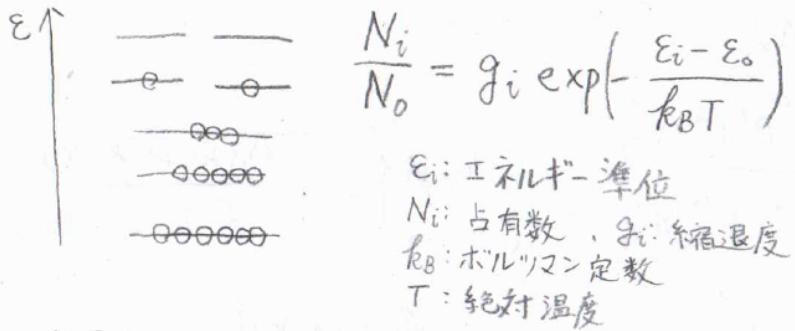


# 分子分配関数の内訳

## ★ 分配関数の定義

ボルツマン分布



## 分子分配関数

$$q = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{\epsilon_i - \epsilon_0}{k_B T}\right)$$

## 集合分配関数 (正準分配関数)

$$Q = \sum_i \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad R: \text{気体定数}$$

$E$ : モルあたりのエネルギー

相互作用がない単成分系

$$Q = \frac{q^N}{N!} \quad N: \text{全分子数}$$

## ★ 分子分配関数の内訳

それぞれの自由度が独立と近似

$$\epsilon_i = \epsilon_i^T + \epsilon_i^R + \epsilon_i^V + \epsilon_i^E$$

並進 回転 振動 電子

(実際には、電子状態が変化すれば振動特性も変わる。回転定数も振動状態に依存する。)

$$\begin{aligned}
 q &= \sum_{\text{all } i} g_i^T g_i^R g_i^V g_i^E \exp\left(-\frac{\epsilon_i^T + \epsilon_i^R + \epsilon_i^V + \epsilon_i^E}{k_B T}\right) \\
 &= \left\{ \sum_i g_i^T \exp\left(-\frac{\epsilon_i^T}{k_B T}\right) \right\} \left\{ \sum_i g_i^R \exp\left(-\frac{\epsilon_i^R}{k_B T}\right) \right\} \\
 &\quad \times \left\{ \sum_i g_i^V \exp\left(-\frac{\epsilon_i^V}{k_B T}\right) \right\} \left\{ \sum_i g_i^E \exp\left(-\frac{\epsilon_i^E}{k_B T}\right) \right\} \\
 &= q^T q^R q^V q^E
 \end{aligned}$$

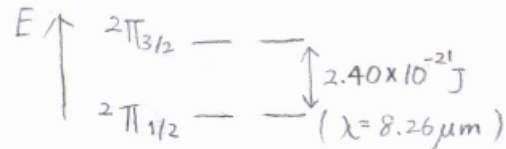
各項について考えれば、分子分配関数を近似的に求められる。

## ★ 電子分配関数

多くの分子で、基底状態からの励起エネルギーはさわめて大きく、基底状態のみが占有される。  $q^E = 1$

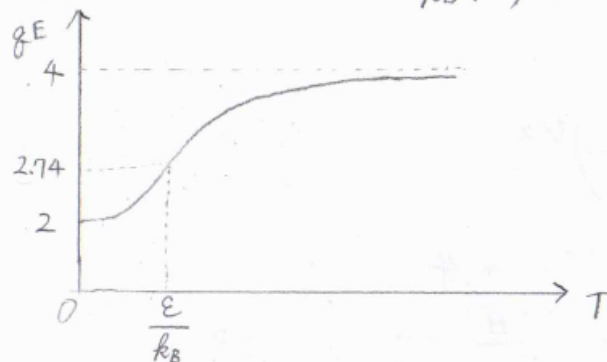
ただし、縮退した基底電子状態をもつときは、 $q^E = g_0^E$ となる。

※ NO など一部例外がある。



エネルギー差を  $\epsilon$  とすると

$$q^E = 2 + 2 \exp\left(-\frac{\epsilon}{k_B T}\right)$$



# ★ スピン分配関数

外部磁場 B のもとにある電子

$$E = 2 \mu_B B m_s$$

$$m_s = \pm \frac{1}{2}$$

$\mu_B$ : ホール磁子

$$\Delta E = \mu_B B - (-\mu_B B)$$

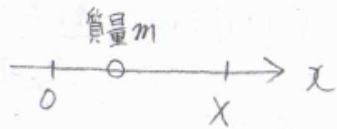
$$B = |B|$$

$$= 2 \mu_B B$$

$$g^S = 1 + \exp\left(-\frac{2\mu_B B}{k_B T}\right)$$

# ★ 並進分配関数

○ 一次元の箱



エネルギー準位

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mX^2}$$

$h$ : プランク定数

$n = 1, 2, 3, \dots$

$E_1$  を基準としたエネルギー

$$E_n = (n^2 - 1) \varepsilon, \quad \varepsilon = \frac{h^2}{8mX^2}$$

並進分配関数

$$g_x^T = \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{n^2 - 1}{k_B T} \varepsilon\right)$$

通常、実験室で使われる容器のサイズでは、並進エネルギー準位は間隔がきわめて小さくなる。

並進エネルギーを連続関数とみなすと。

$$g_x^T = \int_1^{\infty} \exp\left(-\frac{n^2 - 1}{k_B T} \varepsilon\right) dn \approx \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{n^2 \varepsilon}{k_B T}\right) dn$$

$$x^2 = \frac{n^2 \varepsilon}{k_B T} \text{ とおくと, } x > 0, n > 0 \text{ について } x = \sqrt{\frac{\varepsilon}{k_B T}} n, dx = \sqrt{\frac{\varepsilon}{k_B T}} dn$$

$$g_x^T = \sqrt{\frac{k_B T}{\varepsilon}} \int_0^{\infty} \exp(-x^2) dx$$

$$= \sqrt{\frac{k_B T}{\varepsilon}} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

$$= \sqrt{2\pi m k_B T} \cdot \frac{X}{h} \quad \text{並進分配関数は、箱の長さに比例する。}$$

$$\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \text{ とおくと, } g_x^T = \frac{X}{\Lambda}$$

$\Lambda$ : 熱波長 (熱的ド・ブローイ波長)

- $m$  や  $T$  の増大にもなると  $\Lambda$  は減少し、 $g_x^T$  は増加する。
- エネルギー準位の間隔が小さくなることで、励起可能な準位の数が増えることが原因

○ 三次元の場合

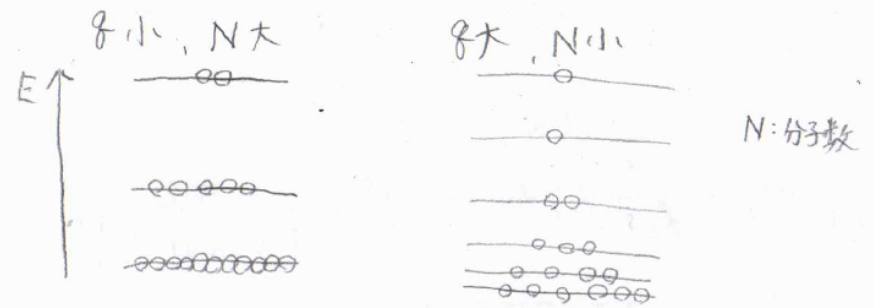
$$E_{n_1 n_2 n_3} = \varepsilon_{n_1}^{(x)} + \varepsilon_{n_2}^{(y)} + \varepsilon_{n_3}^{(z)}, \quad n_i = 1, 2, 3, \dots$$

$$g^T = g_x^T g_y^T g_z^T = \frac{(2\pi m k_B T)^{3/2}}{h^3} X Y Z$$

体積  $V = X Y Z$  より

$$g^T = \frac{V}{\Lambda^3}$$

自由に運動できる条件



分子1個あたりの励起可能な状態数  $g^T/N \gg 1$   
 平均の分子間距離  $d = (V/N)^{1/3}$  とすると、

$$\frac{g^T}{N} = \frac{V}{N\Lambda^3} = \frac{d^3}{\Lambda^3} \gg 1$$

$$\frac{d}{\Lambda} \gg 1$$

25°C の  $H_2$   $\Lambda = 71 \text{ pm}$

1 mol の気体を入れる容器の体積  $V \gg 210 \text{ mm}^3$

### ★ 振動分配関数

調和振動子のエネルギー準位

$$E_n = (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$g^V = \sum_{v=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{v\hbar\omega}{k_B T}\right)$$

$k$ : 力の定数  
 $\mu$ : 換算質量

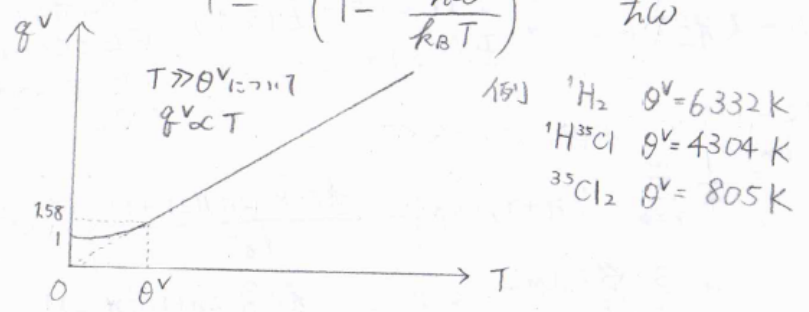
$$= \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)}$$

近似ができる条件

振動特性温度  $\theta^V = \frac{\hbar\omega}{k_B}$  とし、 $T \gg \theta^V$

そのとき、 $e^x = 1 + x + \frac{1}{2}x^2 + \dots$  より

$$g^V \approx \frac{1}{1 - \left(1 - \frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)} = \frac{k_B T}{\hbar\omega}$$



多原子分子の振動分配関数は、それぞれの基準振動モードの分配関数の積となる。

$$g^V = g^V(1) g^V(2) \dots$$

### ★ 回転分配関数

○ 直線型回転子

$$E_J = hc \tilde{B} J(J+1)$$

$J = 0, 1, 2, \dots$   
 $c$ : 光の速さ  
 $\tilde{B}$ : 回転定数

縮退度  $2J+1$

$$g^R = \sum_J (2J+1) \exp\left\{-\frac{hc \tilde{B} J(J+1)}{k_B T}\right\}$$

エネルギーを連続関数とみなすと、

$$g^R = \int_0^{\infty} (2J+1) \exp\left\{-\frac{hc \tilde{B} J(J+1)}{k_B T}\right\} dJ$$

$$x = \frac{hc \tilde{B} J(J+1)}{k_B T} \text{ とおくと、 } (2J+1) dJ = \frac{k_B T}{hc \tilde{B}} dx$$

$$g^R = \frac{k_B T}{hc \tilde{B}} \int_0^{\infty} \exp(-x) dx = \frac{k_B T}{hc \tilde{B}}$$

○ 対称回転子

$$E_{J, K, M_J} = hc \tilde{B} J(J+1) + hc(\tilde{A} - \tilde{B}) K^2$$

$J = 0, 1, 2, \dots$

$K = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$

$M_J = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$  縮退度  $2J+1$

JとKの条件を書き換えると

$$J = |K|, |K|+1, |K|+2, \dots$$

$$K = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

$$q^R = \sum_{J=0}^{\infty} \sum_{K=J}^J (2J+1) \exp\left(-\frac{E_{J,K,M_J}}{k_B T}\right)$$

$$= \sum_{K=-\infty}^{\infty} \sum_{J=|K|}^{\infty} (2J+1) \exp\left(-\frac{E_{J,K,M_J}}{k_B T}\right)$$

$$= \sum_{K=-\infty}^{\infty} \exp\left\{-\frac{\hbar c(\hat{A}-\tilde{B})K^2}{k_B T}\right\} \sum_{J=|K|}^{\infty} (2J+1) \exp\left\{-\frac{\hbar c\tilde{B}J(J+1)}{k_B T}\right\}$$

エネルギーを連続関数とみなすと

$$q^R = \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left\{-\frac{\hbar c(\hat{A}-\tilde{B})K^2}{k_B T}\right\} \int_{|K|}^{\infty} (2J+1) \exp\left\{-\frac{\hbar c\tilde{B}J(J+1)}{k_B T}\right\} dJ dK$$

$$\int_{|K|}^{\infty} (2J+1) \exp\left\{-\frac{\hbar c\tilde{B}J(J+1)}{k_B T}\right\} dJ = \frac{k_B T}{\hbar c\tilde{B}} \int_{\frac{\hbar c\tilde{B}}{k_B T}|K|( |K|+1)}^{\infty} \exp(-x) dx$$

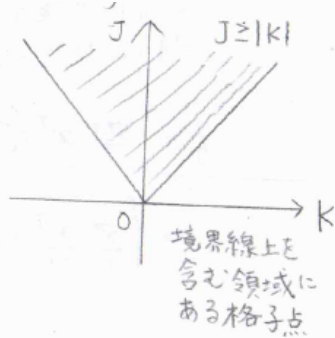
$$= \frac{k_B T}{\hbar c\tilde{B}} \exp\left\{-\frac{\hbar c\tilde{B}|K|( |K|+1)}{k_B T}\right\}$$

範囲内のほとんどのKについて  $|K|( |K|+1) \approx K^2$

$$q^R \approx \frac{k_B T}{\hbar c\tilde{B}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\hbar c\hat{A}K^2}{k_B T}\right) dK$$

$$= \frac{k_B T}{\hbar c\tilde{B}} \left(\frac{\pi k_B T}{\hbar c\hat{A}}\right)^{1/2}$$

$$= \left(\frac{k_B T}{\hbar c}\right)^{3/2} \left(\frac{\pi}{\hat{A}\tilde{B}^2}\right)^{1/2}$$



○ 非対称回転子

$$q^R = \left(\frac{k_B T}{\hbar c}\right)^{3/2} \left(\frac{\pi}{\hat{A}\tilde{B}\tilde{C}}\right)^{1/2}$$

○ 球対称回転子

$$q^R = \left(\frac{k_B T}{\hbar c}\right)^{3/2} \left(\frac{\pi}{\tilde{B}^3}\right)^{1/2}$$

以上の回転近似が許される条件

回転特性温度  $\theta^R = \frac{\hbar c\tilde{B}}{k_B}$  とし  $T \gg \theta^R$

直線型回転子  $q^R = T/\theta^R$

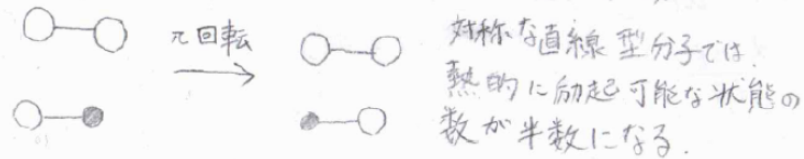
例)  $^1\text{H}_2$   $\theta^R = 87.6 \text{ K}$

$^1\text{H}^{35}\text{Cl}$   $\theta^R = 15.2 \text{ K}$

$^{14}\text{N}_2$   $\theta^R = 2.88 \text{ K}$

$^{35}\text{Cl}_2$   $\theta^R = 0.351 \text{ K}$

\* 回転状態の数の過大評価に注意が必要



対称数  $\sigma$  を導入

直線型回転子  $q^R = \frac{T}{\sigma \theta^R}$

非直線型回転子  $q^R = \frac{1}{\sigma} \left(\frac{k_B T}{\hbar c}\right)^{3/2} \left(\frac{\pi}{\hat{A}\tilde{B}\tilde{C}}\right)^{1/2}$

$\sigma$  は、分子の回転部分群 (恒等操作と回転操作のみ考えた群) の位数

例)  ${}^1\text{H}_2 (D_{\infty h}) \{E, C_2\} \sigma = 2$

${}^1\text{H}^2\text{H} (C_{\infty v}) \{E\} \sigma = 1$

$\text{NH}_3 (C_{3v}) \{E, 2C_3\} \sigma = 3$

$\text{C}_6\text{H}_6 (D_{6h}) \{E, 2C_6, 2C_3, C_2, 3C_2', 3C_2''\} \sigma = 12$

(対称数の量子力学的起源)

パウリの原理

フェルミ粒子について  $\Psi(1,2) = -\Psi(2,1)$

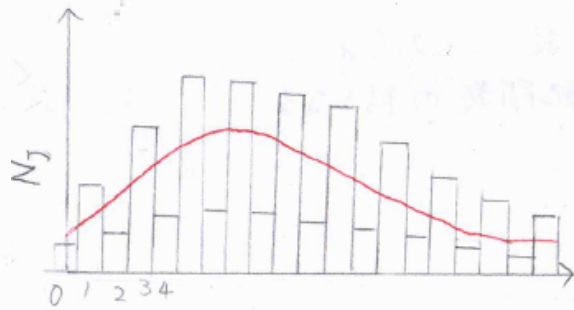
ボース粒子について  $\Psi(1,2) = \Psi(2,1)$

= 原子分子をただけ  
回転させるのは、原子の  
ラベルを入れ替えること  
と同じ。

${}^1\text{H}_2$  について.

$$q^R = \frac{1}{4} \sum_{n=0}^{\infty} (4n+1) \exp\left\{-\frac{hc\tilde{B}(2n)(2n+1)}{k_B T}\right\} \quad \text{パラ水素}$$

$$+ \frac{3}{4} \sum_{n=0}^{\infty} (4n+3) \exp\left\{-\frac{hc\tilde{B}(2n+1)(2n+2)}{k_B T}\right\} \quad \text{オルト水素}$$



$$q^R \approx \frac{1}{2} \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) \exp\left\{-\frac{hc\tilde{B}j(j+1)}{k_B T}\right\}$$

核スピンの異なっても、 $T \gg \theta^R$   
ならば、同様に近似できる。