

振動分配関数

調和振動子のエネルギー準位

$$\varepsilon_v = \nu h \nu, \nu = 0, 1, 2, \dots \quad (7.3)$$

分配関数

$$Q_{vib} = \sum_{\nu=0}^{\infty} \exp[-\nu h \nu / kT] \dots \text{等比級数}$$

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

- 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

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

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)

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

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

[非直線分子]

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

問題 7.1

C_2 分子の基底状態 $X^1\Sigma_g^+$ ($g_{elec} = 1, \tilde{\nu} = 1828 \text{ cm}^{-1}, B = 1.811 \text{ cm}^{-1}$) と励起状態 $a^3\Pi_u$ ($g_{elec} = 6, \tilde{\nu} = 1618 \text{ cm}^{-1}, B = 1.624 \text{ cm}^{-1}, \Delta E = 716.2 \text{ cm}^{-1}$) 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：

$$\varepsilon_n = \frac{h^2 n^2}{8ml^2}, n = 1, 2, 3, \dots \quad (7.7)$$

分配関数：

$$\begin{aligned} Q_{trans}^{1D} &= \int_0^{\infty} \rho_{trans}^{1D} \exp(-\varepsilon_n / kT) d\varepsilon_n \\ &= \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{1/2} l \end{aligned} \quad (7.8)$$

[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

$$\begin{aligned} Q_{trans}^{3D} &= Q_{trans}^{1D}(x) Q_{trans}^{1D}(y) Q_{trans}^{1D}(z) \\ &= \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} l_x l_y l_z \end{aligned} \quad (7.9)$$

単位体積あたりの分配関数

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

[相対並進(三次元)]

• $m \rightarrow \mu$ (換算質量)

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