振動分配関数

調和振動子のエネルギー準位

$$\varepsilon_v = vh\nu,\ v = 0, 1, 2, \ldots \tag{7.3}$$

分配関数

$$Q_{vib} = \sum_{v=0}^{\infty} \exp\left[-vh\nu / kT\right] \ \ldots\ \text{等比級数}$$

$$Q_{vib} = \frac{1}{1-\exp(-h\nu / kT)} \tag{7.4}$$

- 分配関数 ~ 温度 T における、実効的な状態の数
  ~ 分子の存在しやすさ

回転分配関数

[直線分子]

分配関数

$$Q_{rot}^{\mathrm{2D}} = \sum_J g_J \exp(-\varepsilon_J / kT)$$

古典近似：和 $\rightarrow$ 積分

状態密度（単位エネルギーあたりの状態の数）

$$\rho_{rot}^{\mathrm{2D}} = g_J \frac{dJ}{d\varepsilon_J} = \frac{1}{B}$$

$$Q_{rot}^{\mathrm{2D}} = \int_0^{\infty} \rho_{rot}^{\mathrm{2D}} \exp(-\varepsilon_J / kT) d\varepsilon_J = \frac{kT}{B} \tag{7.5}$$

[非直線分子]

$$Q_{rot}^{\mathrm{3D}} = \sqrt{\pi}\left(\frac{kT}{A}\frac{kT}{B}\frac{kT}{C}\right)^{1/2} \tag{7.6}$$

問題 7.1

C_2 分子の基底状態 $X\,^1\Sigma_g^+$ ($g_{elec} = 1, \tilde{\nu} = 1828\ \mathrm{cm^{-1}}, B = 1.811\ \mathrm{cm^{-1}}$) と励起状態 $a\,^3\Pi_u$ ($g_{elec} = 6, \tilde{\nu} = 1618\ \mathrm{cm^{-1}}, B = 1.624\ \mathrm{cm^{-1}}, \Delta E = 716.2\ \mathrm{cm^{-1}}$) の 298 K, 1000 K における平衡定数を求めよ。

並進分配関数

[一次元並進]

・長さ l の一次元箱中の分子 (質量 m) の並進運動

エネルギー準位 ：

$$\varepsilon_n = \frac{h^2 n^2}{8ml^2},\ n = 1, 2, 3, \ldots \tag{7.7}$$

分配関数 ：

$$Q_{trans}^{\mathrm{1D}} = \int_0^{\infty} \rho_{trans}^{\mathrm{1D}} \exp(-\varepsilon_n / kT) d\varepsilon_n$$

$$= \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{1/2} l \tag{7.8}$$

[三次元並進]

・$l_x \times l_y \times l_z$ の箱中の並進運動

分配関数

x, y, z 方向の並進運動は独立

$$Q_{trans}^{\mathrm{3D}} = Q_{trans}^{\mathrm{1D}}(x) Q_{trans}^{\mathrm{1D}}(y) Q_{trans}^{\mathrm{1D}}(z)$$

$$= \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} l_x l_y l_z \tag{7.9}$$

単位体積あたりの分配関数

$$Q_{trans}^{\circ} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \tag{7.10}$$

[相対並進(三次元)]

・$m \rightarrow \mu$ (換算質量)

$$Q_{trans}^{\circ} = \left(\frac{2\pi \mu kT}{h^2}\right)^{3/2} \tag{7.11}$$