

26. 核スピンと分子の對稱数に就て

鳴 海 元

古典統計力学に基いて分子系の状態和を計算する場合、剛体分子模型の廻轉對稱性を定義する“分子の對稱数”を導入すべきことは古く Ehrenfest によつて明らかにされた所である。

之を量子統計力学の立場から考察すれば、一般に分子系の状態は第一次近似として並進、振動、廻轉、電子的及び核スピンの夫々の固有函数の積として記述せられ之らが全体として、等核の置換に対し、Bose 或ひは Fermi 統計に従ふ程に其の波動函数の對稱性を考慮して各状態和を計算すれば、先づ等核二原子分子に対しては（多原子分子の場合は後に改めて論ぜられる）核スピンと廻轉状態の對稱性が考慮せられ、計算の結果（Euler-Maclaurin の級数總和法による——之は Mulholland の計算結果に一致する）、近似的に或る温度以上に於て始めて、對稱数を導入した Boltzmann 統計による結果に一致することが示され、斯る意味の特性温度が種々の等核二原子分子に対して計算された（例へば： $T_K(H_2) = 386.2^\circ K$, $T_K(D_2) = 199.1^\circ K$, $T_K(N_2) = 12.9^\circ K$, $T_K(O_2) = 9.4^\circ K$ 等々）。即ち斯る温度以下に於ては剛体分子模型に対して定義せられた對稱数は其の本質的意味を失ふことになる。更に此の特性温度以上に於て等核原子が同意元素を有つ場合に対稱数はその頻度数を考慮して平均的意味が附与せられ、（例へば： $\bar{\sigma}(Cl_2) = 1.63$, $\bar{\sigma}(Br_2) = 1.50$, $\bar{\sigma}(Cd_2) = 1.19$, $\bar{\sigma}(CHBr_3) = 1.50$, $\bar{\sigma}(CCl_4) = 5.60$ 等々）整理値を与へず、之より從來の気体エントロピー常数、平衡常数等の特性分子常数が新たに算出せられ、實驗値に一層近似する値を得ることが示される。