

化 學 物 理 II

編 集

有 山 兼 孝	三 宅 靜 雄
茅 誠 司	武 藤 俊 之 助
小 谷 正 雄	永 宮 健 夫

物 性 物 理 学 講 座

4

53.81
212
= 4

化学物理Ⅱ

編 集

有山 兼孝 三宅 静雄
茅 誠司 武藤 俊之助
小谷 正雄 永宮 健夫

物性物理学講座 4



共立出版株式会社

第4卷 執筆者

第4編 化学物理 B

東京大学理学部 木原太郎

東京大学教養学部 小野局

学習院大学理学部 大川章哉

小林理学研究所 押田勇雄

(執筆順)

序 文

本編では化学物理学の諸問題のうち、主として気体液体に関する項目を講述する。第3編の序文にも述べたように、化学物理学 (chemical physics) という言葉の意味内容は必ずしも明確に、常に一定しているとは限らないが、物性物理学の中で分子の性質が中心的役割を演ずるような部分が化学物理学に含まれると考えてよいであろう。

多くの固体は直接原子またはそのイオンから組立てられていると見るべきものであるが、これに反し、気体や液体では分子という単位がはっきりしている。これらの物質の研究が化学物理学の範疇に入るのである。

気体は物質の最も簡単な形態で、気体の分子論は古く Maxwell, Boltzmann の時代から研究され、物性物理学の濫觴^{らんしょう}をなしている。分子間に力の働かない、いわゆる完全気体については理論はあまりに簡単で研究の余地もないが、分子間の力を考えに入れた気体の理論は凝縮現象、熱伝導、拡散などの輸送現象などに今後なお研究すべき興味ある問題を蔵している。第4章はこのような不完全気体の理論を取扱っている。液体は気体と固体との中間に位し、そのどちらから近づいても理論的取扱の困難な領域である。ここでは統計力学が中心方法として用いられ、近年日本でも外国でも活発な研究が進められている。読者は第5章でその概観をうることができよう。第6章ではゴム、樹脂、プラスチックなどのいわゆる高分子物質を取扱う。これらの物質の実用的な重要さは近年ますます増加しているが、その特異な性質を分子構造の立場から説明することはこれらの物質の研究の基礎をなすものである。最後の第7章は溶液特に電解質の理論であるが、ここにも非常に多くの興味深い問題が蔵せられていることは読者の直ちに気付かれるところと思う。特に今後発展を期待される生物物理学のような方面では、高分子物理とならんで電解質の物理、化学が最も基礎的な部門をなすことが期待される。以上4章とも、執筆者はそれぞれの項目についてわが国で見出しうる最も適任者であるといつて差支ないと思う。

昭和 32 年 12 月

小 谷 正 雄

目 次

第 4 編 化 学 物 理 B

第 4 章 不 完 全 気 体

木 原 太 郎

4.1 van der Waals 力	2
4.1.1 振動論から得られるポテンシャル	2
4.1.2 変分法的应用	8
4.1.3 貴ガス原子間の標準ポテンシャル	12
4.2 cluster 積分	13
4.2.1 cluster 積分と状態方程式	13
4.2.2 量子効果	18
4.2.3 標準ポテンシャルによる cluster 積分	21
4.2.4 貴ガスの測定値	24
4.3 相転移	27
4.3.1 低温での濃い気体	28
4.3.2 Lee-Yang の格子模型	31
4.3.3 高温での濃い気体	33
4.3.4 分子間の斥力だけで相転移が起るか?	37
4.4 多原子分子の模型	40
4.4.1 凸体の幾何学	40
4.4.2 “核心”をもつ分子模型	46
4.4.3 第 2 virial 係数への応用	47
4.4.4 拡散現象への応用	49
4.5 拡散の厳密解	54
4.5.1 基礎方程式	54
4.5.2 重い分子の拡散	58

5.1 純粋液体の一般的性質	65
5.1.1 気 体 と 液 体	65
5.1.2 液 体 と 固 体	72
5.1.3 液体によるX線回折と液体内の分子分布	75
5.2 溶 液	79
5.2.1 溶液系における相の平衡	79
5.2.2 臨界溶液現象	81
5.2.3 溶液と蒸気の平衡	82
5.3 界 面 現 象	84
5.3.1 表 面 張 力	84
5.3.2 Gibbs 吸着	86
5.3.3 重力と臨界現象	90
5.4 対応状態の原理	92
5.4.1 van der Waals の理論	92
5.4.2 単純液体の対応状態の原理	94
5.4.3 量 子 効 果	96
5.5 純粋液体の統計力学	98
5.5.1 状態和と自由エネルギー	98
5.5.2 大きい状態和	100
5.5.3 分子分布函数	100
5.5.4 分布函数と状態式	103
5.5.5 平均力のポテンシャル	104
5.5.6 積 分 方 程 式	105
5.6 溶液の統計力学	112
5.6.1 状 態 和	112
5.6.2 大きい状態和	113

5.6.3 分子分布函数	115
5.6.4 McMillan-Mayer の展開	116
5.6.5 滲透圧条件	118
5.7 界面の統計力学	120
5.7.1 表面張力と大きい状態和	120
5.7.2 表面張力と分布函数	122
5.8 液体の格子理論	126
5.8.1 統計力学と格子模型	126
5.8.2 自由体積理論	127
5.8.3 空孔理論	132
文 献	136

第 6 章 高 分 子

大 川 章 毅

6.1 高分子物質	137
6.1.1 高 分 子	137
6.1.2 分 子 構 造	138
6.1.3 高分子物質の特性	141
6.1.4 高分子物性論	142
6.1.5 分子形態の多様性	143
6.2 ゴム状弾性	145
6.2.1 高 弾 性	145
6.2.2 熱力学的解析	146
6.2.3 分 子 理 論	148
6.2.4 実験との比較	154
6.3 粘 弾 性	157
6.3.1 力学的模型	157
6.3.2 重ね合わせの原理	161

6.3.3	スペクトル	163
6.3.4	分子論的考察	166
6.3.5	温度効果	170
6.4	高分子溶液の熱力学	172
6.4.1	低分子	172
6.4.2	高分子溶液	174
6.4.3	高分子希薄溶液	180
6.4.4	有効排除体積	182
6.5	高分子希薄溶液の粘性	183
6.5.1	固有粘度	183
6.5.2	初期の理論	185
6.5.3	流体力学的相互作用	187
6.5.4	体積排除と溶媒効果	189
6.5.5	実験との比較	192
6.6	結晶化転移	195
6.6.1	構造的特徴	195
6.6.2	結晶化速度と再融解	197
6.6.3	入転移としての融解と結晶化	199
6.7	ガラス化転移	202
6.7.1	熱力学的考察	202
6.7.2	速度論的考察	205
6.7.3	分子論的機構	209
	おわりに	212
	文 献	213

第7章 電 解 質

押 田 勇 雄

7.1	電解質と半電解質	215
-----	----------	-----

7-1-1	2 原子分子	216
7-1-2	多原子分子	218
7-1-3	イオン結晶	219
7-2	溶媒和現象	220
7-2-1	溶媒としての水	220
7-2-2	水和エネルギー	222
7-2-3	水和エントロピー	225
7-2-4	非水溶媒	227
7-3	電解質溶液の構造	227
7-3-1	X線解析	227
7-3-2	赤外線吸収およびラマンスペクトル	227
7-3-3	核磁気共鳴吸収	228
7-4	電解質の解離	228
7-4-1	解離定数	228
7-4-2	前解離状態	229
7-4-3	強電解質の解離	229
7-5	強電解質溶液論(希薄溶液)	230
7-5-1	イオン間の力	230
7-5-2	デバイ・ヒュッケルの強電解質論	232
7-5-3	強電解質溶液論の問題点	236
7-6	濃厚溶液	239
7-6-1	デバイ・ヒュッケルの理論	239
7-6-2	Stokes-Robinson の式	241
7-6-3	実験値との比較	242
7-7	希釈熱, 溶解熱, 滲透圧	242
7-8	界面現象	246
7-8-1	表面張力	246
7-8-2	表面電位差	249

7.8.3 電解質溶液と固体との界面	250
7.9 電解質溶液中のイオンおよび電子の運動	256
7.9.1 イオンの移動	256
7.9.2 イオンの拡散	258
7.9.3 水素イオンと水酸イオンの異常伝導	259
7.9.4 電子による伝導	261
索 引	1~6

第4編 化学物理 B

第4章 不完全気体

ここで不完全気体とは分子あるいは一般に構成粒子間の相互作用が問題となる気体という意味に解して頂く。筆者はすでに2回、朝倉書店版物性論叢書の中と岩波講座現代物理学の中とで、この題目について書いた。それらのいずれとも重複をさけるために、今回はいくつかの代表的テーマを選び、これらをほぼ独立に取扱うことにしたい。いけば次の問題をつけさせて頂く：

気体の理論の諸問題

不完全気体の理論の一つのやまは、状態方程式と分子間ポテンシャルとの関係を求め、後者によって前者を定量的に説明することである。最近までの研究ではすべて分子間力の加算性が仮定されていた。§4.1, §4.2 ではこの仮定なしに取扱って分子間力の非加算性が状態式にどれだけ影響するかをあわせ議論する。特に §4.1 では準厳として2分子および3分子間の van der Waals ポテンシャルを量子力学にもとずいて調べる。

分子間ポテンシャルによって状態方程式が具体的に計算できるのは、気体がある程度希薄であるときに限られる。気体が濃くなると相転移の現象があらわれる。すなわち臨界温度以下では液化し、臨界温度以上で強く濃縮すれば直接固化する。これらの現象を臨界温度より十分低い場合と十分高い場合とに分けて §4.3 で一応解説する。臨界点附近の有様に関連して Lee-Yang の格子模型にふれる。

気体の性質は分子の形を考えないでも一応理解できる。しかし気体の性質から分子間ポテンシャルを決定するとき、多原子分子を球形と見なすのはいかにも面白くない。そこで多原子分子の形をどう取扱うかが問題となるが、一つのきれいな解答を §4.4 でお目にかける。

状態方程式に対応して輸送現象すなわち一様でない気体内の現象がまた一つのやまであろう。そこでは基礎となる Boltzmann 方程式を解くために、一様でない程度が小さい場合について摂動法に似た取扱をするのが通例である。一様でない程度が必ずしも小さい場合にも解の求まる例があることを §4.5 で知って頂く。それはちようど §4.4

で多原子分子のわれわれの模型を応用した例と関係があるから話しがつながる。

Boltzmann 方程式はそれ自身十分希薄な気体に関するものである。一層濃い気体での輸送現象については Bogolyubov や M. S. Green の理論があるが、結果がまだ具体的に使うまでに到らないという理由で、今回は取上げないことにした。

通常の気体では統計に関する量子効果は著しくない。したがって §4.2 で少し問題になるほかは、これに触れない。

4-1 van der Waals 力

気体を構成する原子あるいは分子を、一般に分子と呼ぶことにする。このような分子は大きさをもっている。つまり接触すれば、たがいに反発する。しかしこの反発力だけでは、気体を冷したとき液化あるいは固化する現象は理解しがたい。どうしても、分子は接触しない程度離れた位置でたがいに引き合うと考えたい。実際 van der Waals はこのような引力を仮定して気体の状態方程式を作り、気相液相間の転移を一応説明した。分子がある程度以上離れた位置で働らく引力を、したがって van der Waals 力と呼ぶ。

この van der Waals 力の本質は、F. London¹⁾ により量子力学にもとづいて見事に説明された。それは貴ガスの分子のように完全に球対称である単原子分子の間にも働らく力で、その際 2 分子が十分離れていれば力のポテンシャルは距離 r の 6 乗に逆比例する。分子に極性があれば、それによる静電力がつけ加わることになるが、本章全体を通じて無極性分子からなる気体だけを取扱う。

4-1-1 摂動論から得られるポテンシャル まず 2 分子間の van der Waals 力を問題とし、分子が球対称で中性の原子である場合を取扱う。2 分子の位置を r_1 および r_2 とし、 $r_2 - r_1 = r_{12}e_{12}$ とおく。ここに r_{12} は間の距離を表わし、 e_{12} はしたがって単位ベクトルとなる。距離 r_{12} が十分大きい場合に、議論を限ろう。そうすれば摂動論が使える。

この 2 分子系の Hamiltonian を

$$H = H^0 + J \quad (4-1)$$

1) F. London, Z. Phys. 68 (1930) 245.

の形に二つの部分に分け、 H^0 を独立した2分子からなる系の Hamiltonian とすれば、 $J \equiv J(12)$ は相互作用でエネルギーの小さい変化を引き起す。距離 r_{12} が十分大きい場合には、相互作用としては二つの双極子の間のものだけをとればよいから、

$$J(12) = \mathbf{p}(1) \cdot \mathbf{T}(12) \cdot \mathbf{p}(2), \quad (4.2)$$

$$\mathbf{T}(12) = (1 - 3 \mathbf{e}_{12} \mathbf{e}_{12}) / r_{12}^3 \quad (4.3)$$

の形で与えられる。ここに $\mathbf{p}(i)$ は分子 i の電気的雙極子を表わす。 H^0 の固有値を E_n とし、特に E_0 で基底状態の非摂動エネルギーを表わす。さらに H^0 を対角行列にする表示で J の nm 行列要素を $\langle n | J | m \rangle$ とおく。そうすれば基底状態のエネルギーは、第2次の摂動までとれば、

$$W = E_0 + W_2(r_{12}), \quad (4.4)$$

$$W_2(r_{12}) = \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | J | n \rangle \langle n | J | 0 \rangle}{E_0 - E_n} \quad (4.5)$$

で与えられる。第1次摂動が消える理由は、基底状態で分子が球対称であるために $\langle 0 | J | 0 \rangle = 0$ となるからである。この形から直ちに、 $W_2(r_{12})$ が負（引力）で r_{12} の6乗に逆比例することがわかる。

Hamiltonian の非摂動項 H^0 は、分子1個の Hamiltonian を $H(i)$ とおけば

$$H^0 = H(1) + H(2)$$

にはかならない。 $H(1)$ および $H(2)$ の固有値をそれぞれ $\epsilon_p(1)$ および $\epsilon_p(2)$ とし、 $\epsilon_p(i)$ をもって1分子の基底状態のエネルギーを表わす。すなわち状態 $p \equiv (\rho, \sigma)$ について

$$E_n = \epsilon_p(1) + \epsilon_p(2),$$

特に

$$E_0 = \epsilon_0(1) + \epsilon_0(2).$$

さらに次のようにおく：

$$\delta_p(1) \equiv \epsilon_p(1) - \epsilon_0(1), \quad \delta_p(2) \equiv \epsilon_p(2) - \epsilon_0(2)$$

すなわち

$$E_n - E_0 = \delta_p(1) + \delta_\sigma(2)$$

そうすれば

$$\begin{aligned} W_2(r_{12}) &= - \sum_{p, \sigma \neq 0} \frac{\langle 00 | J | p\sigma \rangle \langle p\sigma | J | 00 \rangle}{\delta_p(1) + \delta_\sigma(2)} \\ &= - \sum_{p, \sigma \neq 0} \langle 0 | p(1) | p \rangle \cdot T(12) \cdot \langle 0 | p(2) | \sigma \rangle \\ &\quad \cdot \langle \sigma | p(2) | 0 \rangle \cdot T(21) \cdot \langle p | p(1) | 0 \rangle / [\delta_p(1) + \delta_\sigma(2)] \end{aligned}$$

ここに $p \neq 0$, $\sigma \neq 0$ の範囲で和をとる理由は $\langle 0 | p | 0 \rangle = 0$ による。

双極子 p の x 成分を p_x とおけば、上記最後の表現が

$$W_2(r_{12}) = - \sum_{p, \sigma \neq 0} \frac{|\langle 0 | p_x(1) | p \rangle|^2 |\langle 0 | p_x(2) | \sigma \rangle|^2}{\delta_p(1) + \delta_\sigma(2)} \text{trace } T(12) \cdot T(21)$$

と変形できることは次のようにしてわかる。任意のテンソル T に関して、

$\langle 0 | p(1) | p \rangle \cdot T \cdot \langle p | p(1) | 0 \rangle$ は二つのテンソルのスカラー積

$$\langle p | p(1) | 0 \rangle \langle 0 | p(1) | p \rangle : T$$

に等しい。ところで p についての和 $\sum' \langle 0 | p(i) | p \rangle \langle p | p(i) | 0 \rangle$ を、回転群の既約表現空間を張る直交系についてとれば、その結果は回転に関して不変である。すなわち単位テンソルに成分 $\sum' \langle 0 | p_x(i) | p \rangle \langle p | p_x(i) | 0 \rangle$ を乗じたものに等しい。単位テンソルとのスカラー積として trace が現れる。この trace は

$$\begin{aligned} \text{trace } T(12) \cdot T(21) \\ &= r_{12}^{-6} \text{trace}(1 - 3 e_{12} e_{12}) \cdot (1 - 3 e_{21} e_{21}) \\ &= r_{12}^{-6} \text{trace}(1 + 3 e_{12} e_{12}) = 6 r_{12}^{-6} \end{aligned}$$

と計算される。

このようにして結局

$$W_2(r_{12}) = -\mu_{12}^2 r_{12}^{-6}, \quad (4.6)$$

$$\mu_{12}^2 = 6 \sum_{p, \sigma \neq 0} \frac{|\langle 0 | p_x(1) | p \rangle|^2 |\langle 0 | p_x(2) | \sigma \rangle|^2}{\delta_p(1) + \delta_\sigma(2)} \quad (4.7)$$

が得られた。

つぎに3分子系について同様の、しかし多少複雑な計算を行う。3分子の位

量を r_1, r_2, r_3 とし,

$$r_j - r_i = r_{ij} e_{ij}, \quad |e_{ij}| = 1$$

とおく。Hamiltonian は (4.1) と同じ形

$$H = H^0 + J$$

であるが、今度は

$$H^0 = H(1) + H(2) + H(3),$$

$$J = J(12) + J(23) + J(31).$$

基底状態のエネルギー W は、第3次の摂動までとり、次の式で与えられる。

$$W = E_0 + W_2(r_{12}, r_{23}, r_{31}) + W_3(r_{12}, r_{23}, r_{31}), \quad (4.8)$$

$$W_2 = \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | J | n \rangle \langle n | J | 0 \rangle}{E_0 - E_n}, \quad (4.9)$$

$$W_3 = \sum_{n, m \neq 0} \frac{\langle 0 | J | n \rangle \langle n | J | m \rangle \langle m | J | 0 \rangle}{(E_0 - E_n)(E_0 - E_m)}, \quad (4.10)$$

ここに $\langle 0 | J | 0 \rangle = 0$ が考慮されている。

第2次の摂動 W_2 は二体相互作用のポテンシャルの和

$$W_2(r_{12}, r_{23}, r_{31}) = -\mu_{12} r_{12}^{-6} - \mu_{23} r_{23}^{-6} - \mu_{31} r_{31}^{-6} \quad (4.11)$$

となり、したがって、この部分についてはポテンシャルの加算性 (additivity) が成り立つ。

分子間ポテンシャルの加算的でない部分は、第3次摂動項 W_3 で初めて現われる。(2分子系の第3次摂動は消える。) 行列要素

$$\langle n | J | n' \rangle \equiv \langle \rho \sigma \tau | J | \rho' \sigma' \tau' \rangle$$

は $\rho \neq \rho', \sigma \neq \sigma', \tau \neq \tau'$ の場合に零となるから、 W_3 は

$$\sum_{\rho} \sum_{\sigma} \sum_{\tau \neq 0} \frac{\langle 000 | J | \rho \sigma 0 \rangle \langle \rho \sigma 0 | J | \rho 0 \tau \rangle \langle \rho 0 \tau | J | 000 \rangle}{[\delta_\rho(1) + \delta_\sigma(2)][\delta_\rho(1) + \delta_\tau(3)]}$$

の形が6個加え合さったものである。上記の代表項は次のように変形できる。

$$\sum_{\rho} \sum_{\sigma} \sum_{\tau \neq 0} \frac{|\langle 0 | p_\rho(1) | \rho \rangle|^2 |\langle 0 | p_\sigma(2) | \sigma \rangle|^2 |\langle 0 | p_\tau(3) | \tau \rangle|^2}{[\delta_\rho(1) + \delta_\sigma(2)][\delta_\rho(1) + \delta_\tau(3)]}$$

$$\times \text{trace } T(12) \cdot T(23) \cdot T(31)$$

そして trace は次のように計算される。

trace $T(12) \cdot T(23) \cdot T(31)$

$$\begin{aligned}
 &= (r_{12} r_{23} r_{31})^{-3} \text{trace} [(1-3 e_{12} e_{13})(1-3 e_{23} e_{13})(1-3 e_{31} e_{31})] \\
 &= 3(r_{12} r_{23} r_{31})^{-3} [-2 + 3\{(e_{31} \cdot e_{12})^2 + (e_{12} \cdot e_{23})^2 + (e_{23} \cdot e_{31})^2\} \\
 &\quad - 9(e_{12} \cdot e_{23})(e_{23} \cdot e_{31})(e_{31} \cdot e_{12})] \\
 &= 3(r_{12} r_{23} r_{31})^{-3} (3 \cos \theta_1 \cos \theta_2 \cos \theta_3 + 1).
 \end{aligned}$$

ここに $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ は3分子が作る3角形の内角にして、たとえば

$$\cos \theta_1 = -e_{31} \cdot e_{12} = (r_{31}^2 + r_{12}^2 - r_{23}^2) / 2 r_{31} r_{12},$$

そして

$$\cos^2 \theta_1 + \cos^2 \theta_2 + \cos^2 \theta_3 = 1 - 2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 \cos \theta_3$$

が使っている。

このようにして結局

$$W_3(r_{12}, r_{23}, r_{31}) = \nu (r_{12} r_{23} r_{31})^{-3} (3 \cos \theta_1 \cos \theta_2 \cos \theta_3 + 1) \quad (4.12)$$

が得られ、係数 ν は

$$\begin{aligned}
 \nu &= 6 \sum_{\rho} \sum_{\sigma} \sum_{\tau \neq 0} \{ [\delta_{\rho}(1) + \delta_{\sigma}(2)]^{-1} [\delta_{\rho}(1) + \delta_{\tau}(3)]^{-1} \\
 &\quad + [\delta_{\rho}(1) + \delta_{\sigma}(2)]^{-1} [\delta_{\sigma}(2) + \delta_{\tau}(3)]^{-1} \\
 &\quad + [\delta_{\rho}(1) + \delta_{\tau}(3)]^{-1} [\delta_{\sigma}(2) + \delta_{\tau}(3)]^{-1} \} \\
 &\quad \cdot | \langle 0 | p_x(1) | \rho \rangle |^2 | \langle 0 | p_x(2) | \sigma \rangle |^2 | \langle 0 | p_x(3) | \tau \rangle |^2
 \end{aligned}$$

あるいは

$$\begin{aligned}
 \nu &= 12 \sum_{\rho} \sum_{\sigma} \sum_{\tau \neq 0} [\delta_{\rho}(1) + \delta_{\sigma}(2)]^{-1} [\delta_{\sigma}(2) + \delta_{\tau}(3)]^{-1} [\delta_{\tau}(3) + \delta_{\rho}(1)]^{-1} \\
 &\quad \cdot [\delta_{\rho}(1) + \delta_{\sigma}(2) + \delta_{\tau}(3)] \\
 &\quad \cdot | \langle 0 | p_x(1) | \rho \rangle |^2 | \langle 0 | p_x(2) | \sigma \rangle |^2 | \langle 0 | p_x(3) | \tau \rangle |^2 \quad (4.13)
 \end{aligned}$$

分子間ポテンシャルの加算的でない部分は、武藤義夫¹⁾により、また Axilrod および Teller²⁾ により、おのおの特別なモデルについて調べられた。本講の取扱いでは分子の球対称性のほか特に仮定を含んではいない。

加算性への補正は、すべての θ_i が 117° より小さい場合には正(斥力)にし

1) 武藤義夫：日本数学物理学会誌 17 (1943) 629.

2) B.M. Axilrod and E.J. Teller：J. Chem. Phys. 11 (1943) 299. B.M. Axilrod：J. Chem. Phys. 19 (1951) 719.

て、 θ_i のどれか一つが 126° より大きい場合には負（引力）である。

上に導いた表式が具体的に、しかも正確に計算できる場合がある。それは特別なモデルで実際の原子に近くはないが、全体の理論の中で重要な役割を演ずる。3分子系のモデルとして3個の調和振動子からなる系を考え、角振動数を ω_i とする ($i=1, 2, 3$)。行列要素 $\langle 0|p_x(i)|p\rangle$ はただ一つ、 $\langle 0|p_x(i)|1\rangle$ をのぞき消え、エネルギー差のうち $\delta_i(i) = \hbar\omega_i$ だけが問題となる ($2\pi\hbar$ は Planck 定数)。したがって

$$\mu_{12} = \frac{2}{3} \frac{\langle 0|p(1)^2|0\rangle\langle 0|p(2)^2|0\rangle}{\hbar(\omega_1 + \omega_2)},$$

$$\nu = \frac{4}{9} \frac{\omega_1 + \omega_2 + \omega_3}{\hbar^2(\omega_1 + \omega_2)(\omega_2 + \omega_3)(\omega_3 + \omega_1)}$$

$$\cdot \langle 0|p(1)^2|0\rangle\langle 0|p(2)^2|0\rangle\langle 0|p(3)^2|0\rangle,$$

ここに関係式 $\langle 0|p^2|0\rangle = 3\langle 0|p_x^2|0\rangle$ を用いた。

質量 m 、電荷 e 、角振動数 ω をもつ一つの調和振動子については、 $\langle 0|p^2|0\rangle$ は $3\hbar e^2/2m\omega$ に等しく、それは分極率 $\alpha = e^2/m\omega^2$ の $\frac{3}{2}\hbar\omega$ 倍に等しい。したがって

$$\frac{3}{2}\hbar\omega = \frac{\langle 0|p^2|0\rangle}{\alpha}$$

なる関係を使って上の表式から ω を消去することができる：

$$\mu_{12} = \frac{\pi_1\pi_2}{\pi_1 + \pi_2} \alpha_1\alpha_2, \quad (4.14)$$

$$\nu = \frac{(\pi_1 + \pi_2 + \pi_3)\pi_1\pi_2\pi_3}{(\pi_1 + \pi_2)(\pi_2 + \pi_3)(\pi_3 + \pi_1)} \alpha_1\alpha_2\alpha_3, \quad (4.15)$$

ここに

$$\pi_i \equiv \langle 0|p(i)^2|0\rangle/\alpha_i.$$

系を構成する3分子が同じ場合には、系の基底状態のエネルギー W は一般に

$$W = E_0 - \mu(r_{12}^{-8} + r_{32}^{-8} + r_{31}^{-8})$$

$$+ \nu(r_{12}r_{23}r_{31})^{-3}(3\cos\theta_1\cos\theta_2\cos\theta_3 + 1) \quad (4.16)$$