

§10 原子・分子の内部自由度

閉殻電子配置を持つ希ガス原子の基底状態では、電子とそのスピンから合成される全角運動量は0であり、その分光学的状態は 1S_0 と表現される。電子状態に縮退はなく（縮退度 $g = 1$ ）、その結果、“内部自由度”に対する特別の配慮は不要である。希ガス原子が単原子理想気体のモデル物質となる理由である。しかし、希ガス原子とは異なり、一般の原子やイオンでは、電子やスピンに関する“内部自由度”が0ではない場合がある。 Fe^{3+} , Cr^{3+} , Gd^{3+} の磁性イオン (§7-5-4) のように、3d 副殻や4f 副殻が開殻である電子配置をもつ原子やイオンでは、電子・スピンの全角運動量は0ではなく、この種の“内部自由度”を考慮する必要がある。

一方、二原子分子や多原子分子では、分子全体の並進運動の自由度の他に、回転、振動の運動の自由度がある。さらに、分子の電子状態や構成原子の原子核のエネルギー状態が変化する自由度も考えられる。これら並進運動以外の自由度は、一括して、分子の内部自由度と呼ばれる。ここでは、原子・イオンや分子の内部自由度がどのように熱力学量に反映されるのかを、統計力学から考える。

10-1) N 粒子系単原子理想気体に対する正準分布分配関数

これまでの理想気体の議論では、暗黙の内に希ガスの単原子ガスを想定して、質点の並進運動のみを議論してきた。質点であるから、回転や振動の自由度は考えなくても良い。その結果として、小正準分布から Sackur-Tetrode（ザックール・テトロード）の式、

$$S(E) = k_B N \left\{ \ln \left[\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \cdot \left(\frac{V}{N} \right) \right] + \frac{5}{2} \right\} \quad \S 6-3-4 \text{ (93)}$$

を導いた (§6-3-4). この式は希ガス(Ne, Ar, Kr)のエントロピーの実測値と良く合致することを見た(表 6-1). しかし, §7-5-4 で述べた Fe^{3+} , Cr^{3+} , Gd^{3+} の単原子イオンガスを想定した場合, 各磁性イオンは質点とみなすことができるものの, 量子論的内部構造を持つ事実は無視できない. 磁性を示すこと自体がその内部構造の反映であり, エントロピーなどの熱力学量にもその寄与を考える必要がある. 単原子気体のエントロピーに対する Sackur-Tetrode の式に, 原子・イオンの内部自由度に起因する項を新たに加える必要がある. 単原子・イオンの理想気体を考える場合も, 結果として, 内部自由度として単原子・イオンの電子状態を考慮した分配関数を考えねばならない.

ここでは, まず, 正準分布の考え方から, 内部自由度を持たない N 粒子系の分配関数がどのように表現できるかを確認し, 内部自由度を持つ理想気体や分子については次節以降で考える.

N 粒子系が N 個の 1 粒子系の「弱い結合」系であるなら, 付録 7 の最後に述べたように, その正準分布の分配関数は, N 個が区別できる場合は,

$$Z(\beta, V, N) = [Z(\beta, V, 1)]^N \quad (1)$$

である. しかし, N 個の粒子が非局在し, 相互に区別でき出来ない場合は, 次のように, Gibbs の補正が必要になる.

$$Z(\beta, V, N) = \frac{[Z(\beta, V, 1)]^N}{N!} \quad (2)$$

このように, N 粒子系の正準分布分配関数 $Z(T, V, N)$ は, 1 粒子系の正準分布の分配関数 $Z(\beta, V, N = 1)$ で与えられる. §8-4 に記したように, N 粒子系の正準分

布分配関数 $Z(T,V,N)$ が得られれば、その熱力学量はその分配関数 $Z(T,V,N)$ を用いて直ちに得られる (§8-4 の(36-1)~(36-5)を参照)。調和振動子からなる巨視的結晶と理想気体の場合について、これを確認しておこう。

§7-5-1 で示したように、1 個の調和振動子に対す正準分配関数は

$$Z = \exp(-\beta\hbar\omega/2) \sum_{j=0}^{\infty} \exp(-\beta\hbar\omega j) = \frac{\exp(-\beta\hbar\omega/2)}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)} \quad \text{§7-5-1 (25)}$$

である。また、 $\sinh(x) \equiv (1/2)(e^x - e^{-x})$ を用いると、これは

$$\frac{\exp(-\beta\hbar\omega/2)}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)} = \frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega/2) - \exp(-\beta\hbar\omega/2)} = \frac{1}{2\sinh(\beta\hbar\omega/2)}$$

とも表現できる。N 個の調和振動子からなる巨視的結晶では、振動子は相互に区別できるから、(1) が正準分配関数を与える：

$$Z(\beta,V,N) = [Z(\beta,V,1)]^N = \left(\frac{\exp(-\beta\hbar\omega/2)}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)} \right)^N = [2\sinh(\beta\hbar\omega/2)]^{-N}. \quad (3)$$

これより $\ln Z(\beta,V,N)$ とこの偏微分をつくり、§8-4 の(36-1)~(36-5)に代入することで巨視的結晶の熱力学量を表現できる。その結果は、小正準分布から求めたものの (§6-2-4) と一致する。

一方、N 粒子系の理想気体は次のようになる。§6-3-3 で議論したように、体積 V の立方体内に存在する 1 個の自由粒子が取り得る離散的な量子状態は、エネルギーが E 以下である全ての量子状態（微視的状态）の数を $W(0,E)$ とすると、

$$W(0,E) = \frac{1}{8} \cdot \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{V}{(\pi\hbar)^3} \cdot (2mE)^{3/2} \quad \text{§6-3-3-(74-1)}$$

であった。これは状態数の積算値であるから、状態密度と微小エネルギー範囲の積である $\Omega(E)\Delta E$ に直すと、

$$\Omega(E)\Delta E = \frac{dW(0,E)}{dE} \Delta E = \frac{V}{4\pi^2} \cdot \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \cdot E^{1/2} \cdot \Delta E$$

となる．立方体 V 中の 1 個の自由粒子に対する正準分布分配関数は

$$\begin{aligned} Z(\beta, V, 1) &= \int_0^{\infty} \exp(-\beta E) \Omega(E) dE \\ &= \frac{V}{4\pi^2} \cdot \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \cdot \int_0^{\infty} e^{-\beta E} \cdot E^{1/2} dE \end{aligned} \quad (4)$$

となる．最後の積分は $x = E^{1/2}$ おくと，ガウスの積分（付録 1）が使える．

$$\int_0^{\infty} e^{-\beta E} \cdot E^{1/2} dE = 2 \int_0^{\infty} x^2 e^{-\beta x^2} dx = \frac{1}{2\beta} \sqrt{\frac{\pi}{\beta}}$$

となるので，1 粒子の正準分配関数は

$$Z(\beta, V, 1) = \frac{V}{8} \cdot \left(\frac{2mk_B T}{\pi \hbar^2}\right)^{3/2} = V \cdot \left(\frac{2\pi \cdot mk_B T}{h^2}\right)^{3/2} = \frac{V}{(\lambda_T)^3} \quad (5)$$

となる．第二の等式では， $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ と § 6-3-3 で述べた「熱的ドブロイ (de Broglie)

波長」 $\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi mk_B T}}$ を使っている．熱的ドブロイ波長を使うと式は著しく簡

単になる．Sackur-Tetrode の式も熱的ドブロイ波長を使うと，

$$S(E) = k_B N \left\{ \frac{5}{2} + \ln \left[\left(\frac{V}{N} \right) (\lambda_T)^{-3} \right] \right\} \quad (6)$$

と比較的簡単な表現となる．

§ 6-3-3 で述べたように，非局在系である N 粒子系理想気体には，(2) の Gibbs

の補正を伴う式を用いなければならない．従って， N 粒子系の分配関数は

$$Z(\beta, V, N) = \frac{[Z(\beta, V, 1)]^N}{N!} = \frac{V^N}{N! (\lambda_T)^{3N}} \quad (7)$$

となる．

§ 8-4 に記したように，熱力学量は正準分布の分配関数 $Z(T, V, N)$ を用いて以下のように表現される．

$$U = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{V, N} \quad \text{§ 8-4 (36-1)}$$

$$S = k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{V,N} + k_B \ln Z \quad \S 8-4 (36-2)$$

$$F = U - TS = -k_B T \ln Z \quad \S 8-4 (36-3)$$

$$P = k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{T,N} \quad \S 8-4 (36-4)$$

$$\mu = -k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial N} \right)_{T,V} \quad \S 8-4 (36-5)$$

(7)の $Z(\beta, V, N) = \frac{[Z(\beta, V, 1)]^N}{N!} = \frac{V^N}{N! (\lambda_T)^{3N}}$ と §8-4 (36-1)~(36-5) を用いて, 理想気体

の熱力学量を正準分布から求めてみよう. この分配関数の対数は,

$$\ln Z(\beta, V, N) = N \ln Z(\beta, V, 1) - \ln N! = N \ln V - 3N \ln \lambda_T - \ln N!$$

である. スターリングの近似 ($\ln N! \approx N \ln N - N$) を使うと,

$$\begin{aligned} \ln Z(\beta, V, N) &= N \{ \ln Z(\beta, V, 1) - \ln N + 1 \} \\ &= N (\ln V - 3 \ln \lambda_T - \ln N + 1) \\ &= N \{ \ln(V/N) - 3 \ln \lambda_T + 1 \} \end{aligned} \quad (8)$$

となる. また, (8)の温度微分は,

$$\frac{\partial \ln Z(\beta, V, N)}{\partial T} = -3N (1/\lambda_T) \frac{\partial \lambda_T}{\partial T} = \frac{3}{2} \cdot \frac{N}{T} \quad (9-1)$$

となる. 体積微分は,

$$\frac{\partial \ln Z(\beta, V, N)}{\partial V} = \frac{N}{V} \quad (9-2)$$

である. 粒子数に依る微分は,

$$\frac{\partial \ln Z(\beta, V, N)}{\partial N} = \ln V - \ln N - 3 \ln \lambda_T = \ln \left[\left(\frac{V}{N} \right) (\lambda_T)^{-3} \right] \quad (9-3)$$

となる. 従って, (8), (9-1)~(9-3)を §8-4 (36-1)~(36-5)に代入すると,

$$U = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{3}{2} k_B N T \quad (10-1)$$

$$\begin{aligned}
S &= k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{V,N} + k_B \ln Z = \frac{3}{2} k_B N + k_B N \{ \ln(V/N) - 3 \ln \lambda_T + 1 \} \\
&= k_B N \left\{ \frac{5}{2} + \ln \left[\left(\frac{V}{N} \right) (\lambda_T)^{-3} \right] \right\} \quad (10-2)
\end{aligned}$$

$$F = -k_B T \ln Z = -N k_B T \{ \ln(V/N) - 3 \ln \lambda_T + 1 \} \quad (10-3)$$

$$P = k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{T,N} = k_B T \left(\frac{N}{V} \right) \quad (10-4)$$

$$\mu = -k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial N} \right)_{T,V} = -k_B T \ln \left[\left(\frac{V}{N} \right) (\lambda_T)^{-3} \right] \quad (10-5)$$

が得られる．(10-1)～(10-5)の結果は，正準分布から求めた理想気体の熱力学量である．Sackur-Tetrode の式も含めて，小正準分布から得た結果（§ 6-3-6）に一致する．§ 6-3-6 では化学ポテンシャルを次のように表現した：

$$\mu = -k_B T \ln \left\{ \left[\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right]^{3/2} \cdot \left(\frac{k_B T}{P} \right) \right\} \quad \text{§ 6-3-6 (101)}$$

しかし，これは(10-4)の理想気体の状態方程式から，

$$\left[\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right]^{3/2} \cdot \left(\frac{k_B T}{P} \right) = (\lambda_T)^{-3} \cdot (V/N)$$

となり，§ 6-3-6 (101)は (10-5)に一致している．理想気体の熱力学量や状態方程式は，小正準分布よりも正準分布から求める方が簡単であることが判る．

後に内部自由度に対する分配関数を考えるが，その際には(10-3)の F と(5)の 1 粒子正準分配関数 $Z(\beta, V, 1)$ の直接的関係を参照するので，これをここで確認しておく．

$$F = -k_B T \ln Z = -N k_B T \{ \ln(V \cdot \lambda_T^{-3}) - \ln N + 1 \} \quad (10-3)$$

$$Z(\beta, V, 1) = \frac{V}{8} \cdot \left(\frac{2m k_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} = \frac{V}{(\lambda_T)^3} \quad (5)$$

から，両者の直接関係は，

$$\begin{aligned}
 F &= -Nk_B T \{ \ln Z(\beta, V, 1) - \ln N + 1 \} \\
 &= -Nk_B T \{ \ln \left[\frac{Z(\beta, V, 1)}{N} \right] + 1 \}
 \end{aligned}
 \tag{10-6}$$

である．

また，(10-5)の $\mu = -k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial N} \right)_{T,V} = -k_B T \ln \left[\left(\frac{V}{N} \right) (\lambda_T)^{-3} \right]$ も，Gibbs の自由エネルギーと化学ポテンシャルの間の次の関係

$$G = N\mu \tag{§ 9-3-(52)}$$

に注意すると，

$$G = -Nk_B T \ln \left[\left(\frac{V}{N} \right) (\lambda_T)^{-3} \right] = -Nk_B T \ln \left[\frac{Z(\beta, V, 1)}{N} \right] \tag{10-7}$$

である． Gibbs の自由エネルギーも，このような形で，1粒子分配関数と直接結びついている．(10-7)と(10-6)から $(G - F)$ を作ると，

$$G - F = Nk_B T = PV$$

であることがわかる． § 9-3-(56)に対応する．

以上の結果に留意して，内部自由度をもつ理想気体について考えよう．

10-2) 単原子及び分子の内部自由度

10-2-1) 内部自由度をもつ単原子理想気体

ここでは内部自由度を持つ N 個の単原子理想気体を考える．単原子理想気体には単原子イオンの理想気体も含めて考える．内部自由度を持つ 1 粒子系自体も「弱い結合」系であると考えて良い (付録 7)．即ち，1 粒子のエネルギーは，1 粒子の並進運動エネルギー (E_{trans}) と 1 粒子の内部自由度に対応するエネルギー (E_{int}) の和で与えられ，従って，1 粒子分配関数 $Z(\beta, V, 1)$ は，並進運動に関する分配関数 $Z_{trans}(\beta, V, 1)$ と内部自由度に対する分配関数 $Z_{int}(\beta, V, 1)$ の積で近似できると考える．

$$Z(\beta, V, 1) = Z_{trans}(\beta, V, 1) \cdot Z_{int}(\beta, V, 1) \quad (11)$$

$Z_{trans}(\beta, V, 1)$ は，前節で議論した内部自由度を持たない理想気体粒子に対する $Z(\beta, V, 1)$ のことである． N 個の粒子が非局在し区別でき出来ない為，Gibbs の補正が必要になるのは，内部自由度を持たない理想気体の場合と同じである．

$$Z(\beta, V, N) = \frac{[Z_{trans}(\beta, V, 1) \cdot Z_{int}(\beta, V, 1)]^N}{N!} \quad (12)$$

となる．

内部自由度に対する 1 粒子分配関数 $Z_{int}(\beta, V, 1)$ を考えるに当っては，準備作業が必要である．少なくとも，

- (i) 粒子の統計性の問題，
- (ii) 分子の内部自由度との関連，
- (iii) 単原子 (イオン) の電子状態，

などについて述べねばならない．(i)では，フェルミ分布とボーズ分布について

簡単に記し、単原子（イオン）であれ分子であれ、通常の内部自由度となる量子状態はボルツマン分布で考えて良いことを述べる．また (ii)では、統計力学での内部自由度は、単原子（イオン）であれ分子であれ、形式的には、同じように記述できることを指摘し、内部自由度が熱力学量にどのように反映するかを述べる．(iii)では、単原子（イオン）の内部自由度としての電子状態の取り扱いについて述べる．

10-2-2) 粒子の統計性：フェルミ分布，ボーズ分布，ボルツマン分布

量子論によれば、箱の中の理想気体原子のように、非局在の同一粒子の一つを他から区別することはできない．そして、各粒子は、「フェルミ粒子」(fermion)か「ボーズ粒子」(boson)のどちらかに分類される．その粒子のスピン量子数が半整数値($1/2, 3/2, 5/2, \dots$)である場合が「フェルミ粒子」で、粒子のスピン量子数が整数値($0, 1, 2, \dots$)である場合が「ボーズ粒子」である．

電子(e)，陽子(p)，中性子(n)は、いずれも、スピンの $(1/2)$ のフェルミ粒子である．光子はボーズ粒子である．この議論は小出の量子力学Ⅱ^{7,6)}の11-13章を参照されたい．複合粒子である原子やそのイオンは、フェルミ粒子である電子，陽子，中性子から構成されているので、複合粒子（原子やそのイオン）が奇数個のフェルミ粒子から成る場合は、その複合粒子全体のスピン量子数は半整数となり、フェルミ粒子である．偶数個のフェルミ粒子から成る複合粒子のスピン量子数は整数であるから、その複合粒子はボーズ粒子である．例えば、原子を例に考えると、

質量数 1 の水素原子 ($H=p+e$) \rightarrow ボーズ粒子

質量数 2 の水素原子 ($D=p+n+e$) → フェルミ粒子

質量数 3 のヘリウム (${}^3\text{He}=2p+n+2e$), → フェルミ粒子

質量数 4 のヘリウム (${}^4\text{He}=2p+2n+2e$), → ボーズ粒子

ナトリウム原子 (${}^{23}\text{Na}=11p+12n+11e$) → ボーズ粒子

となる．原子核の陽子数（原子番号）だけではなく，原子核の中性子数も与えないと，その原子がフェルミ粒子なのかボーズ粒子なのかは決まらない．

量子力学が定式化される 1920~1930 年代，一組の量子数で指定される 1 粒子量子状態を何個の粒子が占有できるかについての制約条件が，フェルミ粒子とボーズ粒子では全く異なることが明らかになった．この点で，フェルミ粒子なのか，それとも，ボーズ粒子なのかは重要である．

N 個の同一フェルミ粒子からなる系の波動関数（スピン変数も含めた波動関数）は，任意の二つの粒子を交換すると，その符号が反対になる．このことを，波動関数は粒子の交換について「反対称」と言う．この反対称波動関数の性質により，「フェルミ粒子」系では，1 つの量子数の組で指定される 1 粒子量子状態を占有できる粒子数は 1 又は 0 である．このような 1 粒子量子状態への粒子の分布状況を，「粒子はフェルミ統計あるいはフェルミ-ディラック統計に従う」とか，「粒子はフェルミ分布あるいはフェルミ-ディラック分布に従う」と言う．2 個の「フェルミ粒子」は，同一の 1 粒子量子状態を取りえないことになるが，これは「パウリ (Pauli) の排他原理」として知られている．この原理により，我々は周期表の原子の電子状態を理解できるようになった．

一方，N 個の同一のボーズ粒子からなる系の波動関数は，任意の二つの粒子を交換しても，波動関数は変化しない．波動関数は粒子の交換について「対称」

である．この対称波動関数の性質により，「ボーズ粒子」系では，1つの量子数の組で指定される1粒子状態を占有できる粒子数に制限はない．(0, 1, 2, ..., ∞)個の占有粒子数が許される．この1粒子量子状態への粒子の分布状況を，「粒子はボーズ統計あるいはボーズ-アインシュタイン統計に従う」とか，「粒子はボーズ分布あるいはボーズ-アインシュタイン分布に従う」と言う．粒子波動関数の対称性・反対称性とボーズ-アインシュタイン分布とフェルミ-ディラック分布との対応関係は，量子力学の基本問題であるので，そのテキストで学ぶ必要がある（例えば，朝永^{2,7)}の第10章，ランダウ・リフシッツ^{7,7)}の6章など，小出^{7,6)}の11章，など）．長岡の統計力学のテキスト²⁾にも，簡素で判り易い説明があるので参照されたい．

ボーズ粒子の ^4He とフェルミ粒子の ^3He では，極低温($\sim 2\text{ K}$)での凝縮挙動が異なることが知られている．これは，以上の粒子の統計性の違いから説明される．また，金属の熱容量（比熱）に電子は殆ど寄与しない事実も，電子がスピン(1/2)のフェルミ粒子であることから，ボルツマン分布ではなく，フェルミ-ディラック分布に基づいて説明される．しかしながら，§6-3-5の(96)の熱的ドブロイ波長が平均粒子距離に比べて十分に短いとの条件，

$$\frac{1}{(V/N)^{1/3}} \ll \frac{(2\pi mk_B T)^{1/2}}{h} = \frac{1}{\lambda_T} \quad \text{§ 6-3-5(96)}$$

が満足される限り，フェルミ-ディラック分布とボーズ-アインシュタイン分布の区別はなくなり，何れも，ボルツマン分布で正確に記述できる^{2, 5)}．低温・常温での電子気体や極低温での凝縮ヘリウムの問題は，通常の物理化学の問題としてはやはり特殊問題である．従って，§6-3-5(96)の条件を前提に，内部自由

度を持つ粒子を考える限り，その粒子統計性の問題は従来通り，ボルツマン分布で考えて良い．§ 6-3-5 (96)の熱的ドブロイ波長に関する条件が満足されない電子気体や He の場合については，§ 14 でフェルミ-ディラック分布とボーズ-アインシュタイン分布を議論した後に，§ 15，§ 16 でもう少し詳しく議論する．

10-2-3) 分子と単原子の内部自由度とその分配関数

二原子分子や多原子分子の全体のエネルギーを考えた場合，一般には，並進，回転，振動，電子状態，核状態の各エネルギー成分の和で表現でき，

$$E_{tot.} = E_{trans} + E_{rot} + E_{vib} + E_{elec} + E_{nuclear} \quad (A7-13)$$

各エネルギー成分は相互に独立であると近似的に考えることができる．その結果，付録 7 で述べたように，分子全体の分配関数は，次のように各成分の分配関数の積として，

$$Z_{tot.} = Z_{trans} \cdot Z_{rot} \cdot Z_{vib} \cdot Z_{elec} \cdot Z_{nuclear} \quad (A7-14)$$

表現できる． Z_{trans} は分子重心の並進運動に対する分配関数であり，これは § 10-1 で詳述した単原子ガスの並進運動の分配関数に対応する．従って， Z_{trans} を除いた残りの積 $Z_{rot} \cdot Z_{vib} \cdot Z_{elec} \cdot Z_{nuclear}$ は，一括して，「分子の内部自由度」に対する分配関数 Z_{int} と呼ばれる．

$$Z_{int}(molecular) = Z_{rot} \cdot Z_{vib} \cdot Z_{elec} \cdot Z_{nuclear} \quad (A7-15)$$

このような分子内部自由度の分配関数を前提にすると，(A7-15)から回転と振動の項を除き，(A7-15)を「電子と原子核のエネルギーの量子状態」だけに対する分配関数としたものが，単原子気体の内部自由度分配関数に当る．

$$Z_{int}(monatomic) = Z_{elec} \cdot Z_{nuclear} \quad (13)$$

形式的には、単原子気体の内部自由度に関する分配関数は、分子の内部自由度に関する分配関数の特別な場合と見なすことが出来る。従って、形式的ではあるが、単原子（イオン）であるか分子であるかを区別せず、その1粒子内部自由度に対する分配関数を $Z_{\text{int}}(\beta, V, 1)$ と表記できる。 i を1つの内部自由度に対応する量子状態とし、 E_i をそのエネルギーとすると、ボルツマン分布から、

$$Z_{\text{int}}(\beta, V, 1) = \sum_{\text{all states}} \exp(-E_i/k_B T) = \sum_{\text{all states}} \exp(-\beta E_i) \quad (14-1)$$

である。もし、異なる E_i についての和で表現するなら、(14-1)の右辺はエネルギー E_i の縮退度 g_i を用いて、

$$Z_{\text{int}}(\beta, V, 1) = \sum_{\text{all } E_i} g_i \exp(-E_i/k_B T) = \sum_{\text{all } E_i} g_i \exp(-\beta E_i) \quad (14-2)$$

と表記した方が良い。

一方、並進運動の分配関数とは、§ 10-1-(5)のことだから、

$$Z_{\text{trans}}(\beta, V, 1) = \frac{V}{8} \cdot \left(\frac{2mk_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} = \frac{V}{(\lambda_T)^3} \quad (15)$$

である。故に、1粒子全体としての分配関数 $Z(\beta, V, 1)$ は、

$$Z(\beta, V, 1) = Z_{\text{trans}}(\beta, V, 1) \cdot Z_{\text{int}}(\beta, V, 1) \quad (16)$$

である。単原子（イオン）であれ分子であれ、非局在性の気体粒子であるから、これらの N 粒子系に対する分配関数 $Z(\beta, V, N)$ は、以下のように

$$Z(\beta, V, N) = \frac{[Z(\beta, V, 1)]^N}{N!} = \frac{[Z_{\text{trans}}(\beta, V, 1) \cdot Z_{\text{int}}(\beta, V, 1)]^N}{N!} \quad (12)$$

既に示した(12)となる。もちろん、単原子（イオン）と分子では、 $Z_{\text{int}}(\beta, V, 1)$ の具体的内容は異なるので、(12)は形式的な表現である。

フェルミ-ディラック分布とボーズ-アインシュタイン分布の区別をせずボル

ツマン分布で考えて良いことは、分子の場合も同じである。分子の内部自由度は分子重心の並進運動以外の全ての自由度（回転、振動、電子状態、原子核）を含むが、このような分子の内部自由度を考える場合も、基本的にはボルツマン分布で考える。

ただし、分子に関する分光学の実験事実からすると、**1)** 厳密には、振動と回転の運動が相互に依存すること、**2)** 振動運動と電子状態変化も相互関連すること、**3)** 分子全体の波動関数では、振動・回転・電子状態を記述する波動関数と核のスピン状態が結合すること、などが知られている。これらは何れも、厳密には、分子全体に対する分配関数は各自由度の分配関数の単純積に因数分解できないことを意味する。従って、(A7-13)~(A7-15)はあくまでも近似であることに注意しなければならない。**3)**の問題に関しては、パラ水素分子とオルソ水素分子の問題として、朝永振一郎著「スピンはめぐる；成熟期の量子力学」⁶¹⁾の第四話で取り上げられている。ぜひ参照されたい。

ここでの主たる目的は、内部自由度を持つ N 個の単原子理想気体を考えることであるので、(A7-15)の分子全体の分配関数における Z_{rot} と Z_{vib} がどのような具体的な表現になるかは、改めて § 10-4 で議論する。§ 6-2-4 や § 10-1 では、結晶の熱振動を調和振動子で考えたので、分子の Z_{vib} についてもこの議論が使えることだけ指摘して次に進む。

10-2-4) 内部自由度の熱力学量への寄与

§10-1 の最後では、内部自由度を持たない理想気体に対する Helmholtz の自由エネルギー F と 1 粒子分配関数 $Z(\beta, V, 1)$ との関係

$$F = -Nk_B T \{\ln Z(\beta, V, 1) - \ln N + 1\} \quad (10-6)$$

に注意した．この $Z(\beta, V, 1)$ を(16)の内部自由度を含む 1 粒子分配関数 $Z(\beta, V, 1)$

$$Z(\beta, V, 1) = Z_{trans}(\beta, V, 1) \cdot Z_{int}(\beta, V, 1) \quad (16)$$

で置き換えれば，内部自由度を持つ理想気体の F が直ちに得られる．

$$\begin{aligned} F &= -Nk_B T \{\ln [Z_{trans}(\beta, V, 1) \cdot Z_{int}(\beta, V, 1)] - \ln N + 1\} \\ &= -Nk_B T \{\ln Z_{trans}(\beta, V, 1) - \ln N + 1\} - Nk_B T \ln Z_{int}(\beta, V, 1) \end{aligned} \quad (17)$$

第一項は実質的に(10-6)と同じであり，内部自由度を持たない理想気体に対する F である．そして，第二項が内部自由度に関する付加的な Helmholtz の自由エネルギー F_{int} である．

$$F_{int} = -Nk_B T \ln Z_{int}(\beta, 1) \quad (18)$$

内部自由度に対する F_{int} であるから体積 V に対する依存性は無視できるので，

(18)の右辺では変数としての V は落としてある． $Z_{int}(\beta, 1)$ 自体は，(14-1)または(14-2)で与えられ，温度 T のみの関数である．

一方，内部自由度を持たない理想気体での Gibbs 自由エネルギーと 1 粒子分配関数 $Z(\beta, V, 1)$ との関係は，§10-1 の最後で述べたように，

$$G = -Nk_B T \ln \left[\left(\frac{V}{N} \right) (\lambda_T)^{-3} \right] = -Nk_B T \ln \left[\frac{Z(\beta, V, 1)}{N} \right] \quad (10-7)$$

であった．ここでの $Z(\beta, V, 1)$ を(16)を置き換えると，内部自由度の G への寄与が得られる．

$$\begin{aligned} G &= -Nk_B T \ln \left[\frac{Z_{trans}(\beta, V, 1) \cdot Z_{int}(\beta, V, 1)}{N} \right] \\ &= -Nk_B T \ln \left[\frac{Z_{trans}(\beta, V, 1)}{N} \right] - Nk_B T \ln Z_{int}(\beta, V, 1) \end{aligned} \quad (10-8)$$

となる．右辺の第一項は，内部自由度を持たない理想気体での Gibbs 自由エネルギー

ギー(10-7)に相当し、第二項が内部自由度の Gibbs 自由エネルギーへの寄与に当
る。これは、Helmholtz の自由エネルギー F_{int} (18)と同じである。

$$G_{\text{int}} = F_{\text{int}} = -Nk_B T \ln Z_{\text{int}}(T,1) \quad (19)$$

$$Z_{\text{int}} = \sum_{\text{all internal states}} \exp(-E_i/k_B T) = \sum_{\text{internal energies}} g_i \exp(-E_i/k_B T) \quad (14-1, -2)$$

内部自由度の他の熱力学量への寄与は、(19)に基づき、G あるいは F に関する
熱力学関係式を使うことで表現できる¹⁵⁾。

例えば、 S に対する内部自由度の寄与は、熱力学関係式 $S = -(\partial G/\partial T)_p$ におい
て、内部自由度を持たない理想ガスの S を除いた残りである。結局は、

$$S_{\text{int}} = -(\partial G_{\text{int}}/\partial T)_p = -Nk_B \cdot \frac{d}{dT} [T \ln Z_{\text{int}}(T,1)] \quad (20)$$

となる。内部自由度をも持たない理想気体の S は、Sackur-Tetrode の式

$$S(E) = k_B N \left\{ \ln \left[\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \cdot \left(\frac{V}{N} \right) \right] + \frac{5}{2} \right\} \quad \text{\S 6-3-4 (93)}$$

であるので、(20)は内部自由度による Sackur-Tetrode の式への付加項である。

エンタルピー H に対しては、§9-1 で議論した Gibbs 自由エネルギー $G(T, p)$ に
関する Gibbs-Helmholtz の関係式、

$$H = \frac{\partial}{\partial(1/T)} (G/T) = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} (G/T) \quad \text{\S 9-1-(21)}$$

を使う。(19) を用いれば、内部自由度による H での付加項は、

$$\begin{aligned} H_{\text{int}} &= -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{-Nk_B T \ln Z_{\text{int}}(T,1)}{T} \right] \\ &= Nk_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} [\ln Z_{\text{int}}(T,1)] \end{aligned} \quad (21)$$

となる。

また、内部エネルギーでの内部自由度による付加項を U_{int} とすると、

§8-(11) で議論した 1 粒子に対する $U = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{V,N} = - \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_{V,N}$ と同様に,

$$U_{\text{int}} = Nk_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} [\ln Z_{\text{int}}(T,1)] = H_{\text{int}} \quad (22)$$

であり, H における付加項と同じとなる.

定圧熱容量 $C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$ についても同様に考えれば良い. (21)から,

$$C_{P,\text{int}} = \left(\frac{\partial H_{\text{int}}}{\partial T} \right)_P = Nk_B \frac{\partial}{\partial T} \left\{ T^2 \frac{\partial}{\partial T} [\ln Z_{\text{int}}(T,1)] \right\} \quad (23)$$

である. 内部自由度の寄与は, 定圧熱容量 $C_P = (\partial H / \partial T)_P$ と定積熱容量

$C_V = (\partial U / \partial T)_V$ で同じである.

$$C_{P,\text{int}} = C_{V,\text{int}} = Nk_B \frac{d}{dT} \left\{ T^2 \frac{d}{dT} [\ln Z_{\text{int}}(T,1)] \right\} \quad (24)$$

この右辺は二回の温度微分となっているが, もう少し簡素な表現に出来る.

$$T^2 \frac{d}{dT} [\ln Z_{\text{int}}(T,1)] = T^2 \frac{d \ln Z_{\text{int}}}{dZ_{\text{int}}} \frac{dZ_{\text{int}}}{dT} = T^2 \frac{1}{Z_{\text{int}}} \frac{dZ_{\text{int}}}{dT}$$

であるから, (14-1)の $Z_{\text{int}} = \sum_{\text{all internal states}} \exp(-E_i / k_B T)$ を使うと,

$$\frac{dZ_{\text{int}}}{dT} = \sum_{\text{all } i} \left\{ \left(\frac{E_i}{k_B T^2} \right) \exp(-E_i / k_B T) \right\} = \frac{1}{k_B T^2} \sum_{\text{all } i} \{ E_i \exp(-E_i / k_B T) \}$$

となる. これより

$$T^2 \frac{1}{Z_{\text{int}}} \frac{dZ_{\text{int}}}{dT} = \frac{1}{k_B} \cdot \frac{1}{Z_{\text{int}}} \sum_{\text{all } i} \{ E_i \exp(-E_i / k_B T) \}$$

となるから, (24)の右辺は,

$$\begin{aligned} C_{P,\text{int}} = C_{V,\text{int}} &= Nk_B \frac{d}{dT} \left\{ T^2 \frac{d}{dT} [\ln Z_{\text{int}}(T,1)] \right\} \\ &= N \frac{d}{dT} \left(\frac{\sum_{\text{all } i \text{ states}} E_i \exp(-E_i / k_B T)}{Z_{\text{int}}} \right) \end{aligned} \quad (25)$$

となる。さらに、温度微分を実行すると、

$$\begin{aligned} C_{P,\text{int}} &= C_{V,\text{int}} \\ &= Nk_B \left\{ \frac{1}{Z_{\text{int}}} \sum_i \left(\frac{E_i}{k_B T} \right)^2 \exp(-E_i/k_B T) - \left[\frac{1}{Z_{\text{int}}} \sum_i \frac{E_i}{k_B T} \cdot \exp(-E_i/k_B T) \right]^2 \right\} \end{aligned} \quad (26)$$

となる。

以上のように、並進運動を除く内部自由度の熱力学量への寄与は一般的な形表現できる。

10-2-5) 単原子（イオン）の電子状態と内部自由度

単原子気体の内部自由度に対する分配関数は、§ 10-2-3 に記したように

$$Z_{\text{int}}(\text{monatonic}) = Z_{\text{elec}} \cdot Z_{\text{nuclear}} \quad \S 10-2-3 (13)$$

であるから、単原子（イオン）の内部自由度としては、電子と核のエネルギー状態を考えることになる。例外的な状況は別にすると、一般の原子（イオン）で、基底電子状態から励起電子状態に遷移させるに必要なエネルギー E は概ね eV オーダーである。1 モルの原子（イオン）で考えると、 $96.4853 \text{ (kJ/mol)} \approx 100 \text{ (kJ/mol)}$ である。今、温度条件として $T=1000 \text{ K}$ を仮定すると、

$$k_B T = 1.3806 \times 10^{-23} (\text{JK}^{-1}) \times 1000 (\text{K}) = 1.3806 \times 10^{-20} (\text{J})$$

となる。 $1 \text{ (eV)} = 1.602177 \times 10^{-19} (\text{J})$ だから、 $E/k_B T = 11.6$ であり、この場合のボルツマン因子は $\exp(-E/k_B T) = 0.92 \times 10^{-5} \approx 10^{-5}$ となる。もし、 $T=300 \text{ K}$ を仮定すると、 $E/k_B T = 38.6$ で、 $\exp(-E/k_B T) = 1.73 \times 10^{-17} \approx 10^{-17} \approx 0$ として良い。

一方、原子核のエネルギー状態では、基底状態から励起状態への遷移エネルギーは、MeV オーダーと考えれば良い。電子状態の励起エネルギーの 1000 倍の値である。だから、通常の場合では、原子核のエネルギー状態は全て基底状態と考え、 $Z_{\text{nuclear}} = 1$ とする。核スピンの重要性は、§ 10-2-3 で触れたパラ水素とオルソ水素の問題で露になるが、基底状態における核スピンの縮退度 ($g_{n,0}$) は通常は議論の対象とはせず、 $Z_{\text{nuclear}} = 1$ として扱う。しかし、これは熱力学第三法則 (§ 5-5) との関連では注意を要する。Nernst の仮説である $\lim_{T \rightarrow 0 \text{ K}} \Delta S(T) = 0$ は $g_{n,0} \neq 1$ であっても問題はない。 $\Delta S(T)$ は一対の純物質の二つの状態間の差であり、 $g_{n,0} \neq 1$ であっても、内部平衡が実現していれば、この効果は相殺される

からである。しかし、 $\lim_{T \rightarrow 0K} S(T) = 0$ の Planck の仮説の方は問題が生じる。この点について、Widom^{1,2)} は彼のテキスト (§ 5-2) で、Nernst の仮説は自然法則であるが、Planck の仮説は人為的な約束（規約）であると述べている。熱力学第三法則についての Widom の議論は重要なので参照されたい。

このように、内部自由度をもつ単原子(イオン)の理想気体では、原子(イオン)の離散的な電子エネルギー状態が内部自由度を決めると考える。

電子状態に関する分配関数は、一般には、

$$Z_{elec} = \sum_{\text{all states of } i} \exp(-E_i/k_B T) = \sum_{E_i} g_i \cdot \exp(-E_i/k_B T) \quad (27)$$

と表現する。しかし、具体的に Z_{elec} の値を求めるには、基底電子状態のエネルギーを E_0 として、これをエネルギーを測る基準に採用する。この基準準位の縮退度を g_0 とすると、

$$\begin{aligned} Z_{elec} &= g_0 \exp(-E_0/k_B T) + g_1 \exp(-E_1/k_B T) + \dots \\ &= \exp(-E_0/k_B T) \{ g_0 + g_1 \exp[-(E_1 - E_0)/k_B T] + \dots \} \\ &= \exp(-E_0/k_B T) \sum_{E_i} g_i \exp[-(E_i - E_0)/k_B T] \end{aligned} \quad (28)$$

である。エネルギー 0 の基準とした基底状態の $\exp(-E_0/k_B T)$ を除いた和を、

$$Z_{elec,0} = \sum_{E_i} g_i \exp[-(E_i - E_0)/k_B T] \quad (29)$$

と定義し、これを実用的に使う電子状態の分配関数とする。(28)と(29)から

$$Z_{elec} = \exp(-E_0/k_B T) \cdot Z_{elec,0} \quad (30)$$

である。基底電子状態のエネルギー E_0 を、エネルギーを測る基準に採用するものの、この E_0 の値自体は不定である。(30)ではこの不定因子が分離されてい

る．基底状態の項 $g_0 \exp(-E_0/k_B T)$ 全体が分離されている訳ではなく，縮重度は残されていることに注意．(30)を用いると，

$$\ln Z_{elec} = \ln Z_{elec,0} - E_0/k_B T \quad (31-1)$$

$$T\left(\frac{d}{dT}\right)\ln Z_{elec} = T\left(\frac{d}{dT}\right)\ln Z_{elec,0} + \frac{E_0}{k_B T} \quad (31-2)$$

$$\frac{d}{dT}(T \ln Z_{elec}) = \frac{d}{dT}(T \ln Z_{elec,0}) \quad (31-3)$$

である． $N=1$ として無次元量として扱っているので，(31-1)の場合，両辺に $(-Nk_B T)$ を掛けて $G_{int} = F_{int}$ を考え，(31-2)の場合は，両辺に $(+Nk_B T)$ を掛けて， $H_{int} = U_{int}$ を考える．(31-3)の場合は，両辺に (Nk_B) を掛けて S_{int} を考えることになる．§ 10-2-4(20)~(26)に記した内部自由度の G_{int} , F_{int} , H_{int} , U_{int} , S_{int} と，(31-1)~(31-3)の式を比べることで，エネルギー不定量 E_0 が熱力学量に与える影響の有無が判る．(31-1)と(31-2)により， $E_0 = 0$ とした場合に比べ G , F , H , U の値は NE_0 だけ増加する．(31-3)から S に対しては，不定量 E_0 の影響は無い． C (熱容量) についても S と同様の結果となる．

このような事情から，理想気体における内部自由度の分配関数は，基底電子状態のエネルギーを $E_0 = 0$ として，全ての励起電子状態の E_i は $E_0 = 0$ から測った値を用いて，(29)に従って計算する．

$$\begin{aligned} Z_{int} = Z_{elec,0} &= g_0 + g_1 \exp(-E_1/k_B T) + g_2 \exp(-E_2/k_B T) + \dots \\ &= \sum_i g_i \exp(-E_i/k_B T) \end{aligned} \quad (30-1)$$

この“幽霊のような不定 E_0 ”の問題は，「複数の化学種が関与する化学反応の平衡」を考える際に，「複数の化学種の間で，統一したエネルギーの基準を採用する問題」として再登場する (§ 13-14)．それまでは $E_0 = 0$ と考えて良い．

$\exp(-E_i/k_B T) \approx 0$ ($i \geq 1$)が成立し、全ての励起電子状態を無視できる低温~常温では、(29)式は

$$Z_{\text{int}} = Z_{\text{elec},0} = g_0 \quad (30-2)$$

となり、基底電子状態の縮重度だけが残る最も単純な形になる。また、第一励起電子状態のみを考慮し、第二以上の励起状態を全て無視できる二準位系が適用できる場合もあろう。

$$Z_{\text{int}} = Z_{\text{elec},0} = g_0 + g_1 \exp(-E_1/k_B T) \quad (30-3)$$

(30-1), (30-2), (30-3)のどの式が適切かは、 $\exp(-E_i/k_B T)$ を指定する個別の条件による。では、どのようにして電子状態の g_i と E_i を知ることができるのだろうか？ これらは、次節で述べるように、単原子(イオン)の電子状態を記述する分光学の結果から知ることになる。

10-3) 原子分光光学で記述される原子（イオン）の電子状態

10-3-1) 「1 中心 1 電子系」から「1 中心多電子系」へ

水素原子では，単位の正電荷を持つ陽子の原子核の周りを 1 個の電子が運動している（図 10-1-A）．これは「1 中心 1 電子系」と呼ばれる．アルカリ金属の原子(Li, Na, K, Rb, Cs)も，正に帯電した希ガスの中心芯の周りを 1 個の価電子が運動している．これらも「1 中心 1 電子系」と見なすことができる（図 10-1-B）．

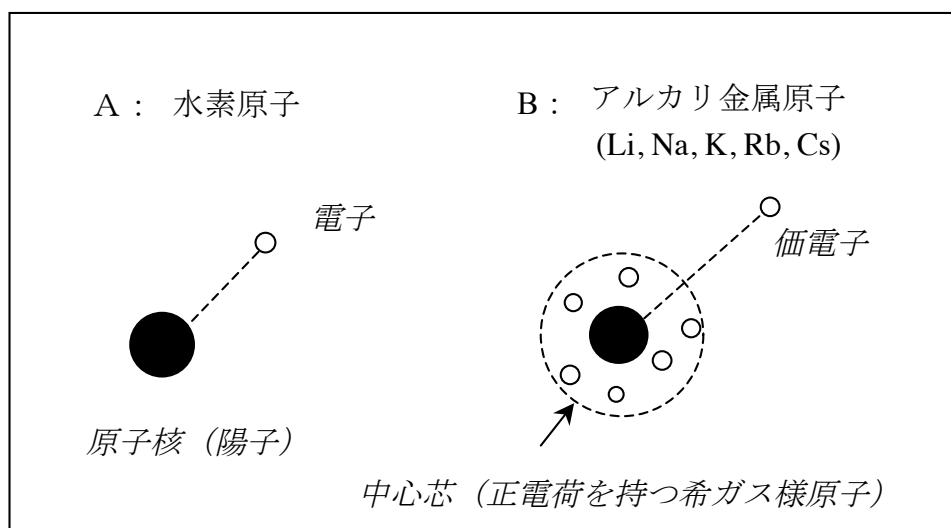


図 10. 1 中心 1 電子系

「1 中心 1 電子系」の水素原子では，定常運動状態に対する Schrödinger 方程式の解析解が得られる．その解は水素原子のスペクトル・データと一致し，各量子状態は，主量子数，方位量子数，磁気量子数の三つの量子数の組(n, l, m)で指定される．しかし，水素原子の電子状態エネルギーは，主量子数 n だけで決まり， n^2 重に縮退している．この点で他の原子と異なっている．

「1 中心 1 電子系」と見なしうるアルカリ金属原子の場合も，そのスペクトル・データは水素原子との類推から，大枠は理解できる．しかし，アルカリ金

属原子の示す発光スペクトルは2重線となっており、水素原子のスペクトル・データとは状況が違ふ。例えば、Naの発光線である黄色のD線は、0.60nmだけ分離した二重線(588.995nmと589.592nm)であることは古くから知られている。重いアルカリ金属のCsでは、この二重線の分離は42.2nmにも達する。このような二重線はスペクトルの**微細構造**とよばれるが、この微細構造が観測される事実は、1中心1電子系（水素様原子）の定常状態に対するSchrödinger方程式からは説明できない。Uhlenbeck and Goudsmit (1925) は、電子は質量と電荷で決まる点電荷ではなく、球の自転運動に対比出来る「スピン」という内部自由度を持ち、固有の「スピン角運動量 \mathbf{s} 」と「スピン磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}$ 」を持つと仮定し、アルカリ金属原子の発光線が二重線である事実を説明することに成功した。電子は、正電荷をもつ中心芯のまわりを回転運動しており、これは電子の方位量子数 l の軌道角運動量に当る。しかし、回転運動している電子から中心芯を眺めると、「正電荷をもつ中心芯」が電子の廻りを回転していることになる。正電荷が回転運動すると、中心部に磁場が発生する。この磁場の中心部には電子が存在するので、この磁場は電子の「スピン磁気モーメント」と相互作用することになり、2重に縮退したエネルギーを僅かに分裂させる。この相対論的な起源を持つ内部磁場と「スピン磁気モーメント」の相互作用は「**スピン・軌道相互作用**」と呼ばれる。

一方、「1中心2電子系」のHe（図10-2-A）に対応するアルカリ土類の原子（Be, Mg, Ca, Ba）（図10-2-B）の発光スペクトルには3重線が現れる。「1中心2電子系」のHeに対するSchrödinger方程式では、電子間反発の相互作用を考えねばならない（図10-2-A）。これは「1中心1電子系」では考慮する必要が

なかったものである。「1 中心 2 電子系」の He 原子は 2 電子系であるから、粒子交換にたいする波動関数の反対称性が、スピン変数も含めて、成立する必要がある。幾つかの仮定を置くことで、図 10-2-A に示す He に対する Schrödinger 方程式の解を求めることができる。2 個の電子がフェルミ粒子であることから、3 重縮退の電子状態と縮退無しの 1 重縮退の電子状態があることが結論される。そして、「1 中心 2 電子系」の 3 重縮退状態が「スピン・軌道相互作用」により分裂することで、アルカリ土類原子の発光スペクトルの微細構造の 3 重線も理解できることになる。

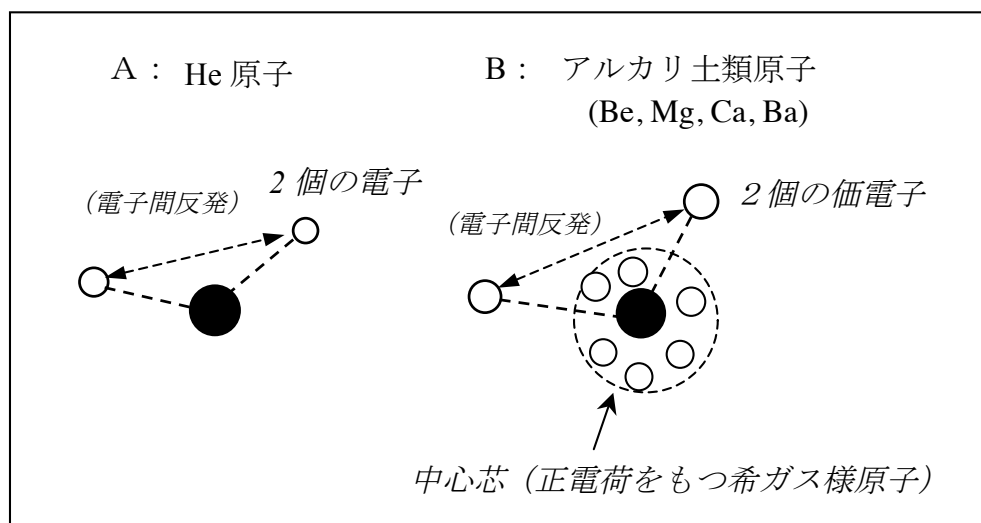


図 10-2. 1 中心 2 電子系：電子間の反発効果が新たに加わる。

「1 中心 2 電子系」の He では、「1 中心多電子系」として考慮すべき基本的相互作用が出揃っている。この意味で、He は最も単純な「1 中心多電子系」である。このように、原子分光学^{6 2, 6 3, 6 4)}では、

「1 中心 1 電子系」→「1 中心 2 電子系」→「1 中心 n 電子系」

と考え方を押し進めることで、「1 中心多電子系」として一般原子（イオン）の

スペクトル・データを解析してきている．原子分光光学が示す原子（イオン）の電子状態のデータが量子力学の成立を促し，また，量子力学がスペクトル・データの新しい意味付けを可能にしてきた．原子分光光学^{6 2, 6 3, 6 4)}の概要は，原子物理学，量子力学，量子化学の教科書^{2 6, 3 3, 4 5, 6 5)}にも紹介されており，筆者も「量子力学の基礎事項」^{6 6)}に記したので，ここではその詳細は述べない．統計力学で必要な結果だけを以下に記す．

原子分光光学では，「1 中心多電子系」の原子（イオン）のスペクトル・データを取得し，これを参照しながら，「1 中心多電子系」のエネルギー計算値も実行し，電子状態のエネルギー固有値の量子状態を定めている^{6 2, 6 3, 6 4)}．「1 中心 1 電子系」の定常状態に対す Schrödinger 方程式での Hamiltonian) \hat{H} (演算子) は，§ 6-2-1 で記したが，「1 中心多電子系」の一般の原子（イオン）における電子の定常運動に対する \hat{H} は，CGS 単位系で，次のように表現される．

$$\hat{H} = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_i \sum_j \frac{Ze^2}{r_{ij}} + \sum_i \left[\frac{Ze^2}{2mc^2} \frac{(\hat{\mathbf{s}}_i \cdot \hat{\mathbf{l}}_i)}{r_i^3} \right] \quad (31)$$

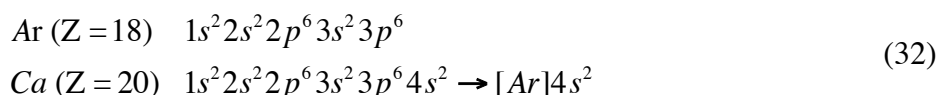
m は電子の質量， e は電気素量， c は光速， r_i は中心芯と電子 i の距離， r_{ij} は二つの電子 i と j の相互距離を表す． Z は核電荷に対応する陽子数（原子番号）である．(31) 右辺の第一項は電子の運動エネルギー，第二項は核電荷によるポテンシャルエネルギー，第三項は二つ電子間の反発エネルギー，第四項はスピン・軌道相互作用のエネルギー，を表現している．多電子系電子状態のエネルギー固有値は，(31) を \hat{H} とする Schrödinger 方程式と解くことで得られることになるが，実際は，第一項と第二項からなる \hat{H} に対する解を，中心力場を仮定して求め，電子反発の第三項はこの解に対する摂動項として扱う．さらに，スピン・

軌道相互作用の第四項も次の段階の摂動項として考慮される．このように，原子分光光学は，摂動法の立場から，電子状態のエネルギー固有値の近似解を求めて行く立場を取る．

10-3-2) 電子配置と LS 結合

(31)の核電荷 Z は，実効的な核電荷 (Z_{eff}) で置き換えて考えねばならない．考察対象の電子よりも中心芯に近い位置に存在する他の電子は，核電荷を遮蔽する効果を持つからである．図 10-1(B)と図 10-2(B)に描かれているように，価電子が感じるクーロン力は，核電荷 $+Z$ ではなく，内側の電子により「部分的に遮蔽された核電荷」によるクーロン力である．従って，考察対象の電子と中心芯の電子を指定し，実効的な核電荷 (Z_{eff}) を評価する．

中心芯の電子とは，希ガスの閉殻電子配置に対応した電子である．希ガスの閉殻電子配置では，電子エネルギー状態は一義的に決まるので．例えば，Ca 原子における軌道電子の充填は，Ar の電子配置を用いて表現でき，



であり，2 個の価電子は $4s^2$ と表現される．この $4s^2$ は，主量子数 $n=4$ ，方位量子数 $l=0$ の s 軌道にある二つの電子を意味する．Pauli の排他原理からすると，二つの電子が同一の軌道 (n, l, m, σ_s) に入れないから，2 個の価電子はスピンの向きだけが違う $(n, l, m, \sigma_s) = (4, 0, 0, \pm 1/2)$ の軌道を占有していることを意味する．1 電子軌道量子数は，以下のように，主量子数 n により方位量子数 l が制限され，さらに，磁気量子数 m は方位量子数 l に制限される．

$$l=0,1,2,\dots,n-1$$

$$m=-l, -(l-1), -(l-2), \dots, 0, \dots, +(l-2), (l-1), +l \quad (33)$$

m は $(2l+1)$ 個の異なる値を取りうる. $l=0$ の時は $m=0$ のみの 1 個の値となる. 方位量子数 l にはアルファベットの小文字を使う.

$$\begin{array}{cccccccccccc} l & = & 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 & \dots \\ & & s & p & d & f & g & h & i & k & l & \dots \end{array} \quad (34)$$

s, p, d, f までは分光学の慣例によるが, g 以降はアルファベット順になる. ただし, j は量子数を表す為に多用するので使わない. また, アルファベット順では s と p は再度現れるが, これらも j と同じように除くと約束する.

このように, Ca の電子配置を $[Ar]4s^2$ として, Ar 様の中心芯を持つ「1 中心 2 電子系」と理解することで, スペクトル・データと(31)の近似解との比較から, 実効的な核電荷 (Z_{eff}) も考察できる.

多電子系全体の電子状態を考える時に重要なのは, 系全体での電子から決まる全軌道角運動量 $\hat{\mathbf{L}}$ と全スピン角運動量 $\hat{\mathbf{S}}$ である

$$\hat{\mathbf{L}} = \hat{l}_1 + \hat{l}_2 + \dots + \hat{l}_n = \sum_{i=1}^n \hat{l}_i \quad (35)$$

$$\hat{\mathbf{S}} = \hat{s}_1 + \hat{s}_2 + \dots + \hat{s}_n = \sum_{i=1}^n \hat{s}_i \quad (36)$$

古典力学の場合, 中心力場での多粒子系の運動では, ベクトルの的に合成された全粒子の角運動量が保存量であり運動の定数となる. この状況は, 多電子系の量子力学的運動でも基本的に同じである. ただし, 個々の電子が二つのタイプの角運動量 (軌道運動とスピンの角運動量) を持つことと, これらの角運動量が演算子となることが, 古典力学の中心力場の運動とは異なる.

重い原子（イオン）や非常に高い励起状態の場合を別にすると，0 次近似として，(31)右辺で第四項のスピン・軌道相互作用のエネルギーを無視することができる．この 0 次近似の \hat{H} は，(35)で定義される全軌道角運動量の 2 乗演算子 \hat{L}^2 ，全軌道角運動量の Z 成分演算子 \hat{L}_z ，(36)で定義される全スピン角運動量の 2 乗演算子 \hat{S}^2 ，全スピン角運動量の Z 成分演算子 \hat{S}_z と「可換」であり， $(\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{S}^2, \hat{S}_z)$ の演算子は共通の固有関数を持ち，その電子状態のエネルギー固有値 E は $(\hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{S}^2, \hat{S}_z)$ の量子数の組 (L, M_L, S, M_S) で与えられる．これは量子力学から証明される^{6 2, 6 3, 6 4, 6 6}．

(\hat{L}^2, \hat{L}_z) は共通の固有関数を持つので，両者の固有値で決まる量子数 (L, M_L) は，1 電子量子状態での方位量子数と磁気量子数の関係(33)に類似した関係にある．即ち， \hat{L}^2 の固有値は $L(L+1)\hbar^2$ で，その時の \hat{L}_z の固有値は $M_L\hbar$ となり，

$$M_L = -L, -(L-1), \dots, -1, 0, +1, \dots, +(L-1), +L \quad (37)$$

の関係にある． M_L は $(2L+1)$ 個の異なる値を取る． (\hat{S}^2, \hat{S}_z) についても全く同様な関係が成立する． \hat{S}^2 の固有値は $S(S+1)\hbar^2$ で，その時， \hat{S}_z の固有値は $M_S\hbar$ となり，

$$M_S = -S, -(S-1), \dots, -1, 0, +1, \dots, +(S-1), +S \quad (38)$$

の関係にある． M_S は $(2S+1)$ 個の異なる値を取る．これら軌道あるいはスピンの角運動量の量子数に関する関係(33), (37), (38) は，方向量子化に結びついており，角運動量一般の性質から導くことができる^{6 2, 6 3, 6 4, 6 6}．

電子状態のエネルギー固有値 E は， $(\hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{S}^2, \hat{S}_z)$ の量子数の組 (L, M_L, S, M_S) で指定されるが，(37)と(38)の関係から，1 つの電子状態エネルギー固有値 E に対して：

$$\text{量子数の組 } (L, M_L, S, M_S) \text{ の総数} = (2L+1) \times (2S+1) \quad (39)$$

の個数の量子状態が対応している．エネルギーE は、 $(2L+1) \times (2S+1)$ 重に縮退している．これは方向量子化を表現する量子数 (M_L, M_S) によるもので、量子数 (M_L, M_S) はエネルギーE の大きさには無関係である．全軌道角運動量の2乗演算子 \hat{L}^2 と全スピン角運動量の2乗演算子 \hat{S}^2 の固有値で与えられる量子数 (L, S) のみがエネルギーE の大きさを指定する．従って、多電子系の電子状態は、量子数 (L, S) によって分類される^{6 2, 6 3, 6 4, 6 6}).

1 電子方位量子数 l を、(34)の規約に従い、アルファベットの小文字で呼ぶように、全角運動量の量子数 L に対しては、アルファベットの大文字をあてることが分光学の約束となっている：

$$\begin{array}{cccccccccccc} L & = & 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 & \dots \\ & & S & P & D & F & G & H & I & K & L & \dots \end{array} \quad (40)$$

一方、全スピン角運動量量子数 S に関する記述は、 $(2S+1)$ の値を、 L の左側の肩に、 ^{2S+1}L として記す． $(2S+1)$ は**スピン多重度**と呼ばれる．

このように、系全体での電子から決まる全軌道角運動量 \hat{L} と全スピン角運動量 \hat{S} を(35),(36)のように考え、多電子系の電子状態を、全軌道角運動量 \hat{L}^2 と全スピン角運動量 \hat{S}^2 の量子数 (L, S) によって分類する考え方がLS結合(Russell-Saunders結合)の考え方である．全軌道角運動量 \hat{L}^2 と全スピン角運動量 \hat{S}^2 の量子数 (L, S) だけで決まる電子状態のことをLS項(LS term)と呼ぶ．

しかし、LS項は、0次近似として(31)右辺で第四項のスピン・軌道相互作用のエネルギーを無視した結果である．現実のスペクトルデータを直接的に説明する多電子系電子状態を特定するには、スピン・軌道相互作用のエネルギーの影響を考慮する必要がある．原子(イオン)の全角運動量 $\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$ を考える

と、この全角運動量の二乗演算子 $\hat{\mathbf{J}}^2$ の固有値は $J(J+1)\hbar^2$ で与えられ、角運動量の合成則から、許される J の値は、

$$J = L + S, (L + S - 1), (L + S - 2), \dots, |L - S| \quad (41)$$

となる。スピン・軌道相互作用は、アルカリ金属の原子の場合と同じように、 (L, S) で決まる準位を、 $L > S$ の場合は、 $(2S+1)$ 個の準位に分裂させ、 $L < S$ の場合は、 $(2L+1)$ 個の準位への分裂となる。比較的微小なエネルギー間隔で、 J が異なる電子状態のエネルギー準位が並ぶ (**多重項分裂**)。これらは J -レベルと呼ばれ、各 J -レベルは $(2J+1)$ 重に縮退している。エネルギーが最も低い J レベルが基底状態である。 J の値が増加する順序でエネルギー準位が並ぶ場合 (正規多重項) と、 J の値が増加する順序とは逆の順序でエネルギー準位が並ぶ場合 (逆転多重項) の両方がある。原子分光學では、 LS 項エネルギーは、スピン・軌道相互作用の摂動を受けることで、 J -レベルへのエネルギー分裂を生じると解釈する。

結局、 LS 結合 (Russell-Saunders 結合) の考え方では、この三つの量子数 (L, S, J) で多電子系の電子状態を分類し、これを

$$^{2S+1}L_J \quad (42)$$

と表記する。これが分光学的エネルギー準位である。各 J -レベルは $(2J+1)$ 重に縮退しているので、この多電子系の電子状態の縮重度は、

$$g(^{2S+1}L_J) = 2J + 1 \quad (43)$$

である。

(32)で例とした Ar は、 $Z=18$ 、 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ の電子配置を持ち、基底電子状態は $(L, S, J)=(0, 0, 0)$ であり、 $^{2S+1}L_J \rightarrow ^1S_0$ となる。Ar だけではなく、閉殻電子配置を持つ全ての希ガス (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) の基底状態は、すべて 1S_0 である。

従って、 $g(^1S_0)=1$ であり、結果的に、内部自由度に関する基底状態の縮重は考慮しなくても良い。Ar の中心芯を考える $Z=19-22$ の原子について、その電子配置と基底状態を以下に記す。

$$\begin{aligned}
 K(Z=19) & \quad [Ar]4s & & ^2S_{1/2} \\
 Ca(Z=20) & \quad [Ar]4s^2 & & ^1S_0 \\
 Sc(Z=21) & \quad [Ar]4s^23d & & ^2D_{3/2} \\
 Ti(Z=22) & \quad [Ar]4s^23d^2 & & ^3F_2
 \end{aligned} \tag{44}$$

§7-5-4 で紹介した磁性イオン Fe^{3+} , Cr^{3+} , Gd^{3+} について、電子配置と基底状態は

$$\begin{aligned}
 Cr^{3+}(Z=24) & \quad [Ar]3d^3 & & ^4F_{3/2} \\
 Fe^{3+}(Z=26) & \quad [Ar]3d^5 & & ^6S_{5/2} \\
 Gd^{3+}(Z=64) & \quad [Xe]4f^7 & & ^8S_{7/2}
 \end{aligned} \tag{45}$$

となる。

内部自由度を考える場合、 1S_0 以外の基底状態では、基底状態自体の縮重度を考慮する必要がある。前節(30-2)に述べたように、全ての励起電子状態を無視できる低温~常温では、内部自由度に対する分配関数は、

$$Z_{\text{int}} = Z_{\text{elec},0} = g_0 \tag{30-2}$$

となり、基底電子状態の縮重度だけが残る。基底状態と第一励起状態のみで内部自由度に対する分配関数を考える場合(30-3)、基底状態と第一、第二、・・・、第 n 励起状態まで考慮して内部自由度に対する分配関数を考える場合(30-1)、では励起電子状態と基底状態とのエネルギー差だけではなく、関係する電子の分光学的状態 $^{2S+1}L_J$ を個別に調べ、 $(2J+1)$ の縮重度を使わねばならない。次節では多重項分裂の具体例を見てみよう。

10-3-3) 多重項分裂の具体例：3 価希土類元素イオンの場合

3 価希土類元素イオンにおける多重項分裂の状況は, 内部自由度の分配関数を考える際に教訓的な実例である. 3 価希土類元素イオンの Pr^{3+} から Tb^{3+} の部分での状況を図 10-3 に示す. これは, Macfarlane and Shelby (1987)^{7 0)} が編集した「 LaCl_3 に添加された 3 価希土類元素イオン」のエネルギー・レベル図から引用した.

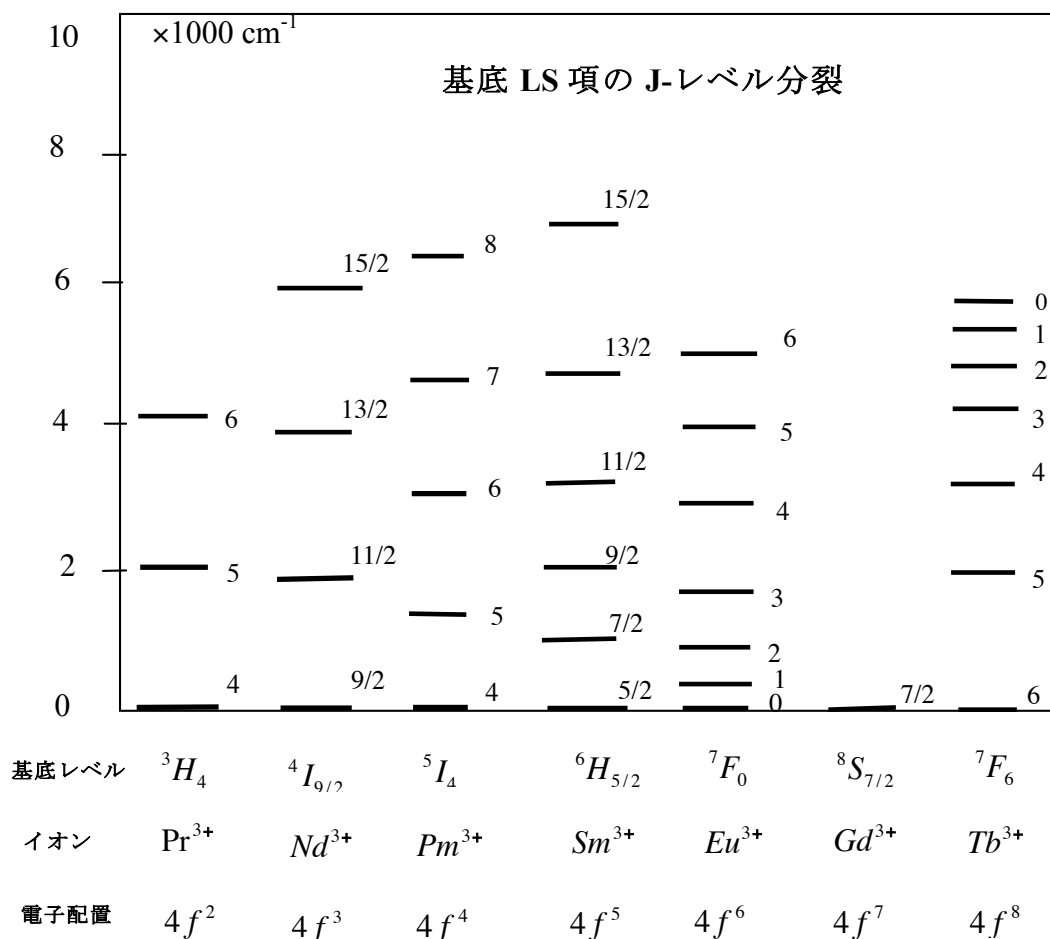


図 10-3. 三価希土類元素イオンの Pr^{3+} から Tb^{3+} の部分での基底 LS 項の J-レベル分裂. 横棒が各 J レベル値を示し, その右側の整数または半整数は J の値を示す.

Pr^{3+} から Eu^{3+} までは, J レベル分裂は正規多重項分裂となっている. Gd^{3+} は $4f$

副殻が半分満たされた電子配置 $4f^7$ をもつ．これに次ぐ $4f^8$ の電子配置を持つ Tb^{3+} では，逆転多重項分裂となっている．正規多重項分裂は $4f^1 \sim 4f^6$ の配置に共通し，逆転多重項分裂は $4f^8 \sim 4f^{13}$ の配置に生じる．これは原子分光学の原理から説明される^{63, 64, 65}).

基底レベルと第一励起レベルとのエネルギー差が 1000 cm^{-1} 程度以下であるのは， Sm^{3+} と Eu^{3+} に限られる．これら以外のイオンでは，エネルギー差は概ね 2000 cm^{-1} 程度はある．従って，常温の条件 ($T=300\text{K}$) では， Sm^{3+} と Eu^{3+} 以外のイオンは，

$$2000\text{ cm}^{-1} \rightarrow \Delta E = 0.248\text{ eV}; \quad kT(300\text{K}) = 0.0260\text{ eV}$$

$$\exp(-\Delta E / kT) = e^{-9.54} = 7 \times 10^{-5} \approx 0 \quad (46)$$

として良いので，全ての励起電子状態を無視して，基底レベルの縮退度のみで内部自由度の分配関数を評価する (30-2)式が使用できる．

しかし， Sm^{3+} と Eu^{3+} に対しては，幾つかの励起 J レベルまで考える必要がある．基底状態と基底 LS 項の全 J レベルまで考慮し，内部自由度に対する分配関数を考える式(30-1)を使っておけば良い．特に，第一励起レベルが約 300 cm^{-1} である Eu^{3+} については，

$$300\text{ cm}^{-1} \rightarrow \Delta E = 0.0372\text{ eV}; \quad kT(300\text{K}) = 0.0260\text{ eV}$$

$$\exp(-\Delta E / kT) = e^{-1.43} = 0.24 \quad (47)$$

であるから，この配慮が絶対に必要である．

一方，高温の $T=1000\text{K}$ では，たとえ 2000 cm^{-1} のエネルギー差があっても，

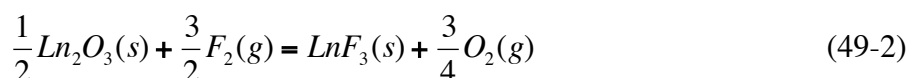
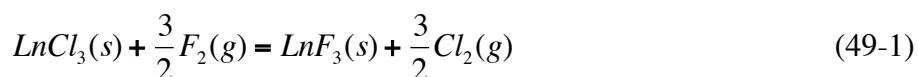
$$2000\text{ cm}^{-1} \rightarrow \Delta E = 0.248\text{ eV}; \quad kT(1000\text{K}) = 0.0865\text{ eV}$$

$$\exp(-\Delta E / kT) = e^{-2.87} = 0.057 \quad (48)$$

であるから、Boltzmann 因子は 0 としない方がよい。Gd³⁺を除く全ての場合について、基底状態と基底 LS 項の全 J レベルまで考慮して、(30-1)式を用いた内部自由度に対する分配関数を用いる方がよい。

このように、原子（イオン）の内部自由度に対する分配関数は、基底レベルと励起レベルのエネルギー差と温度により具体的に考えねばならない。この点の考慮は、あくまでも原子（イオン）或いは磁性イオン化合物の熱力学量を考える場合に必要となる。しかし、以下の点については注意を要する。

磁性イオン化合物間の反応の熱力学量を考える場合、特に、3 価希土類元素化合物間の反応の熱力学量、例えば



などの反応に対する熱力学量を考える場合は注意を要する、右辺と左辺で三価希土類元素イオンの内部自由度に相当する項のうち、J-レベル分裂に相当する部分はほぼ相殺されると考えてよい。スピン・軌道相互作用定数が、J-レベル分裂の大きさを支配するが^{63, 64, 65)}、これは $\text{LnCl}_3(s)$ と $\text{LnF}_3(s)$ の間で著しくは変わらないからである。(1/2) $\text{Ln}_2\text{O}_3(s) = \text{LnO}_{1.5}(s)$ のスピン・軌道相互作用定数は、 $\text{LnCl}_3(s)$ と $\text{LnF}_3(s)$ よりはやや小さいが、(49-2)の反応の熱力学量への寄与は無視してもよい。ところが、項分裂エネルギーの部分は、J-レベル分裂エネルギーよりもはるかに大きいので、(49-1) や(49-2)の熱力学量にも寄与する形で残っていると考えた方がよい。

(49-1) や(49-2)の反応は三価希土類元素イオンの配位子交換反応であるから、

この反応に対する熱力学量には、磁性イオンの電子状態のエネルギーの違いが反映してもおかしくはない。厳密に考えれば、磁性イオンの電子状態は結合配位子との相互作用にも影響されるので、(49-1) や(49-2)の右辺と左辺の化学種で磁性イオンの電子エネルギーが違っていても良い。即ち、同じ3価希土類元素イオンでも、フッ化物イオンと結合している場合と酸素イオンを結合している場合では、4f電子のエネルギーは異なっても良い。このような事実は、希土類元素イオンの一つである Nd^{3+} イオンの各種の化合物の(4f \rightarrow 4f)遷移スペクトルの系統的な解析から確認されている。(49-1)や(49-2)の反応は希土類元素イオンの結合配位子を交換する反応であるから、配位子が異なることで4f電子エネルギーが系統的に異なれば、この4f電子エネルギーの差は、(49-1)や(49-2)の反応の熱力学量のある種の特徴的な系列変化となって現れる。ランタニド四組効果と呼ばれる系列変化である。

10-4) 分子の振動と回転運動に対する分配関数

§ 10-2-3 で既に述べたように、1 粒子の分配関数 $Z(\beta, V, 1)$ は、

$$Z(\beta, V, 1) = Z_{trans}(\beta, V, 1) \cdot Z_{int}(\beta, V, 1) \quad (16)$$

と、並進運動と内部自由度に対する分配関数の積である。単原子（イオン）でも分子でも、非局在性の気体粒子ならば、これらの N 粒子系に対する分配関数 $Z(\beta, V, N)$ は、

$$Z(\beta, V, N) = \frac{[Z(\beta, V, 1)]^N}{N!} = \frac{[Z_{trans}(\beta, V, 1) \cdot Z_{int}(\beta, V, 1)]^N}{N!} \quad (12)$$

である。分子の場合について簡単に述べる。

<分子における振動・回転運動と電子状態変化の分離>

分子における原子の振動・回転運動と分子の電子状態変化は、量子力学の Born-Oppenheimer 近似(断熱近似)により、一般には相互に分離出来ると考える。もちろん、振動運動と電子状態変化が強く結合する振電相互作用が無視出来ない場合は、単純には分離出来ないが、ここでは考えないことにする。すると、単分子の内部自由度に対する分配関数は、振動・回転と電子状態に対するものの積となる。更に、電子状態として考慮すべきは基底状態の縮重度 g_0 のみであるとする、分子の内部自由度の分配関数は、分子の振動・回転運動に依るものに g_0 を掛けたものとなる。さらに、振動と回転に対する分配関数も近似的に独立な分配関数の積で表現出来ると考えて、

$$Z_{int}(\beta, V, 1) = Z_{vib}(\beta, V, 1) \cdot Z_{rot}(\beta, V, 1) \cdot g_0 \quad (47)$$

となる。単分子の分配関数は、並進、振動、回転に関する分配関数の積に基底

電子状態の縮重度 g_0 を掛けたもので近似出来る.

$$Z(\beta, V, 1) = Z_{trans}(\beta, V, 1) \cdot Z_{vib}(\beta, V, 1) \cdot Z_{rot}(\beta, V, 1) \cdot g_0 \quad (48)$$

分子の電子状態については、基底状態の縮重度 g_0 のみで考えている. しかし、本来は、前節の原子（イオン）で述べたような対処が分子の電子エネルギー準位に対して必要である. 表 10-1 は、代表的な 2 原子分子気体の基底電子状態とその縮重度を示している.

表 10-1. 気体二原子分子の基底電子状態とその縮重度^{1) 1)}

二原子分子	基底電子状態*	基底電子状態の縮重度*
H ₂	¹ Σ	1
N ₂	¹ Σ	1
O ₂	³ Σ	3
NO	² Π _{1/2} (² Π _{3/2})	2+2 · exp(-353/RT)
CO	¹ Σ	1
HCl	¹ Σ	1
HBr	¹ Σ	1
HI	¹ Σ	1
Cl ₂	¹ Σ	1
Br ₂	¹ Σ	1
I ₂	¹ Σ	1

* NO の括弧内の電子状態は無視出来ない第一励起状態を表す. この励起状態は基底状態より 353 cal/mol 高いだけなので、縮重度は 2+2 · exp(-353/RT) と二準位系として扱う.

分子の電子状態を表現する分光学的記号には、ギリシャ語の大文字が用いられる。この点も含めて、分子の電子状態に関する議論は、分子分光学や物理化学の教科書を参照されたい^{65, 68, 69}。表 10-1 からすると、大部分の場合、基底電子状態の縮重度は $g_0=1$ である。しかし、NO 分子では、その基底電子状態は第一励起状態と 353 cal/mol (=1.477 kJ/mol) しか変わらないので、この励起状態も熱力学的には無視出来ない。従って、二準位系として縮重度を考えねばならない。また、 $g_0=3$ である酸素分子でも、2000K を超える高温では、基底電子状態の $^3\Sigma$ の他に $^1\Delta$ の励起状態を考慮し、二準位系として扱った方が良い。このように、分子の分配関数を考える場合も、その分子の電子状態に関する分光学的データを個別に参照する必要がある。

<振動の分配関数： $Z_{vib}(\beta, V, 1)$ >

単分子は N 個の原子から構成されているとすると、原子の位置(原子核の位置)を記述するには、一般には $3N$ 個の変数が必要になる。この $3N$ 個の変数から、分子全体の並進と回転を記述する変数を差し引いて残るものが、分子の振動運動の自由度となる。分子全体の並進運動の自由度は 3 であるが、分子全体の回転運動の自由度は、分子が直線的分子か、それとも、非直線的分子かに依り異なる(§ 1-4)。直線的分子では、その直線に垂直な 2 方向を回転軸とする回転運動に限られるので、分子全体の回転運動の自由度は 2 である。一方、非直線的分子では、回転運動の自由度は 3 である。故に、

$$\text{分子振動の自由度} = 3N-5 \text{ (直線分子)}, \quad 3N-6 \text{ (非直線分子)} \quad (49)$$

である。例えば、 $N=2$ の二原子分子は全て直線分子だから、 $3N-5 \rightarrow 6-5=1$ で振

動の自由度は 1 である．非直線的 3 原子分子である H_2O では， $3N-6 \rightarrow 9-6=3$ ．振動の自由度に相当するだけの個数の調和振動子を考える．2 原子分子では 1 個の振動子，非直線的 3 原子分子の H_2O では 3 個の異なる振動子，を考える．多原子分子の振動は，「基準振動」の考え方に従い，振動の自由度だけの個数の相互に独立な振動子の集まりと見なすことができる^{6.5, 6.8, 6.9}．

§ 6-2-1 に記したように，1 個の調和振動子エネルギー準位は，

$$E_n = \left(\frac{1}{2} + n\right)\hbar\omega, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad \text{§ 6-2-1 (12)}$$

$\hbar\omega = (h/2\pi)\omega = h\nu$ であるから，

$$E_n = \left(\frac{1}{2} + n\right)h\nu, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad \text{§ 6-2-1 (12')}$$

とも表現出来る．また，1 個の調和振動子に対する分配関数 Z は § 7-5-1 から，

$$Z = \frac{\exp(-\beta\hbar\omega/2)}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)} = \frac{\exp(-h\nu/2k_B T)}{1 - \exp(-h\nu/k_B T)} \quad \text{§ 7-5-1 (25)}$$

である．これは，振動の自由度 = 1 である 2 原子分子の $Z_{\text{vib}}(\beta, V, 1)$ にそのまま使うことができる．

複数の異なる調和振動子を考える場合，その振動のエネルギーは，例えば，

§ 6-2-1 (12') を次のように変更して表現される．

$$E_{\text{vib}} = \sum_i \left(\frac{1}{2} + n_i\right)h\nu_i, \quad n_i = 0, 1, 2, 3, \dots$$

従って，分子振動についての分配関数 Z_{vib} は，§ 7-5-1 (25) の Z を ν_i で区別した Z_i の積となる．

$$Z_{\text{vib}} = \prod_i \left\{ \frac{\exp(-\beta\hbar\omega_i/2)}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega_i)} \right\} = \prod_i \left\{ \frac{\exp(-h\nu_i/2k_B T)}{1 - \exp(-h\nu_i/k_B T)} \right\} \quad (50)$$

を考えれば良い．

2 原子分子の分配関数 Z_{vib} は § 7-5-1(25)だから,

$$Z_{vib} = \frac{\exp(-h\nu/2k_B T)}{1 - \exp(-h\nu/k_B T)} = \frac{\exp(-\theta/2T)}{1 - \exp(-\theta/T)} \quad (51)$$

である. 以下ではこの 1 振動子の分配関数で考える. そして, その振動子の特性温度を $\theta = h\nu/k_B$ として議論する. 低温の極限 ($T \ll \theta$) では, (51)右辺の分子は $1 \gg \exp(-\theta/T)$ となるから, 1 調和振動子の分配関数は,

$$T \ll \theta \quad \text{では} \quad Z_{vib} \approx \exp(-\theta/2T) \quad (52-1)$$

となる. 一方, $T \gg \theta$ の高温では, (51)右辺の分子と分母は次のように級数展開して一次まで取ると,

$$\exp(-\theta/2T) \approx 1 + (-\theta/2T) + \cdots \approx 1, \quad 1 - \exp(-\theta/T) \approx 1 - (1 - \theta/T + \cdots) \approx \theta/T$$

である. 従って,

$$T \gg \theta \quad \text{では} \quad Z_{vib} \approx T/\theta \quad (52-2)$$

となる.

(52-1)と(52-2)の分配関数に対して, § 8-3(11)の関係

$$U = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{V,N} = E_{vib} \quad \text{§ 8-3(11)}$$

を使って, 低温及び高温での 1 振動子のエネルギーを求めると,

$$T \ll \theta \quad (\text{低温}) \quad \text{では,} \quad E_{vib} \approx \frac{1}{2} h\nu \quad (53-1)$$

$$T \gg \theta \quad (\text{高温}) \quad \text{では,} \quad E_{vib} \approx k_B T \quad (53-2)$$

となる. (51)右辺を § 8-3(11)に用いれば,

$$E_{vib} = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{V,N} = k_B \theta \left\{ \frac{1}{2} + \frac{\exp(-\theta/T)}{1 - \exp(-\theta/T)} \right\} \quad (54)$$

である. これらを図 10-3 に示す. (53-1)と(53-2)は低温と高温の極限值である.

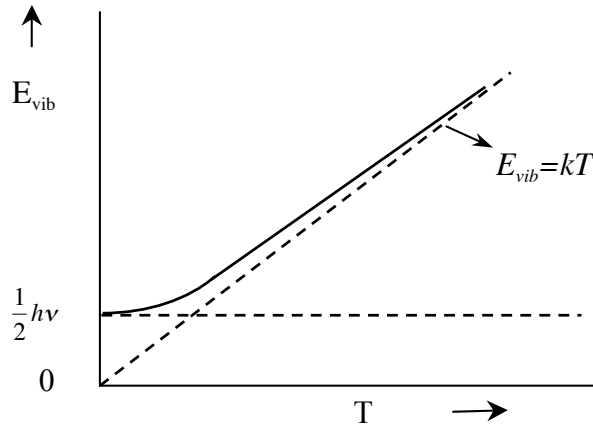


図 10-4. 単一振動子のエネルギーと温度の関係.
高温では古典論の値 (kT) に、低温では零点エネルギーの値 $(1/2)h\nu$ に、それぞれ漸近する.

§ 8-3(11)を温度で微分した結果が、振動運動の熱容量への寄与 $C_v(\text{vib})$ である.

§ 6-2-4 では、結晶の熱容量を Einstein モデルから考えた. そこでの結論は(51)式の場合でも同じことになる.

$$C_v(\text{vib}) = \frac{\partial E_{\text{vib}}}{\partial T} = k_B \frac{(\theta/T)^2 \exp(-\theta/T)}{[1 - \exp(-\theta/T)]^2} \quad (55)$$

$T \rightarrow 0$ の時, $C_v(\text{vib}) \rightarrow 0$ である. 高温の $T \gg \theta$ では, 古典論の値 k_B に一致する.

(55)右辺で $\theta/T = 1$ とすると, $C_v(\text{vib}) \approx 0.92k_B$ である. 即ち, $T = \theta$ では古典論の値 k_B の 92% に達している. $T = \theta/2$ では, $C_v(\text{vib}) \approx 0.72k_B$ である. しかし, $T = (1/10) \times \theta$, の場合は, $C_v(\text{vib}) \approx 0.005k_B$ に過ぎない. 図 10-5 は, $C_v(\text{vib})$ と温度の関係を模式的に示したものである. § 1-4 では, 「気体の熱容量には気体の内部構造が反映しているが, このうち振動運動については, $\text{H}_2, \text{N}_2, \text{O}_2$ の 2 原子分子の場合, 常温では殆ど寄与していない」と述べた. これらの二原子分子

の θ が室温 ($\approx 300\text{K}$) より一桁大きいことに依る.

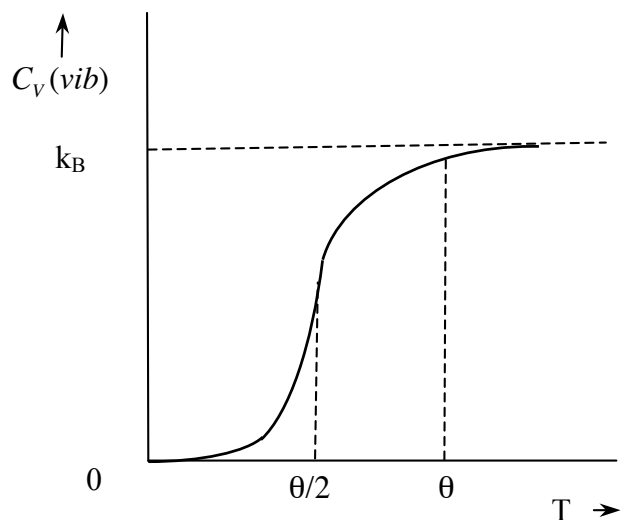


図 10-5. 単一振動子の熱容量への寄与 $C_v(vib)$ と温度の関係. 高温では古典論の値 (k_B) に漸近する. $T \rightarrow 0\text{ K}$ の低温では $C_v(vib) \rightarrow 0$ である. $T = \theta$ の温度では $C_v(vib) \approx 0.92k_B$, $T = \theta/2$ では $C_v(vib) \approx 0.72k_B$ である. 一方 $T = \theta/10$ では, $C_v(vib) \approx 0.005k_B$ に過ぎない.

表 10-2. 二原子分子の振動数 (波数単位) ^{1) 1)}

分子	$\nu_0(\text{cm}^{-1})$	分子	$\nu_0(\text{cm}^{-1})$	分子	$\nu_0(\text{cm}^{-1})$
H₂	4160	HBr	2559	I₂	213
HD	3632	HI	2230	N₂	2331
D₂	2994	F₂	892	CO	2143
HF	3962	Cl₂	556	NO	1876
HCl	2886	Br₂	321	O₂	1555

表 10-2 は, 幾つかの二原子分子の振動数を波数単位 (cm^{-1}) で表現した値 (ν) を

示している。「波数」とは「単位長さ当り含まれる波の数」のことである。光は電磁波で、光の伝播速度、振動数、波長を c , ν , λ とすると

$$c = \lambda \nu \leftrightarrow [m/s] = [m] \cdot [1/s] \quad (56-1)$$

が常に成立する。波数 $\bar{\nu}$ は「単位長さ当り含まれる波の数」であるから、

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \quad (56-2)$$

である。単位時間に c の距離を進む波は、その中に ν 個の波を含む。また、 $(1/\lambda)$ は 1 波長の長さに 1 個の波があることを意味する。これより振動数と波数 $\bar{\nu}$ の関係は

$$\nu = c \bar{\nu} \quad (56-3)$$

である。波数を使うと $h\nu$ も光速度を掛けた値 $h\nu = h(c\bar{\nu})$ になる。しかし、波数単位 (cm^{-1}) は長さの次元を cm に固定したものであるから、(56-1) のように、もし光速度 c が MKS 単位系の値なら、これを cm を長さとする値に直す必要がある。結果として、波数単位 (cm^{-1}) の振動数の値を、「特徴的温度 θ 」の値に変換する時は

$$\theta = \frac{h\nu}{k_B} = \frac{hc\bar{\nu}}{k_B} \quad \rightarrow \quad \theta(K) = 1.4388 \times \bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) \quad (57)$$

を使う。この換算式を表 10-2 の値に使うと、 F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 以外の二原子分子では、 $\theta > 2000\text{K}$ となることが判る。したがって、常温では、これら二原子分子の振動運動は実質的に熱容量（比熱）に寄与しない。

二原子分子であれ多原子分子であれ、振動の分配関数は(50)で表現できるから、§ 10-2-4)の「内部自由度の熱力学量への寄与」で述べた一般的関係式をあてはることで、他の熱力学量への振動運動の寄与を具体的に求めることができる。

< 回転の分配関数 : $Z_{rot}(\beta, V, 1)$ >

ここでは概略の結果を述べるだけとし、より厳密な量子論の議論は分子分光学などのテキスト^{6.5, 6.8, 6.9)}に譲る。回転運動の自由度は、直線分子では2、非直線分子では3である。先ず、二原子分子を含む直線分子から考える。直線分子では、分子の直線軸に垂直で重心を通る軸の廻りの回転エネルギーは、

$$\varepsilon_J = hBJ(J+1) \quad (58)$$

となる。 J は回転の量子数で、0, 1, 2, 3, ... の値を取る。 B は回転定数で、この分子の慣性モーメント I と以下の関係にある。

$$B = \frac{h^2}{8\pi^2 I} \quad (59)$$

故に、直線分子の回転エネルギー(58)は、

$$\varepsilon_J = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \quad (J = 0, 1, 2, 3, \dots) \quad (60)$$

となる。この回転エネルギーは $(2J+1)$ 重に縮退している。方向量子化の一種である。従って、回転の分配関数 Z_{rot} は、縮重度 $(2J+1)$ と対称数 σ を用いて、

$$Z_{rot} = \frac{1}{\sigma} \sum_J (2J+1) \exp(-\varepsilon_J / k_B T) \quad (61)$$

となる。対称数 σ は分子の回転対称性を表現する。図 10-5 に示すように、

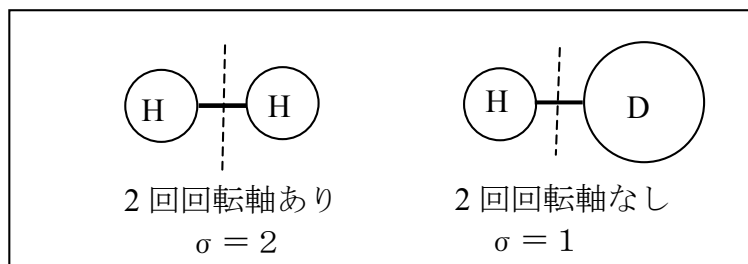


図 10-5. 同核 H_2 分子と異核 HD 分子の対称数の違い。

同核水素分子 H_2 と異核水素分子 HD を比べると、同核水素分子 H_2 には 2 回回転軸があるが、異核水素分子 HD にはそのような 2 回回転軸はない。 H_2 では、図 10-5 に点線で示した回転軸に関する 180 度の回転により、区別出来ない同一状態が生じる。一方、 HD では同じ 180 度の回転でも、このような状態は生じない。何の対策も取らない限り、 H_2 では微視的状态量を 2 倍に数えることになる。従って、回転の分配関数 Z_{rot} は、対称数 σ で割っておかないと、両者の微視的状态の数え方が正しく表現されない。 $\sigma = 1$ である異核二原子分子の分配関数の場合、(61)式は縮重度を考慮した通常の Boltzmann 分布式であるが、 $\sigma = 2$ である同核二原子分子の分配関数では、因子 $(1/\sigma)$ だけ異なる。

(60)を(61)に代入すると、

$$Z_{\text{rot}} = \frac{1}{\sigma} \sum_J (2J+1) \exp[-J(J+1)\theta_{\text{rot}}/T] \quad (62)$$

$$\theta_{\text{rot}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I k_B} \quad (63)$$

となる。 幾つかの二原子分子の回転定数 $\bar{B}(\text{cm}^{-1})$ とこれに対応する回転運動の特性温度 θ_{rot} の値を表 10-3 に示す。水素同位体分子を含めても、 $\theta_{\text{rot}} < 90 \text{ K}$ であり、これら以外の 2 原子分子では $\theta_{\text{rot}} < 20 \text{ K}$ である。従って、 $T \gg \theta_{\text{rot}}$ の

表 10-3. 二原子の回転定数とこれに対応する回転運動の特性温度^{6,8)}

分子	H_2	HD	D_2	HCl	DCI	CO	N_2
$\bar{B}(\text{cm}^{-1})$	60.81	45.66	30.43	10.60	5.45	1.93	2.01
$\theta_{\text{rot}}(\text{K})$	87.5	65.7	43.8	15.3	7.84	2.78	2.89

条件は通常の温度範囲で成立するので、(62)の J に関する和は、以下のように、

J に関する積分で近似できる.

$$\begin{aligned}
 Z_{rot} &\approx \frac{1}{\sigma} \int_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp[-J(J+1)\theta_{rot}/T] dJ \\
 &\approx \frac{1}{\sigma} \int_{J=0}^{\infty} \exp[-J(J+1)\theta_{rot}/T] d[J(J+1)] \\
 &\approx \frac{1}{\sigma} (T/\theta_{rot}) \int_0^{\infty} \exp(-x) dx = \frac{1}{\sigma} (T/\theta_{rot})
 \end{aligned}$$

即ち, 直線分子の回転運動に対する分配関数は,

$$Z_{rot}(linear) \approx \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{T}{\theta_{rot}} = \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{8\pi k_B}{h^2} \cdot T \quad (64)$$

となる.

一方, 非直線的分子では, 相互に垂直な 3 方向の主慣性モーメント (I_1, I_2, I_3) 持つ. 分子構造からこれらの値を決めることが出来る. これらの慣性モーメントを用いると, 非直線分子の回転の分配関数は, 次のように表現出来る.

$$Z_{rot}(non-linear) = \frac{8\pi^2}{\sigma} \cdot \left(\frac{8\pi k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \cdot (I_1 I_2 I_3)^{1/2} \quad (65)$$

σ は非直線分子の対称数である. σ については, 二つの例を図 10-6 に示す. 対称数は分子が有する回転軸だけで決まる. NH_3 には N を通る 3 回回転軸が

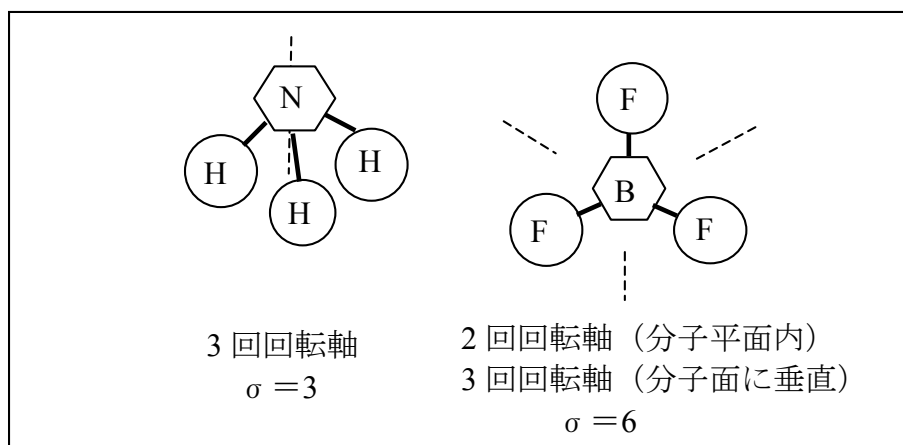


図 10-6. NH_3 と BF_3 の対称数 σ

あり，対称数は 3 である．平面分子である BF_3 には 2 回回転軸と 3 回回転軸があり，対称数は 6 である．

非直線分子に対する(65)の分配関数を使うと，

$$E_{rot} = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Z_{rot}}{\partial T} \right) = \frac{3}{2} k_B T \quad (\text{非直線分子})$$

$$C_V(rot) = \left(\frac{\partial \ln E_{rot}}{\partial T} \right) = \frac{3}{2} k_B \quad (\text{非直線分子})$$

となる． また，直線分子に対する(64)の分配関数を使うと，

$$E_{rot} = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Z_{rot}}{\partial T} \right) = k_B T \quad (\text{直線分子})$$

$$C_V(rot) = \left(\frac{\partial \ln E_{rot}}{\partial T} \right) = k_B \quad (\text{直線分子})$$

である．回転エネルギーは古典論の値になるので，熱容量への回転運動の寄与も古典論の値である．これは(64)でやったように， J に関する総和を J の連続積分にしているから当然である．他の熱力学量への回転運動の寄与は，§ 10-2-4) の「内部自由度の熱力学量への寄与」で述べた一般的関係式を，(64)と(65)の分配関数 Z_{rot} に適用して求めることができる．