

分子分配関数の内訳

★ 分配関数の定義

ボルツマン分布

$$\varepsilon \uparrow \quad \text{---} \quad \frac{N_i}{N_0} = g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_0}{k_B T}\right)$$

ε_i : エネルギー準位
 N_i : 占有数, g_i : 縮退度
 k_B : ボルツマン定数
 T : 绝对温度

分子分配関数

$$f = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_0}{k_B T}\right)$$

集合分配関数 (正準分配関数)

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

E : モルあたりのエネルギー

相互作用がない单成分系

$$Q = \frac{g^N}{N!} \quad N: 全分子数$$

★ 分子分配関数の内訳

それぞれの自由度が独立と近似

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

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しうる。)

$$f = \sum_{all i} g_i^T g_i^R g_i^V g_i^E \exp\left(-\frac{\varepsilon_i^T + \varepsilon_i^R + \varepsilon_i^V + \varepsilon_i^E}{k_B T}\right)$$

$$= \left\{ \sum_i g_i^T \exp\left(-\frac{\varepsilon_i^T}{k_B T}\right) \right\} \left\{ \sum_i g_i^R \exp\left(-\frac{\varepsilon_i^R}{k_B T}\right) \right\}$$

$$\times \left\{ \sum_i g_i^V \exp\left(-\frac{\varepsilon_i^V}{k_B T}\right) \right\} \left\{ \sum_i g_i^E \exp\left(-\frac{\varepsilon_i^E}{k_B T}\right) \right\}$$

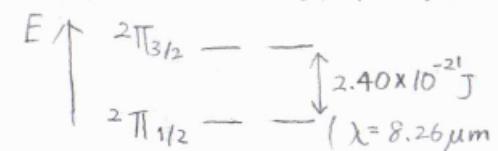
$$= f^T f^R f^V f^E$$

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

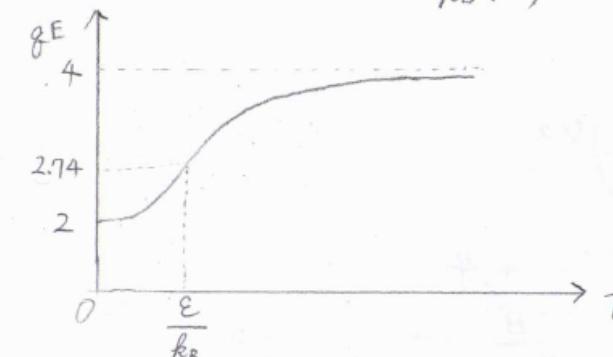
多くの分子で、基底状態からの励起エネルギーはさわめて大きく、基底状態のみが占有される。 $f^E = 1$

ただし、縮退した基底電子状態をもつときは、 $f^E = g_0^E$ となる。
※ NOなど一部例外がある。



エネルギー差を ε とすると

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



★スピニン分配関数

外部磁場 B の中にある電子

$$E = 2\mu_B B m_s$$

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

μ_B : ホーリー磁子

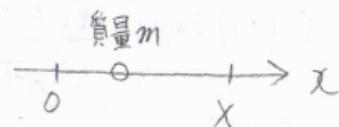
$$\Delta E = \mu_B B - (-\mu_B B)$$

$$= 2\mu_B B$$

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

★並進分配関数

○一次元の箱



エネルギー準位

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mX^2} \quad h: \text{プランク定数}$$

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。

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

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

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

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

$$= \sqrt{2\pi m k_B T} \cdot \frac{\chi}{h}$$

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

Λ : 熱波長(熱的ド・ブロイ波長)

m や T の増大とともに Λ 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

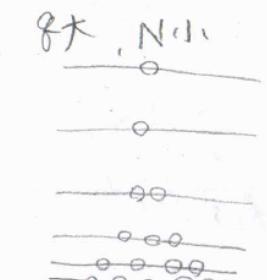
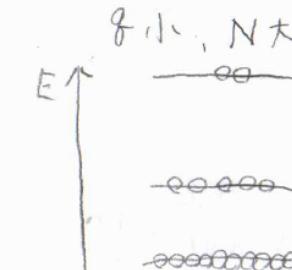
$$E_{n_1 n_2 n_3} = E_{n_1}^{(x)} + E_{n_2}^{(y)} + E_{n_3}^{(z)}, \quad n_i = 1, 2, 3, \dots$$

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

体積 $V = XYZ$ より

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

自由に運動できる条件



N: 分子数

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 $\Lambda = 71 \text{ pm}$

1mol 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

$$E_v = (v + \frac{1}{2}) \hbar \omega$$

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

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

$$k: 力の定数$$

$$\mu: 構成質量$$

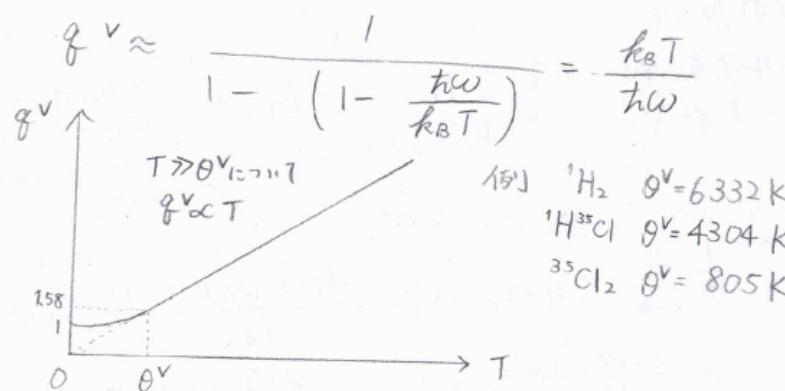
$$g^v = \sum_{v=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{v\hbar\omega}{k_B T}\right)$$

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

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、 $e^x = 1 + x + \frac{1}{2}x^2 + \dots$ が)



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

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

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

c: 光の速さ

\tilde{B} : 回転定数

縮退度 $2J+1$

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

エネルギーを連続関数とみなす。

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

$$\chi = \frac{\hbar c \tilde{B} J(J+1)}{k_B T} \text{ とおくと, } (2J+1) dJ = \frac{k_B T}{\hbar c \tilde{B}} dx$$

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

○ 対称回転子

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

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

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

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

J と K の条件を書き換えると

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

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

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

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

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

エネルギーを連続関数とみなすと

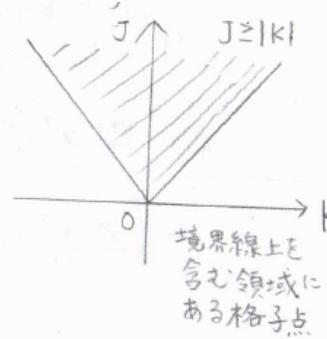
$$\begin{aligned} g^R &= \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left\{-\frac{\hbar c(\hat{A}-\hat{B})K^2}{k_B T}\right\} \int_{|K|}^{\infty} (2J+1) \exp\left\{-\frac{\hbar c\tilde{B}J(J+1)}{k_B T}\right\} dJ dk \\ &\int_{|K|}^{\infty} (2J+1) \exp\left\{-\frac{\hbar c\tilde{B}J(J+1)}{k_B T}\right\} dJ = \frac{k_B T}{\hbar c\tilde{B}} \int_{|K|(|K|+1)}^{\infty} \exp(-x) dx \\ &= \frac{k_B T}{\hbar c\tilde{B}} \exp\left\{-\frac{\hbar c\tilde{B}|K|(|K|+1)}{k_B T}\right\} \end{aligned}$$

範囲内のはんどの K について $|K|(|K|+1) \approx K^2$

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

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

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



○ 非対称回転子

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

○ 球対称回転子

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

以上の回転近似が許される条件

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

直線型回転子 $g^R = T / \theta^R$

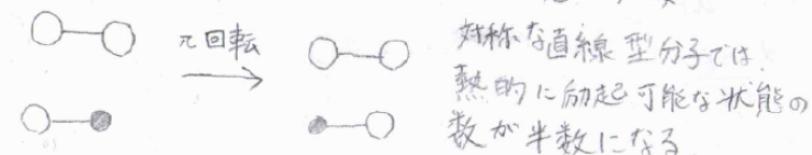
例) ${}^1H_2 \quad \theta^R = 87.6 \text{ K}$

${}^{35}HCl \quad \theta^R = 15.2 \text{ K}$

${}^{14}N_2 \quad \theta^R = 2.88 \text{ K}$

${}^{35}Cl_2 \quad \theta^R = 0.351 \text{ K}$

* 回転状態の数の過大評価に注意が必要



対称数 σ を導入

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

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

σ は、分子の回転部分群（恒等操作と回転操作のみ考慮した群）の位数

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

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

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

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

(対称数の量子力学的起源)

ハーリーの原理

エルミ粒子について $\Psi(1,2) = -\Psi(2,1)$

ボース粒子について $\Psi(1,2) = \Psi(2,1)$

二原子分子を元だけ
回転させるのは、原子の
ラベルを入れ替えること
と同じ

$$(4n+1) \exp \left\{ - \frac{\hbar c \tilde{B}(2n)(2n+1)}{k_B T} \right\} \quad \text{パラ水素}$$

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

