

## Part 2. 分子統計熱力学

OHP - 分子の基礎定数と熱力学関数

分子の並進, 回転, 振動, etc. → (分配関数) → エントロピー, 自由エネルギー, etc.

### 6 熱平衡状態

#### 6.1 ボルツマン分布

熱平衡分子集団中で、分子を状態  $i$  に見出す確率  $\propto \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right)$

$k$ : ボルツマン定数,  $T$ : 絶対温度,  $\varepsilon_i$ : 状態  $i$  のエネルギー

$$\exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right)$$

1 分子あたり      モルあたり  
 $kN_A = R$

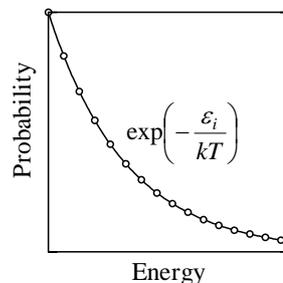


図 6.1 ボルツマン分布

ex.)  $\text{Br}_2$  分子を振動励起状態 ( $v=1$ ) と基底状態 ( $v=0$ ) の存在比  
 $= \exp(-h\nu_{10}/kT) = 0.21$  (at  $T=298\text{ K}$ ,  $\tilde{\nu}_{10} = 323\text{ cm}^{-1}$ )

状態  $i$  の多重度  $g_i$  を含めると、状態  $i$  にある分子数  $n_i$  は

$$n_i \propto g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right) \quad (6.1)$$

$$\frac{n_i}{N} = \frac{g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right)}{Q} \quad (6.2)$$

$$N = \sum_i n_i \quad (\text{総分子数})$$

$$Q = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right) \quad (\text{分配関数})$$

#### [多重度]

= 縮重度、縮退数  
 (異なる複数の状態が同じエネルギーに存在する)

振動: 多重度  $g(v) = 1$

回転: 多重度  $g(J) = 2J + 1$  (二次元回転; 直線分子)

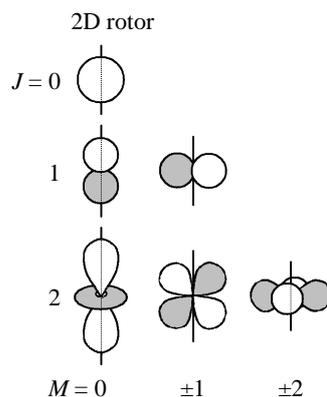


図 6.2 回転波動関数と多重度

OHP - CO 回転分布

ex.) CO の回転分布 (296 K)

赤外吸収の回転線強度分布

$$\propto \text{回転分布 } n(J) \propto g(J) \exp\left[-\frac{F(J)}{kT}\right] = (2J+1) \exp\left[-\frac{BJ(J+1)}{kT}\right] \quad (B \sim 1.92\text{ cm}^{-1})$$

#### 問題 6.1

- $\text{I}_2$  分子の振動 ( $\tilde{\nu} = 213\text{ cm}^{-1}$ ) を調和振動子と仮定し、 $v=0$  の存在比を 1 としたときの、室温 (298 K) における、 $v=1, 2, 3, 4$  の準位の存在比を求めよ。
- 剛体回転子近似のもとに、室温 (298 K) における HI 分子 ( $B = 6.5\text{ cm}^{-1}$ ) の回転分布を求めよ。( $J=0$  を 1 として存在比が 0.2 以下になる  $J$  まで計算せよ)

note:  $\frac{h\nu}{kT} = \frac{hc_0\tilde{\nu}}{kT} = 1.4388 \frac{\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]}{T[\text{K}]}$ ,  $\frac{B}{kT} = 1.4388 \frac{B[\text{cm}^{-1}]}{T[\text{K}]}$

## 6.2 統計力学的裏付

## [配置と重率]

OHP - 最優勢配置

ex-1 4 つの振動子が合計  $3h\nu$  のエネルギーを持つ場合

$$\text{総重率} = \frac{6!}{3!3!} = 20$$

箱は区別するが、玉は区別しないときの場合の数

配置  $(n_0, n_1, n_2, n_3)$ エネルギー  $0, 1, 2, 3 (h\nu)$  の分子の数が  $n_0, n_1, n_2, n_3$ ここでは、 $a), b), c)$  の 3 種類

各配置の重率：

$$W(a) = \frac{4!}{1!3!0!0!} = 4, \quad W(b) = \frac{4!}{2!1!1!0!} = 12, \quad W(c) = \frac{4!}{3!0!0!1!} = 4$$

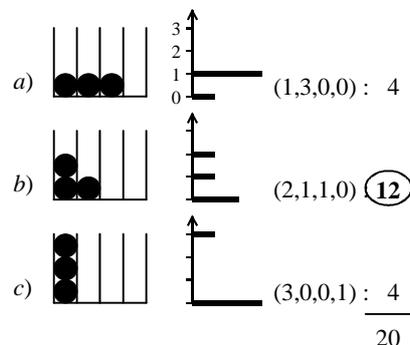
→ 配置  $b)$  が最優勢配置

図 6.3 配置と重率

ex-2 7 つの振動子,  $4h\nu$  のエネルギー総重率 = 210, 最優勢配置  $d)$ ,  $W(d) = 105$ ex-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

$$\ln W = \ln N! - \sum_i \ln n_i! \quad (6.3)$$

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

$$\ln W = N \ln N - \sum_i n_i \ln n_i \quad (6.4)$$

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 (未定乗数法を使う)

$$\frac{n_i}{N} = \exp(\alpha - \beta \varepsilon_i) = \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right)}{Q} \quad (6.5)$$