

[物理化学標準]

以下の問 (1), (2) に答えよ. なお, k はボルツマン定数, T は温度である.

(1) エネルギーの間隔が等間隔なエネルギー準位をもつ系を考える. ここで, エネルギーの間隔は ε であり無限の準位をもつ. ボルツマン分布に従うとして, 縮退がない場合とある場合の以下の問に答えよ.

(a) 各準位に縮退がない場合について, 以下の問 (ア) ~ (エ) に答えよ.

(ア) 系の分子分配関数 q を ε, k, T などを用いて示せ. なお, x が $-1 < x < 1$ の場合は,

$$1+x+x^2+\dots=\frac{1}{1-x}$$
 の関係が知られている.

(イ) ある準位 i の占有率 p_i を, 準位 i のエネルギー ε_i , および ε, k, T などを用いて示せ.

(ウ) q と T の関係を, T が絶対零度に漸近する場合と無限大まで高くなる場合について答えよ.

(エ) この系が N 個の独立な調和振動子の集団である場合, ε はプランク定数 h と振動数 ν の積で表される. また, 内部エネルギー U は $U=U(0)+\frac{kT^2N}{q}\left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_V$ を用いて導かれる. ここで, $U(0)$ はゼロ点エネルギー, 添え字の V は体積を示している. 最低エネルギー準位, 第一励起エネルギー準位, および第二励起エネルギー準位のエネルギー値を示せ. また, この系の U およびエントロピー S を, N, h, ν, k, T などを用いて表し, その導出の過程も示せ.

(b) 次に, 各準位が二重縮退している場合について, 以下の問 (オ), (カ) に答えよ.

(オ) この系の分子分配関数を ε, k, T などを用いて示せ. また, その導出過程を示せ.

(カ) 第二励起エネルギー準位の占有率を, ε, k, T などを用いて示せ.

(2) 回転エネルギー準位 ε_J が, $\varepsilon_J=J(J+1)\frac{h^2}{8\pi^2I}$ で与えられる異なった二種類の原子からなる剛体二原子分子を考える. ここで, J は量子数を表し, h はプランク定数, I は分子の慣性モーメントである.

(c) この分子の $J=0, J=1, J=2$ の場合のそれぞれのエネルギー値および縮退度を示せ.

(d) この分子の回転に関する分子分配関数を, J, h, I, k, T などを用いて表せ.