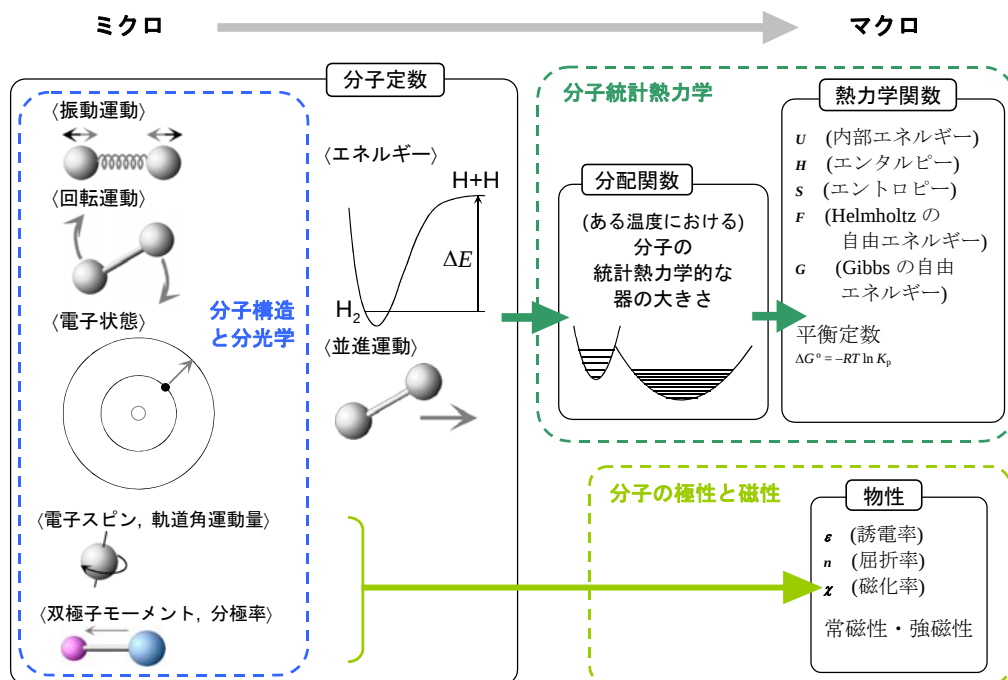


Part 2. 分子統計熱力学

[OHP] 分子のミクロな性質と物質のマクロな性質



第1部で分子のミクロな性質・運動を分光学を通して見てきた。第2部では物質のマクロな基本的性質である熱力学関数と、ミクロな性質・運動の関係を明確にしていく。

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 $\propto \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{kT}\right)$

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

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

1 分子あたり モルあたり

$kN_A = R$

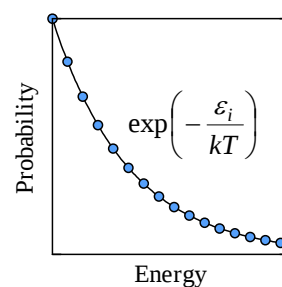
ex.) Br₂ 分子を振動励起状態 ($\nu = 1$) と基底状態 ($\nu = 0$) の存在比
 $= \exp(-h\nu_{10}/kT) = 0.21$ (at $T = 298$ K, $\tilde{\nu}_{10} = 323$ cm⁻¹)

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

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

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

$$N = \sum_i n_i \quad (\text{総分子数}), \quad q = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{kT}\right) \quad (\text{分配関数})$$



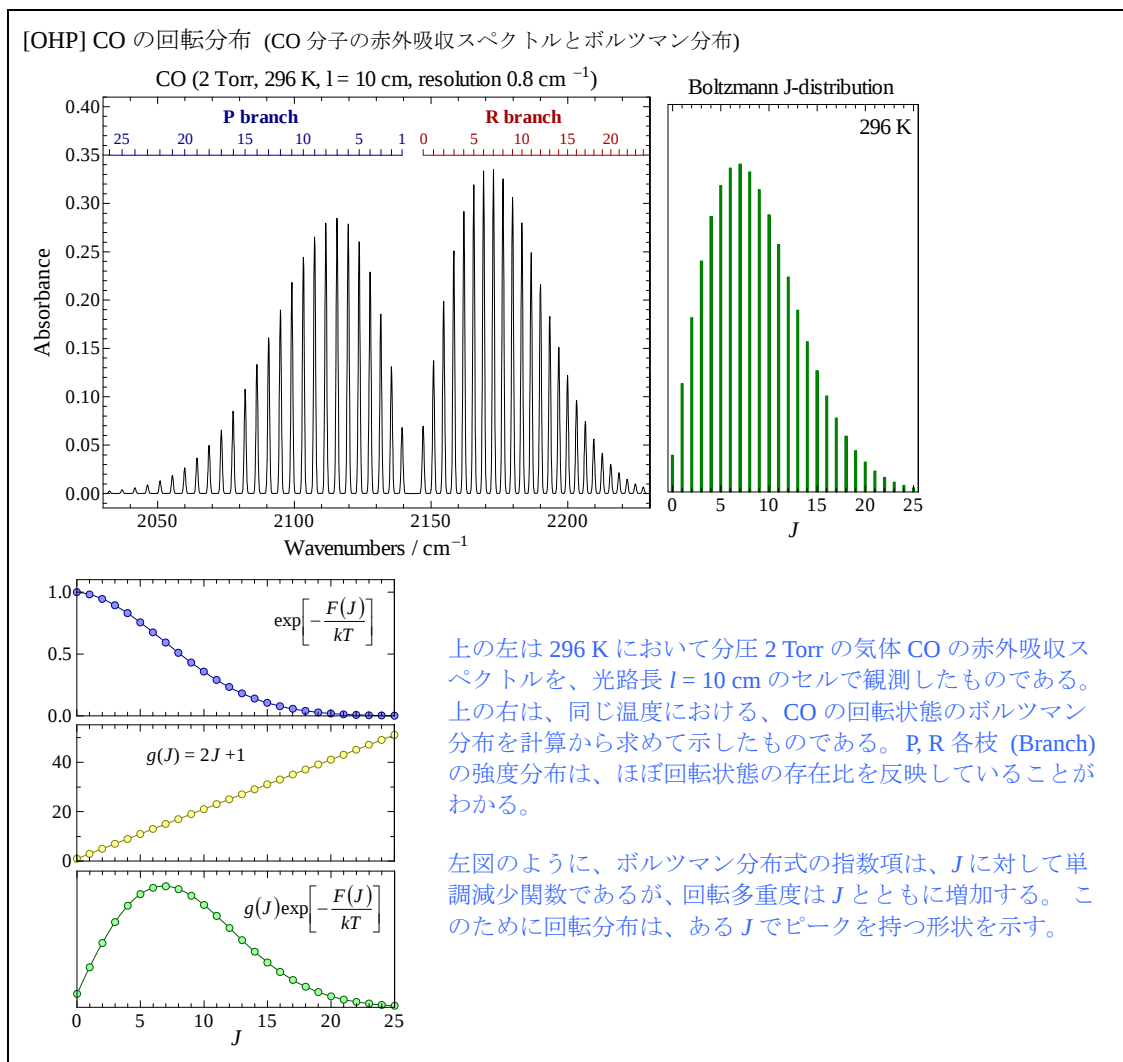
ボルツマン分布
(縮退のない場合)

[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)



ex.) CO 赤外吸収の回転線強度分布 $\propto$ 回転分布

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

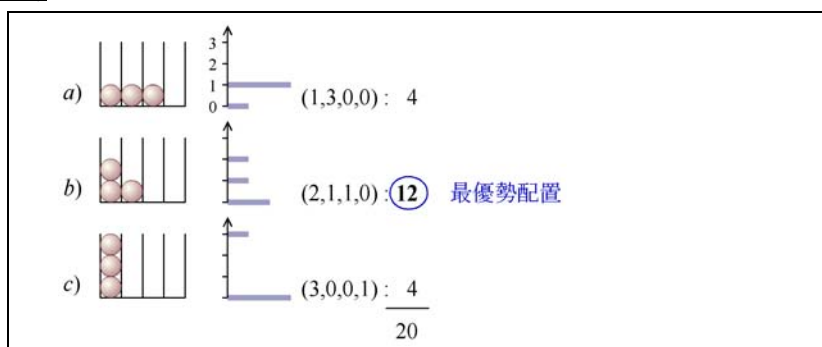
問題 6.1

- 1) 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。
- 2) 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: ボルツマン定数 $k = 0.69504 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1} \rightarrow \frac{h\nu}{kT} = \frac{\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]}{0.69504 T[\text{K}]}, \frac{B}{kT} = \frac{B[\text{cm}^{-1}]}{0.69504 T[\text{K}]}$

6.2 統計力学的裏付

[配置と重率]

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

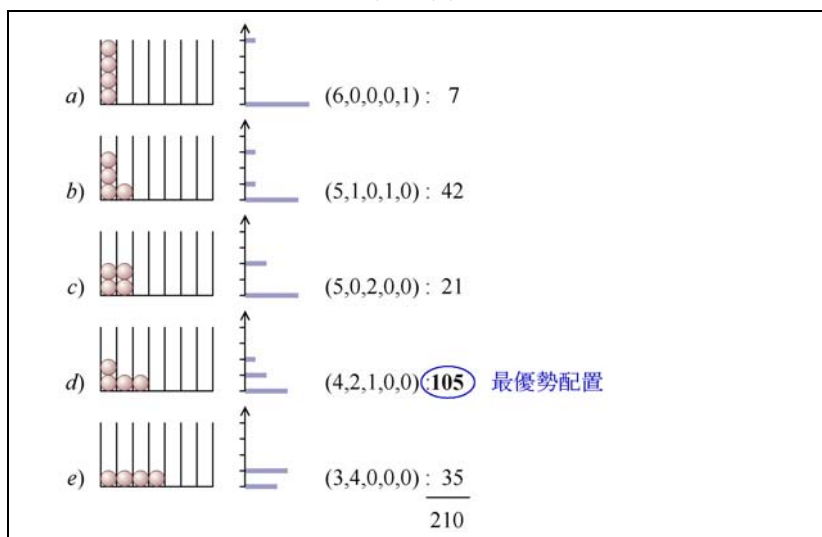
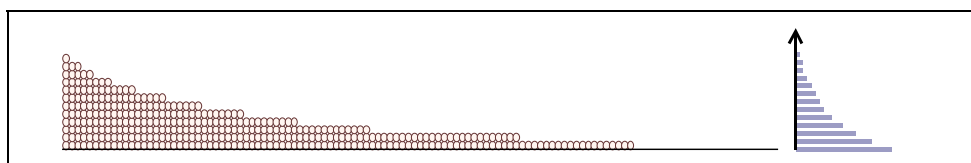
配置 (n_0, n_1, n_2, n_3) エネルギー $0, 1, 2, 3 (h\nu)$ の分子の数が n_0, n_1, n_2, n_3

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

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)

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