right)^{\frac{3}{2}} V$$

$$\propto \beta^{-\frac{3}{2}}$$

$$U = -\frac{1}{Q}\left(\frac{\partial Q}{\partial \beta}\right)_V = \frac{3}{2\beta} = \frac{3}{2}k_BT$$

自由度あたり $\frac{1}{2}k_BT$ （等分配則）

振動 → 調和近似




$$\varepsilon_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)$$

$$(n = 0, 1, 2, \cdots)$$

$R$

$\varepsilon_0 = \frac{\hbar\omega}{2}$ ゼロ点エネルギー

$V(R) \simeq \frac{k}{2}R^2 \rightarrow \omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$ 周波数

$$Q^{vib} = \sum_{n=0} e^{-\beta\varepsilon_n} = e^{-\beta\hbar\omega/2}\left(\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\beta\hbar\omega}\right)$$

$$= \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$$

$$U = -\frac{1}{Q}\left(\frac{\partial Q^{vib}}{\partial \beta}\right)_V = \frac{\hbar\omega\left(1 + e^{-\beta\hbar\omega}\right)}{2\left(1 - e^{-\beta\hbar\omega}\right)}$$

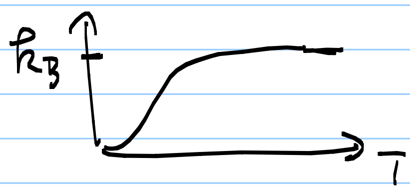
高温極限 $\beta \rightarrow 0$ で

$e^x \approx 1 + x + \cdots$

$$U \approx \frac{\hbar\omega \times 2}{2 \cdot \beta\hbar\omega} = \frac{1}{\beta} = k_B T$$

運動エネルギー、ポテンシャルエネルギーに $\frac{1}{2}k_B T$ ずつ（等分配則）

比熱 $C_v = \frac{\partial U}{\partial T}$ → 低温で減少




量子効果

## 回転

<u>直線分子</u> $\varepsilon_J = hcBJ(J+1)$

$(J=0,1,2,\dots)$ $B = \hbar/4\pi c I$ ($cm^{-1}$ 単位)

$I$：慣性モーメント

$$\varepsilon_J = J(J+1)\hbar^2/2I$$ ← 量子化

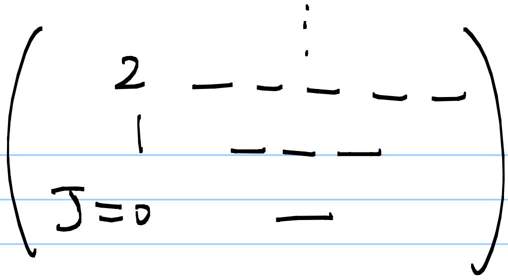
古典的回転子 → $\varepsilon = j^2/2I$

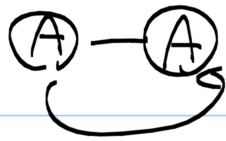
$\frac{I}{2}\omega^2$（$\omega$：角速度）　（$j$ = 角運動量）

$$Q^{rot} = \sum_{J=0}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon_J} \times \underbrace{(2J+1)}_{\text{縮重度}}$$

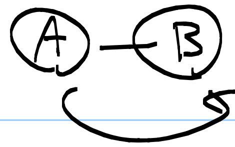
$$\approx \frac{1}{\sigma}\int_0^{\infty}(2J+1)e^{-\beta hcBJ(J+1)}\,dJ$$

対称数 → $\sigma$





$\sigma = 2$



$\sigma = 1$

$$= \frac{1}{\sigma}\cdot\frac{-1}{\beta hcB}\int_0^\infty \frac{d}{dJ}\, e^{-\beta hcBJ(J+1)}\, dJ$$

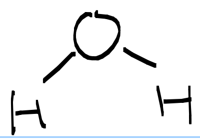
$$= \frac{1}{\sigma\beta hcB} = \frac{k_BT}{\sigma hcB} = \frac{2Ik_BT}{\sigma\hbar^2}$$

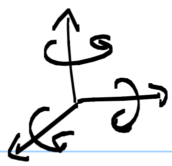
直線分子 → 自由度2

1自由度あたりの分配関数 $= \left(\frac{2Ik_BT}{\sigma\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}}$

$$\propto (k_BT)^{\frac{1}{2}} \rightarrow U = \frac{1}{2}k_BT$$

<u>非直線型分子</u>





3方向の慣性モーメント

(3軸まわりの) $I_A, I_B, I_C$

$$Q^{rot} \simeq \frac{1}{\sigma}\left(\frac{2I_Ak_BT}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{I_B}{\quad}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{I_C}{\quad}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$= \frac{1}{\sigma}\left(\frac{2k_BT}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}(I_AI_BI_C)^{\frac{1}{2}}$$

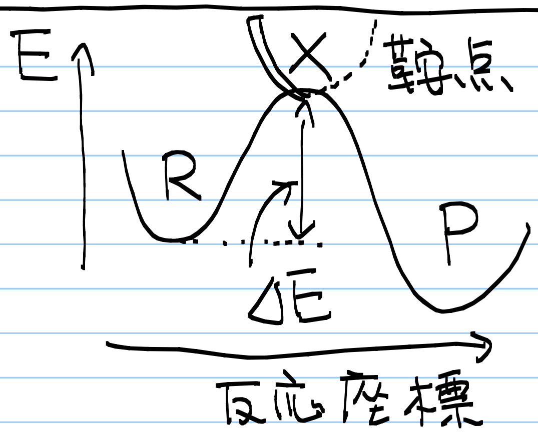
$$\propto (k_BT)^{\frac{3}{2}} \rightarrow U = \frac{3}{2}k_BT$$

(一般の剛体分子 → 慣性主軸を考慮

慣性モーメントのテンソルを対角化

3×3行列)

# 反応速度の遷移状態理論




Reactant

Product

X = 遷移状態

Transition State

活性錯合体

Activated Complex

(仮定) X が存在し、R と熱平衡にある。

その平衡定数は $K = \dfrac{Q_X}{Q_R} e^{-\Delta E/k_B T}$ …①

X は単位時間当り $\nu$ の頻度で P に向かうとすると、

$$\text{反応速度} = \frac{d}{dt}[P] = \nu[X] = \underbrace{\nu K}_{\text{速度定数 } k}[R] \quad ②$$

$$Q_X = Q_\nu \times Q_{\ddagger} \quad ③$$

$Q_{\ddagger}$: 残りの自由度

$Q_\nu$: P に向かう分子運動

ゆるやかな振動と考える

$$Q_\nu \cong \frac{e^{-h\nu/2k_B T}}{1 - e^{-h\nu/k_B T}} \xrightarrow[\nu \approx 0]{} \frac{k_B T}{h\nu} \quad ④$$

$e^x \approx 1 + x \cdots$

①〜④より $$\underline{k = \frac{k_B T}{h} \frac{Q_{\ddagger}}{Q_R} e^{-\Delta E/k_B T}}$$