講義資料

http://d2mate.mdxes.iir.isct.ac.jp/D2MatE/D2MatE_programs.html?page=statistics

統計力学 (C)

元素戦略MDX研究センター　神谷利夫

物質理工学院材料系　久保田 雄太

第6回第3部　古典統計力学の応用3

古典統計力学の応用: 2原子分子気体

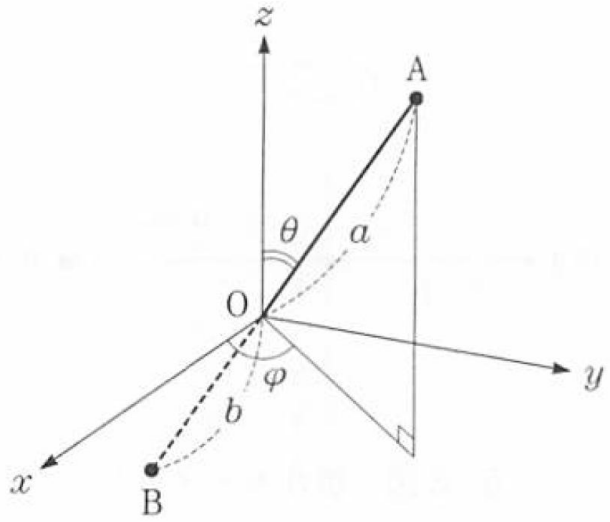
§5.3　2原子分子気体: 重心運動と相対運動

重心の運動: 質量 $M = m_A + m_B$ の分子の理想気体と同じに扱える

重心を中心とした運動:

相対位置 $\boldsymbol{r_R} = \boldsymbol{r_B} - \boldsymbol{r_A}$ を極座標 (r, θ, φ)で表して
扱うことができる => 2つの自由度が回転 (θ, φ)、1つは振動 (r)

5－4図　極座標



N原子からなる分子の場合:

重心運動の自由度　: 3

分子の回転の自由度: 2 (棒状分子)

3 (非棒状分子)

分子内振動の自由度: $3N-5$ $(N=2)$

$3N-6$ $(N>2)$

§5.3 2原子分子気体: 重心運動と分子内運動

原子A: 質量 m_A, 電荷 q, 位置 $\boldsymbol{r_A}$, 速度 $\boldsymbol{v_A}$　　原子B: 質量 m_B, 電荷 $-q$, 位置 $\boldsymbol{r_B}$, 速度 $\boldsymbol{v_B}$

$m_A \frac{d}{dt}\boldsymbol{v_A} = \boldsymbol{F_A} + \boldsymbol{F_{B\to A}}$　　$\boldsymbol{F_A}, \boldsymbol{F_B}$: A, B にかかる外力

$m_B \frac{d}{dt}\boldsymbol{v_B} = \boldsymbol{F_B} + \boldsymbol{F_{A\to B}}$　　$\boldsymbol{F_{A\to B}} = -\boldsymbol{F_{B\to A}}$: AがBに及ぼす力

重心の運動: $(m_A + m_B)\frac{d}{dt}\left(\frac{m_A\boldsymbol{v_A}+m_B\boldsymbol{v_B}}{m_A+m_B}\right) = \boldsymbol{F_A} + \boldsymbol{F_B} \Rightarrow M\frac{d}{dt}\boldsymbol{v_G} = \boldsymbol{F_{tot}}$

$\boldsymbol{r_G} = \frac{m_A\boldsymbol{r_A}+m_B\boldsymbol{r_B}}{m_A+m_B}$: 重心の位置

$\boldsymbol{v_G} = \frac{m_A\boldsymbol{v_A}+m_B\boldsymbol{v_B}}{m_A+m_B}$: 重心の速度

$M = m_A + m_B$　: 全質量

重心を中心とした運動: $\mu\frac{d}{dt}(\boldsymbol{v_B} - \boldsymbol{v_A}) = \boldsymbol{F_{A\to B}} + \frac{m_A\boldsymbol{F_B}-m_B\boldsymbol{F_A}}{m_A+m_B}$

$\boldsymbol{v_R} = \boldsymbol{v_B} - \boldsymbol{v_A}$　　: 相対速度

$\mu^{-1} = {m_A}^{-1} + {m_B}^{-1}$: 換算質量

運動エネルギー: $\boldsymbol{K = \frac{1}{2}m_A{v_A}^2 + \frac{1}{2}m_B{v_B}^2 = \frac{1}{2}M_G{v_G}^2 + \frac{1}{2}\mu{v_R}^2}$

分配関数の乗法原理: 独立な自由度を持つ系の分配関数

分配関数の乗法原理:
全分配関数は独立な自由度の分配関数の積に等しい

- 独立な併進運動 G、回転運動 R、振動運動 vib をもつ1分子
- 分子のエネルギー: $e_{\text{molecule}} = e_G + e_R + e_{vib}$

$$Z_{molecule} = \sum_{\text{all states}} \exp\left(-\frac{e_{molecule}}{k_B T}\right) = \sum_{G,R,vib} \exp\left(-\frac{e_G + e_R + e_{vib}}{k_B T}\right)$$

$$= \sum_{G,R,vib} \exp\left(-\frac{e_G}{k_B T}\right) \sum_{G,R,vib} \exp\left(-\frac{e_R}{k_B T}\right) \sum_{G,R,vib} \exp\left(-\frac{e_{vib}}{k_B T}\right)$$

$$= \left(\sum_G \exp\left(-\frac{e_G}{k_B T}\right)\right)\left(\sum_R \exp\left(-\frac{e_R}{k_B T}\right)\right)\left(\sum_{vib} \exp\left(-\frac{e_{vib}}{k_B T}\right)\right)$$

$$\boldsymbol{Z_{molecule} = Z_G \cdot Z_R \cdot Z_{vib}}$$

§5.3　2原子分子気体の分配関数: 乗法原理

原子A, Bからなる分子の重心を原点にとった極座標を考える
各分子のエネルギー

$$e = \frac{P^2}{2M} + \frac{m_A a^2 + m_B b^2}{2}\left(\dot{\theta}^2 + \dot{\varphi}^2 \sin^2\theta\right) + E_{vib} = \frac{P^2}{2M} + \frac{1}{2I}\left(p_\theta{}^2 + p_\varphi{}^2\right) + e_{vib}$$

$$M = m_A + m_B,\ \boldsymbol{P} = m_A \boldsymbol{v_A} + m_B \boldsymbol{v_B} = \boldsymbol{M v_G}$$

$$I = \frac{m_A a^2 + m_B b^2}{2}$$: 慣性モーメント

分配関数: $\boldsymbol{Z_{molecule} = Z_G Z_R Z_{vib}}$

重心運動 (1原子分子気体と同様): $Z_G = \frac{1}{v_\mu}\int d\boldsymbol{r_G} d\boldsymbol{P} \exp\left(-\beta \frac{\boldsymbol{P}^2}{2M}\right) = \frac{V}{v_\mu}(2\pi M k_B T)^{3/2}$

回転運動: $Z_R = 4\pi^2 I k_B T$　(2原子分子)

$= \frac{8\pi^2}{\sigma}(2\pi k_B T)^{\frac{3}{2}}(I_A I_B I_C)^{\frac{1}{2}}$　(多原子分子)

振動運動 (格子振動と同様): $Z_{vib} = \frac{2\pi}{\omega} k_B T$

考慮すると実験結果と合わなくなるので無視する

参考: 2原子分子気体のZ_R

注: 分配関数は r, p_r でも積分するが、剛体分子の回転では r が定数なのでででてこない

回転自由度を極座標 θ, ϕ で表し、慣性モーメントを I とする

$$E_R = \frac{p_\theta^2}{2I} + \frac{p_\phi^2}{2I}$$

$Z_R = \frac{1}{\sigma}\int e^{-\beta E_R} dp_\theta dp_\phi d\Omega$ (σ: 分子の対称性数。対称操作で同じ分子になる数)

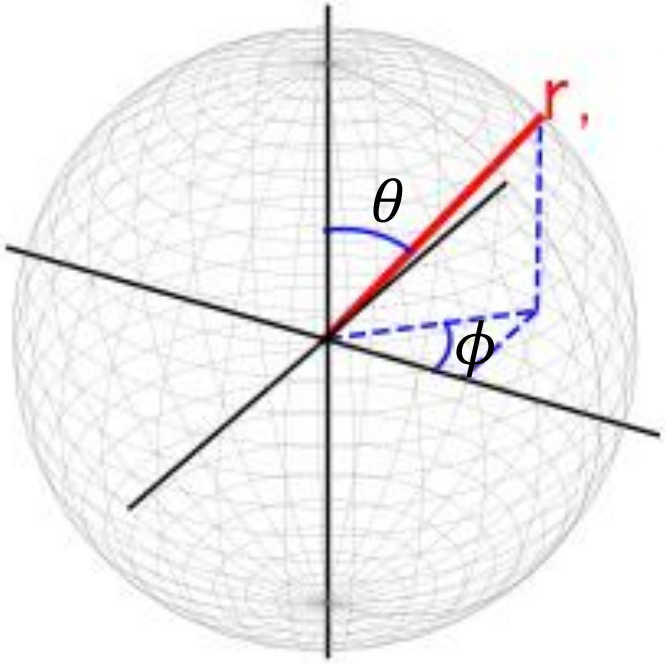
$\int e^{-\beta E_R} dp_\theta dp_\varphi = 2\pi \mathrm{I}/\beta = 2\pi \mathrm{I} k_B T$

極座標の角度積分は

$$\int d\Omega = \int_0^\pi \sin\theta \, d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = 4\pi$$

$$\boldsymbol{Z_R = \frac{8\pi^2}{\sigma} I k_B T = 4\pi^2 I k_B T}$$ (2原子分子は棒状なのでσ = 2)

極座標: polar_axis_tkinter.py



参考: 多原子分子気体のZ_R

非線形分子は 3 軸すべてで回転できる。主軸3軸に関する回転自由度を
オイラー角 ψ, θ, ϕ で表し、それぞれの主慣性モーメントを I_ψ, I_θ, I_ϕ とする

$$E_R = \frac{p_\psi^2}{2I_\psi} + \frac{p_\theta^2}{2I_\theta} + \frac{p_\phi^2}{2I_\phi}$$

$$Z_R = \frac{1}{\sigma}\int e^{-\beta E_R} dp_\psi dp_\theta dp_\phi \, d\Omega$$

$$\int e^{-\beta E_R} dp_\psi dp_\theta dp_\varphi = (2\pi/\beta)^{\frac{3}{2}}(I_\psi I_\theta I_\varphi)^{\frac{1}{2}}$$

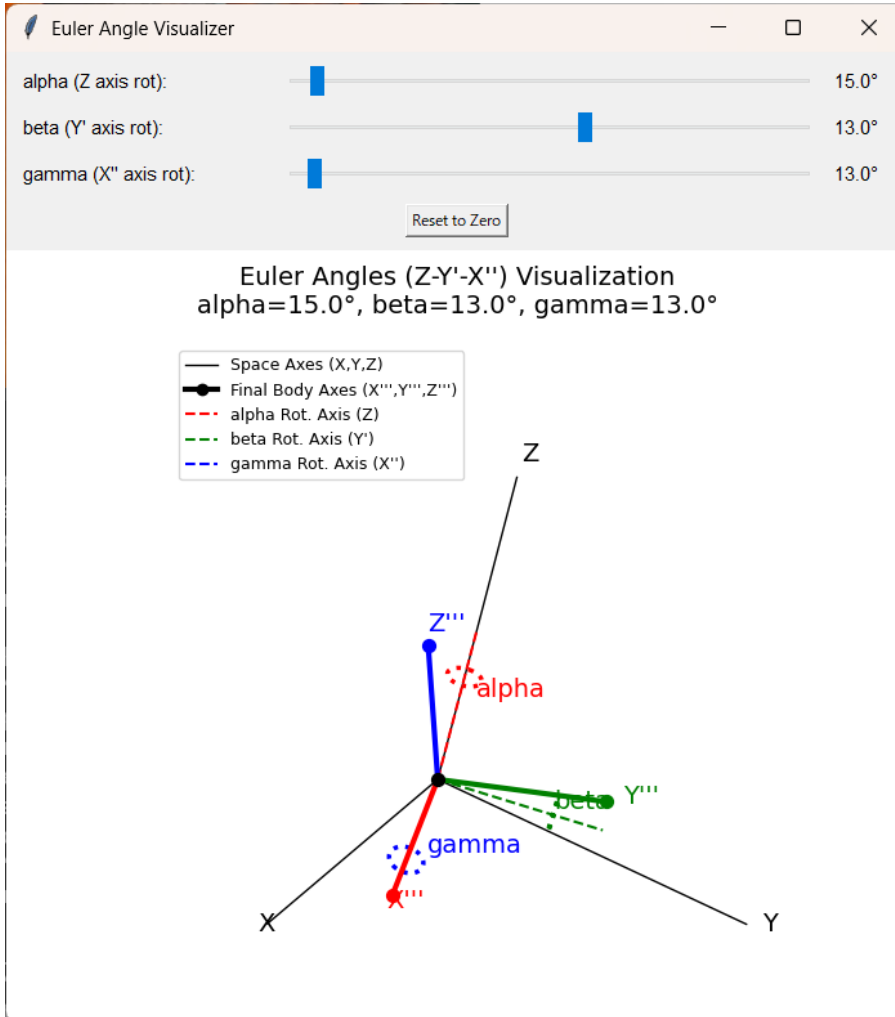
オイラー角の角度空間積分では

$$\int d\Omega = \int_0^{2\pi} d\psi \int_0^{\pi} \sin\theta \, d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = 8\pi^2$$

$$\boldsymbol{Z_R = \frac{8\pi^2}{\sigma}(2\pi k_B T)^{\frac{3}{2}}(I_\psi I_\theta I_\varphi)^{\frac{1}{2}}}$$

(非線形分子では対称性によりσが異なる)

オイラー角: euler_angle_tkinter.py



参考: 正準変数による2原子分子気体のZ_Rの導出

$$E_R = \frac{1}{2I}\left({p_\theta}^2 + \frac{{p_\varphi}^2}{\sin^2\theta}\right) \quad (p_\theta, p_\varphi: \text{正準運動量})$$

$$Z_R = \frac{1}{\sigma}\int_0^{\pi} d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-\infty}^{\infty} dp_\theta \int_{-\infty}^{\infty} d\,p_\varphi \exp\left(-\frac{1}{2Ik_BT}\left(p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2\theta}\right)\right)$$

注: 正準変数$\theta, \varphi, p_\theta, p_\varphi$で積分する場合は一般座標積分に測度 $\sin\theta$ が入らない。
代わりに、一般化運動量p_ϕ のエネルギー項に$1/\sin\theta$ が入る

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{p_\theta^2}{2Ik_BT}\right) dp_\theta = \sqrt{2\pi Ik_BT}, \qquad \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{p_\phi^2}{2Ik_BT\sin^2\theta}\right) dp_\phi = \sqrt{2\pi Ik_BT\sin^2\theta}$$

$$Z_R = \frac{1}{\sigma}\int_0^{\pi} d\,\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \sqrt{2\pi Ik_BT}\sqrt{2\pi Ik_BT\sin^2\theta} = \frac{1}{\sigma} 2\pi \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \cdot 2\pi Ik_BT$$

$$\boldsymbol{Z_R = \frac{8\pi^2}{\sigma} Ik_BT = 4\pi^2 Ik_BT} \quad (\text{2原子分子は棒状なので}\sigma = 2)$$

理想気体のエネルギーの等分配則

2原子分子気体 (分子数N):

$$Z_N = \left(V/v_\mu\right)^N (2\pi M/\beta)^{3N/2} (4\pi^2\pi^3 I/\beta)^N$$

$$\langle E\rangle = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_N = \frac{3N}{2}k_BT + Nk_BT = \frac{5N}{2}k_BT:$$

エネルギー等分配則 (自由度$5N$ = 並進$3N$ + 回転$2N$)

多原子分子気体:

$$Z_N = \left(V/\sigma v_\mu\right)^N (2\pi M/\beta)^{3N/2}\left(8\pi^2(2\pi/\beta)^{3/2}(I_AI_BI_C)^{1/2}\right)^N$$

$$< E >= -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_N = \frac{3N}{2}k_BT + \frac{3N}{2}k_BT = 3Nk_BT$$

エネルギー等分配則 (自由度$6N$ = 並進$3N$ + 回転$3N$)

Helmholtzエネルギー: $F = -k_BT\ln Z_N$

圧力: $\langle p\rangle = -\frac{\partial F}{\partial V} = k_BT\frac{\partial}{\partial V}\ln Z_N = \frac{k_BTN}{V}$ => $pV = Nk_BT$: 理想気体の状態方程式

単原子分子理想気体の定積モル比熱

- 1モルの単原子理想気体

$$U = N_A\langle e\rangle = N_A\frac{3k_BT}{2} = \frac{3R}{2}T$$

内部エネルギーは温度のみに依存

- 定積モル熱容量 (比熱)

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2}R \qquad (3.55)$$

$R = 1.98\ \mathrm{cal/mol\cdot K}$より、 $C_V = 2.97\ \mathrm{cal/mol\cdot K}$ (理論値) (3.56)

ex) ヘリウムガス　$C_V = 3.02\ \mathrm{cal/mol\cdot K}$

多原子分子気体の自由度と等分配則

N原子分子の自由度 f

- 1 原子あたり、(x, y, z)の 3つの自由度
- N 原子分子では 合計 $3N$ の自由度
  - 分子の重心位置の自由度 (x, y, z) の 3つ
  - 回転の自由度: 棒状分子では 2つ、他の分子では 3つ
  - 他の自由度: 分子内振動の自由度 (棒状分子: $f_v = 3N - 5$, 他の分子: $3N - 6$)

エネルギー等分配則の拡張

- 並進運動以外の運動の自由度にも $\frac{1}{2}k_BT$ずつのエネルギーを分配

  自由度 f の分子のエネルギー平均値　$\langle e \rangle = \frac{f}{2}k_BT$

- **ただし、分子内振動の自由度を除く**

  2原子分子　　$: f = 3 + 2 = 5$

  3原子棒状分子 (CO_2など)　　$: f = 3 + 2 = 5$

  3原子分子その他 (HO_2など)　$: f = 3 + 3 = 6$

多原子分子気体の熱容量比

エネルギー分配則の拡張

- 並進運動以外の運動の自由度にも $\frac{1}{2}k_BT$ ずつのエネルギーを分配
- 自由度 f の分子のエネルギー平均値　$\langle e\rangle = \frac{f}{2}k_BT$

1モル当たりの内部エネルギー　$U = N\langle e\rangle = N_A\frac{f}{2}k_BT = \frac{fR}{2}T$

定積モル比熱　$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{f}{2}R$　(3.58)

定圧モル比熱　$C_p = C_V + R = \frac{f+2}{2}R$　(3.59)

(マイヤーの関係式 $C_p - C_V = R$)

比熱比　$\gamma = C_p/C_V = \frac{f+2}{2}R \Big/ \frac{f}{2}R = \frac{f+2}{f}$　(3.60)

- 単原子分子　$f = 3$　$\gamma = 5/3$
- 2原子分子 (振動の自由度は無視して)　$f = 3+2 = 5$　$\gamma = 7/5$
- 非棒状分子 (振動の自由度は無視して)　$f = 3+3 = 6$　$\gamma = 4/3$

古典統計力学の応用: 離散準位系

§5.8　イジング模型: 2準位モデル (古典論)

Ising model: 分極系の簡単化されたモデル

・結晶の格子点に古典的なスピンが存在

・それぞれのスピンは独立

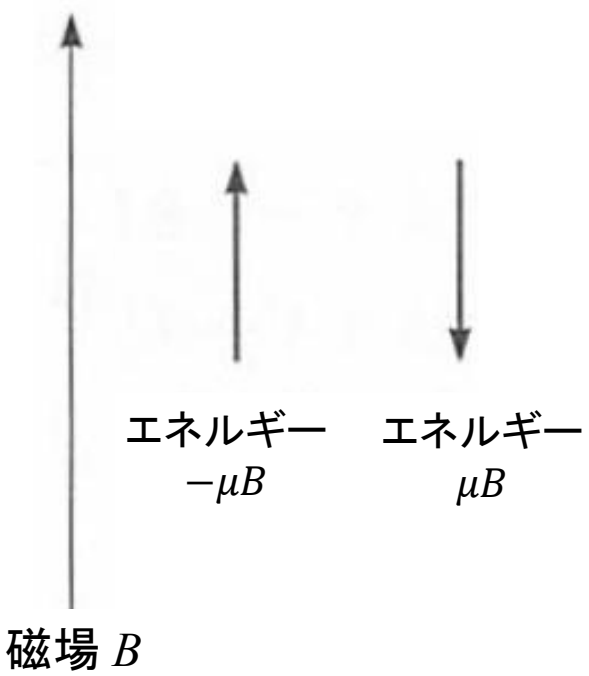
・それぞれのスピンが $+\mu$ と $-\mu$ の磁気モーメントを
もつ状態のいずれかをとる

磁場 H 中のスピン μ のエネルギー: $E = \mu B$

$$E_1 = -\mu B$$

$$E_2 = +\mu B$$

５－８図　磁場中のイジング・スピン



粒子数 $N = 1$ 固定、温度 T での統計平均: 正準集合

E_1 をとる確率: $p_1 \propto \exp(-\beta E_1) = \exp(+\beta\mu B)$

E_2 をとる確率: $p_2 \propto \exp(-\beta E_2) = \exp(-\beta\mu B)$

$$E_i \text{ をとる確率: } \boldsymbol{p_i = \frac{\exp(-\beta E_i)}{\exp(-\beta E_1)+\exp(-\beta E_2)} = \frac{\exp(-\beta E_i)}{\sum_i \exp(-\beta E_i)}} \quad \textbf{(6.7)}$$

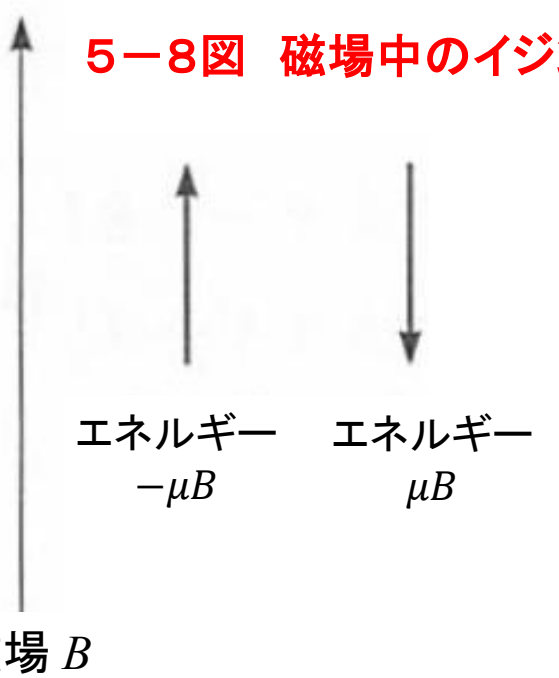
§5.8　イジング模型: 2準位モデル (古典論)

E_i をとる確率: $\boldsymbol{p_i = \frac{\exp(-\beta E_i)}{\exp(-\beta E_1)+\exp(-\beta E_2)} = \frac{\exp(-\beta E_i)}{\sum_i \exp(-\beta E_i)}}$ **(6.7)**

物性 P の平均: $\boldsymbol{\langle P\rangle = \frac{\sum_i P_i \exp(-\beta E_i)}{\sum_i \exp(-\beta E_i)}}$ **(6.8)**

スピン状態 $\pm\mu$ を取る確率 ($E_1 = -\mu B, E_2 = \mu B$)

$$P_\pm = \frac{e^{\pm\beta\mu B}}{e^{\beta\mu B}+e^{-\beta\mu B}} \qquad (5.70)$$



5－8図　磁場中のイジング・スピン

磁気モーメントの統計平均

$$\boldsymbol{\langle\mu\rangle = \frac{(+\mu)e^{\beta\mu B}+(-\mu)e^{-\beta\mu B}}{e^{\beta\mu B}+e^{-\beta\mu B}} = \mu\frac{\sinh(\beta\mu B)}{\cosh(\beta\mu B)} = \mu\cdot\tanh(\beta\mu B)} \qquad \boldsymbol{(5.72)}$$

$\beta\mu B \ll 1$ のときは

$\boldsymbol{\langle\mu\rangle \sim \frac{1}{k_B T}\mu^2 B}$　⇔　自由に回転できる極性気体分子:

$$\frac{P}{N/V} \sim \frac{1}{3k_B T}{p_0}^2 E$$

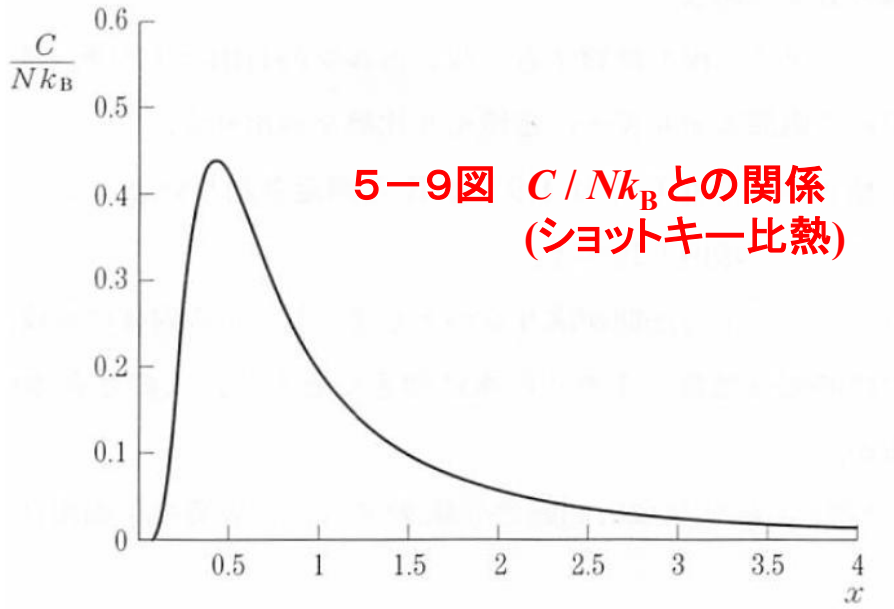
§5.8　イジング模型: 2準位モデル

磁気モーメントの統計平均

$$\langle \mu \rangle = \mu \frac{\sinh(\beta\mu H)}{\cosh(\beta\mu H)} = \left(\mu \frac{e^{2\beta\mu H}-1}{e^{2\beta\mu H}+1} \right) \sim \frac{1}{k_B T} \mu^2 H \qquad (\beta\mu H \ll 1)$$

全エネルギーの統計平均

$$\langle E \rangle = \mu B \frac{e^{2\beta\mu B}-1}{e^{2\beta\mu B}+1} = \mu H \left(1 + \frac{-2}{e^{2\beta\mu B}+1} \right)$$



５－９図　C / Nk_B との関係
(ショットキー比熱)

定積比熱

$$C_V = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = \frac{4}{k_B T^2} \frac{e^{2\beta\mu B}}{\left(e^{2\beta\mu B}+1\right)^2} (\mu B)^2$$

ショットキー比熱

$T \Rightarrow 0$ で $C_V \Rightarrow 0$
エネルギーの等分配則が成立しない

古典統計力学: エネルギー等分配則の問題

エネルギー等分配則: 運動の自由度一つ当たり $\frac{1}{2}k_BT$

気体でエネルギー分配則が成立する運動の自由度

○ 運動エネルギー

分子の重心の並進運動の自由度 3 ($<e_x>$, $<e_y>$, $<e_z>$)

○ 分子の回転エネルギー

二原子分子　　回転の自由度 2
(結合軸周りの回転は除く)

三原子以上の非棒状分子　回転の自由度 3

全自由度: 二原子分子では合計 6、三原子分子では 9 のはずだが、

残りの自由度は 分子振動だが、「等分配則」では無視されている
一方、固体中の原子振動は自由度として取り入れる

問題点:

- **なぜ分子の振動だけ無視するのか？**
- **低温の熱容量はデュロン･プティの法則に従わない**

なぜ分子内振動の自由度が消えたのか

Debye模型でデュロン－プティの法則が成立する条件:

$$x = \frac{\Theta_D}{T} = \frac{\hbar\omega}{k_B T} \ll 1$$

振動のエネルギー $\hbar\omega$ が熱エネルギー $k_B T$ より十分に小さいとき

等分配則も量子論でないと正しく説明できない

- エネルギーは量子化され、離散的な E_i $(i = 1, 2, 3, \cdots)$ となる
- エネルギー準位 E_i が熱エネルギー $k_B T$ (300Kで 25.9 meV) に比べて大きいと内部エネルギー、比熱に寄与しない

運動エネルギー: 速度の連続関数　○ (低温で固化すると凍結さsれ、振動の自由度になる)

回転エネルギー: 速度の連続関数　○ (低温で固化すると凍結され、振動の自由度になる)

振動エネルギー: $E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)$

典型的な固体の格子振動数　1 THz: $\hbar\omega =$ 4 meV << $k_B T$ @ T = 300 K　○

光学モード振動数　500 cm^{-1}: $\hbar\omega$ = 62 meV > $k_B T$ @ T = 300 K　×

-OHの伸縮振動数　3300 cm^{-1}: $\hbar\omega =$ 0.4 eV >> $k_B T$ @ T = 300 K　×