# 原子の電離と Saha の式

## 1 分配関数 (Partition function)

原子はその中の電子の配置により様々なエネルギー状態をとりうる。ある原子についてある一つの可能なエネルギーを占有している原子数を決めることは、一般に難しい問題ではあるが、原子がまわりと熱平衡にある場合、問題はずっと簡単になる。占有数は（励起のメカニズムによらず）エネルギーレベルと温度や密度によって決まる。ある原子のエネルギーレベル（励起状態）をその基底状態から測ったときの値を $E_i$ とし、そのエネルギーレベルのある原子の単位体積当たりの数を $N_i$ とする。基底状態は、従って、$E_0 = 0$、$N_0$ と表される。このとき、$i$ 番目の励起状態にある原子の単位体積当たりの占有数は

$$N_i = \frac{N}{U} g_i\, e^{-\beta E_i} \tag{1}$$

で与えられる。ここで比例定数 $U$ は**分配関数 (Partition function)** と呼ばれる量で、ボルツマン因子 (Boltzmann factor) の状態についての和

$$U = \sum_{i=0}^{\infty} g_i\, e^{-\beta E_i} \tag{2}$$

で定義される。分配関数の定義から

$$N = \sum_{i=0} N_i \tag{3}$$

を満たすことが分かる。ここで $g_i$ は統計的重みで、エネルギーレベルの縮退度を表し、また $\beta = 1/kT$ である。

## 2 電離原子

**電気的に中性な原子から $r$ 個の電子が剥ぎ取られた原子を $r$ 階電離原子という。**基底状態にある $r$ 階電離原子から一個電子を剥ぎ取る（電離させる）のに必要な最小エネルギーを $\chi_r$ と書く。もし $r$ 階電離原子に $\chi_r$ よりも大きなエネルギー $E$ を加えて電子を電離させると、$(r+1)$ 階電離原子と $E - \chi_r$ なる運動エネルギーを持つ自由電子が生まれる。ここで $(r+1)$ 階電離原子は基底状態にあるものとする。

## 3 数密度 (原子は全て基底状態にある場合)

さてしばらくの間、原子は全て基底状態にあると考えて、$r$ 階電離原子の数密度 $N_r$ と $(r+1)$ 階電離原子の数密度 $N_{r+1}$ 、そして電子の数密度 $N_e$ の間の関係を求めることを考える。これは

$$N_r \leftrightarrow N_{r+1} + e^- \tag{4}$$

という化学反応が定温定圧の許で平衡状態にあるとして導くことができる。化学反応が平衡状態にあるとき、その化学ポテンシャルについて

$$\mu_r = \mu_{r+1} + \mu_e \tag{5}$$

が成り立つ。ここで**縮退していない（$\alpha \to \infty$ の極限）非相対論的**な自由（電子）粒子ガスの化学ポテンシャルは

$$\mu_e = m_e c^2 + kT \ln\left[\frac{N_e}{g_e}\left(\frac{h^2}{2\pi m_e kT}\right)^{3/2}\right] \tag{6}$$

で与えられる。同様にイオン気体については

$$\mu_r = m_r c^2 + kT \ln\left[\frac{N_r}{g_r}\left(\frac{h^2}{2\pi m_r kT}\right)^{3/2}\right], \qquad \mu_{r+1} = m_{r+1} c^2 + kT \ln\left[\frac{N_{r+1}}{g_{r+1}}\left(\frac{h^2}{2\pi m_{r+1} kT}\right)^{3/2}\right] \tag{7}$$

で与えられるであろう。

(6)、(7) より

$$\frac{N_e}{g_e}\left(\frac{h^2}{2\pi m_e kT}\right)^{3/2} = \exp\left[-\beta(-\mu_e + m_e c^2)\right] \quad\Longrightarrow\quad N_e = g_e \exp\left[-\beta(-\mu_e + m_e c^2)\right]\left(\frac{h^2}{2\pi m_e kT}\right)^{-3/2}$$

$$\frac{N_r}{g_r}\left(\frac{h^2}{2\pi m_r kT}\right)^{3/2} = \exp\left[-\beta(-\mu_r + m_r c^2)\right] \quad\Longrightarrow\quad N_r = g_r \exp\left[-\beta(-\mu_r + m_r c^2)\right]\left(\frac{h^2}{2\pi m_r kT}\right)^{-3/2}$$

$$\frac{N_{r+1}}{g_{r+1}}\left(\frac{h^2}{2\pi m_{r+1} kT}\right)^{3/2} = \exp\left[-\beta(-\mu_{r+1} + m_{r+1} c^2)\right] \quad\Longrightarrow\quad N_e = g_{r+1} \exp\left[-\beta(-\mu_{r+1} + m_{r+1} c^2)\right]\left(\frac{h^2}{2\pi m_{r+1} kT}\right)^{-3/2}$$

であり、$\chi_r = m_{r+1}c^2 + m_e c^2 - m_r c^2$ は $r$ 階電離原子の基底状態から $(r+1)$ 階電離原子の基底状態へイオン化ポテンシャルであり（エネルギーは $r$ 階電離原子の基底状態から測っている。$(r+1)$ 階電離原子は $r$ 階電離原子より $\chi_r$ の分だけ高いエネルギー状態にある。）、$m_{r+1}/m_r \cong 1$ であるとすると、条件 (5) から

$$\begin{aligned}
\frac{N_{r+1}}{N_r}N_e &= \frac{g_{r+1}\exp\left[-\beta(-\mu_{r+1} + m_{r+1}c^2)\right]\left(\frac{h^2}{2\pi m_{r+1}kT}\right)^{-3/2}}{g_r \exp\left[-\beta(-\mu_r + m_r c^2)\right]\left(\frac{h^2}{2\pi m_r kT}\right)^{-3/2}}\, g_e \exp\left[-\beta(-\mu_e + m_e c^2)\right]\left(\frac{h^2}{2\pi m_e kT}\right)^{-3/2} \\
&= \frac{g_{r+1}}{g_r}\exp\left[-\beta\left\{m_{r+1}c^2 + \underbrace{(\mu_r - \mu_{r+1} - \mu_e)}_{0} - m_r c^2 + m_e c^2\right\}\right]\left(\frac{m_{r+1}}{m_r}\right)^{3/2} g_e \left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2}\right)^{3/2} = \frac{g_{r+1}}{g_r} g_e \left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2}\right)^{3/2} e^{-\chi_r/kT} \\
&= \frac{g_{r+1}}{g_r}\, f_r(T)
\end{aligned}$$

となり

$$\frac{N_{r+1}}{N_r}N_e = \frac{g_{r+1}}{g_r}\, f_r(T), \qquad f_r(T) = g_e\left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2}\right)^{3/2} e^{-\chi_r/kT} \tag{8}$$

が導かれる。また $m_e c^2$ や $m_p c^2$ を実際に計算すると

$$m_e = 9.10938188 \times 10^{-31}\,\mathrm{kg}, \quad m_r = 1.67262158 \times 10^{-27}\,\mathrm{kg}$$
$$c = 2.99792458 \times 10^{8}\,\mathrm{m/s}, \quad e = 1.602176462 \times 10^{-19}\,\mathrm{C}$$

であるから

$$m_e c^2 = 9.10938188 \times 10^{-31} \cdot \left(2.99792458 \times 10^{8}\right)^2 = 8.18710413974133 \times 10^{-14}\,\mathrm{J} = 5.10999 \times 10^{5}\,\mathrm{eV}$$
$$m_r c^2 = 1.67262158 \times 10^{-27} \cdot \left(2.99792458 \times 10^{8}\right)^2 = 1.5032773070919582 \times 10^{-10}\,\mathrm{J} = 9.382719960917501 \times 10^{8}\,\mathrm{eV}$$

となる。

## 4 数密度 (励起状態も考慮した場合)

今まで電離原子として基底状態にある場合を考えていたが、電離原子の励起状態も考慮する必要がある。改めて $r$ 階電離原子の $k$ 番目の励起状態を $g_{r,k}$ 、$N_{r,k}$ などと表すと、基底状態について (8) は、

$$\frac{N_{r+1,0}}{N_{r,0}} N_e = \frac{g_{r+1,0}}{g_{r,0}} f_r(T) \tag{9}$$

と表すことになる。$r$ 階電離原子の $k$ 番目の励起状態のエネルギーを基底状態から測って $E_{r,k}$ と書けば（従って、$E_{r,0} = 0$）、励起状態 $k$ にある原子の数は

$$N_{r,k} = \frac{N_r}{U_r} g_{r,k}\, e^{-\beta E_{r,k}}, \qquad U_r = \sum_{k=0}^{\infty} g_{r,k}\, e^{-\beta E_{r,k}} \tag{10}$$

で与えられ、分配関数 $U_r$ の定義から

$$N_r = \sum_{k=0}^{\infty} N_{r,k} \tag{11}$$

となる。

## 5 Saha の式

$N_r g_{r,0} = N_{r,0} U_r$ を使うと、$N_r = N_{r,0} U_r / g_{r,0}$ であるから、(9) より

$$\frac{N_{r+1}}{N_r} N_e = \frac{g_{r,0}}{g_{r+1,0}} \frac{N_{r+1,0} U_{r+1}}{N_{r,0} U_r} N_e = \frac{U_{r+1}}{U_r} f_r(T)$$

であるから

$$\frac{N_{r+1}}{N_r} N_e = \frac{U_{r+1}}{U_r} f_r(T) \tag{12}$$

が導かれる。これは **Saha の式**と呼ばれている。

電子の数密度を電子の部分圧に置き換えれば $P_e = N_e kT$ を使って

$$\frac{N_{r+1}}{N_r} P_e = \frac{U_{r+1}}{U_r} kT\, f_r(T) \tag{13}$$

と書ける。Saha の式を解くには、分配関数を計算する必要があるが、それは一般に簡単ではない。気体の温度（平均の熱エネルギー） $kT$ が、基底状態からの励起エネルギー $E_{r,1}$ に比べて十分低いときは、分配関数を基底状態の統計的重みで近似することが良く行われる。即ち

$$U_r = g_{r,0} \tag{14}$$

と近似する。