

§ 1 気体の分子運動論とエネルギー等分配則

单原子理想気体の分子運動を考えることから、この気体の内部エネルギーの式が得られる。この時，“運動の一つの自由度に対して、 $(1/2)k_B T$ のエネルギーが与えられる”とのエネルギー等分配則も得られる。Tは絶対温度で、 k_B は Boltzmann 定数である。この結果として、R をガス定数として、单原子理想気体の定容モル熱容量は $(3/2)R$ となる。古典的振動子の全エネルギーが $k_B T$ となることから、金属などの单原子結晶のモル熱容量は $3R$ となること、また、单原子結晶でなく、一般の化学式に n_0 個の原子を含む化合物結晶のモル熱容量は $3n_0R$ となる。これは、高温での固体のモル熱容量についての Dulong-Petit の法則に対応する。しかし、これらの法則は低温領域では成立しない。また、多原子分子では常温でもエネルギー等分配則は成立していない。

1-1) 理想気体の分子運動

次のような単純な仮定（理想気体の仮定）を置いて、容器と熱平衡状態にある気体の圧力、運動エネルギーについて考える。

- (1) 気体分子の質量 (m) はどの分子も同じである。
- (2) その気体分子の体積は、容器の体積に比べて十分に小さく、各気体分子は事実上、体積を有しない質点と見なすことが出来る。
- (3) 各気体分子とそれ以外の気体分子の相互作用は、十分に小さい。
- (4) 気体分子は容器の壁と完全弹性衝突を繰り返し、容器と熱平衡状態にある。

次の図 1 のような半径 R の球状容器を考えて、まず、気体の圧力を考える。

質点に対する Newton の運動方程式は、

$$m\vec{\alpha} = \vec{F} \quad (1)$$

であるが、速度を \vec{v} とすると、加速度と速度の関係は、

$$\vec{\alpha} = d\vec{v} / dt \quad (2)$$

であるから,

$$\frac{d}{dt}(m\vec{v}) = \vec{F} \quad (3)$$

$(m\vec{v})$ は運動量である。これを書き直せば,

$$d(m\vec{v}) = \vec{F}dt \quad (4)$$

これは、”運動量の変化が力積に等しい”を意味する。これを時間 t_1 と t_2 間で積分

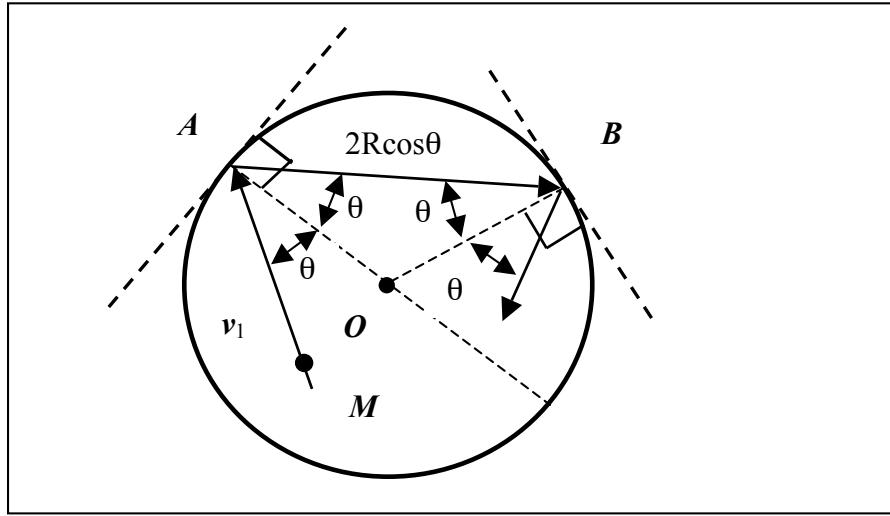


図 1. 半径 R の球状容器内部で速度 v_1 で完全弹性衝突を繰り返す気体分子。

する形で表せば、当然、

$$\int_{\vec{v}_1}^{\vec{v}_2} d(m\vec{v}) = m\vec{v}_2 - m\vec{v}_1 = \int_{t_1}^{t_2} \vec{F}dt \quad (5)$$

である。この関係を図 1 の A 点での気体分子 1 の衝突前後で考え、運動量変化を求める。A での衝突における座標との関係を次ページの図 2 に改めて書き直す。

これより、衝突前と衝突後では速度の絶対値は等しいから、それぞれの運動量の (X, Y, Z) 成分は、次のようになる。

	衝突前の運動量	衝突後の運動量
x 成分 :	$-v_1 \sin\theta \cos\phi$	$-v_1 \sin\theta \cos\phi$
y 成分 :	$-v_1 \sin\theta \sin\phi$	$-v_1 \sin\theta \sin\phi$
z 成分 :	$-v_1 \cos\theta$	$v_1 \cos\theta$

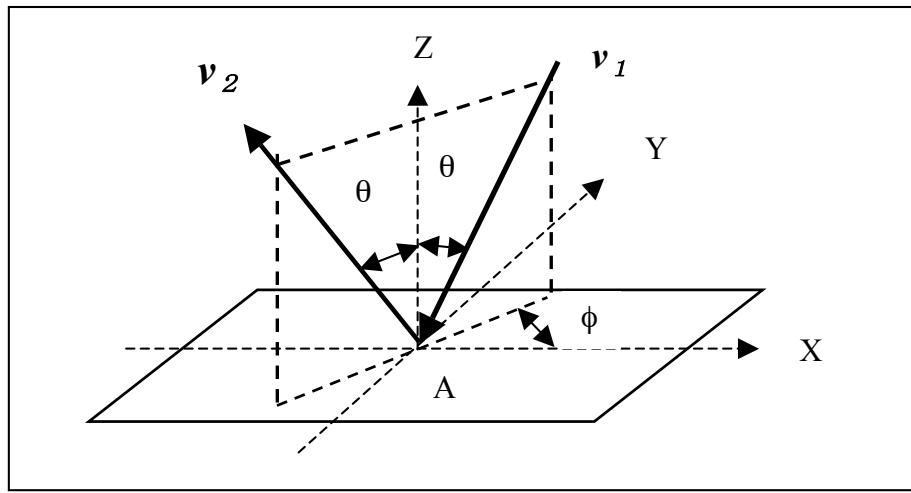


図 2. 衝突点 A における気体分子の運動方向と座標系との関係の定義.

結局、Z 方向の運動量のみが変化し、衝突前後での運動量変化は

$$mv_1 \cos\theta - (-mv_1 \cos\theta) = 2mv_1 \cos\theta \quad (6)$$

となる。次に B 点で衝突するまでに、図 1 にあるように、 $2R\cos\theta$ の距離を移動するから、これに要する時間は、 $\Delta t = 2R\cos\theta/v_1$ となる。即ち、単位時間当たりの衝突回数は、この逆数になる。従って、単位時間当たりの運動量変化は、

$$2mv_1 \cos\theta \cdot \frac{v_1}{2R\cos\theta} = m(v_1)^2/R \quad (7)$$

である。(4) あるいは(5) の”運動量の変化が力積に等しい” からすると、(7)は単位時間での運動量変化で、この値が単位時間当たりの力積に等しい。だから、速度が v_1 である気体分子から球体容器の壁が単位時間内に受ける力 (f_1) は、

$$f_1 = m(v_1)^2 / R \quad (8)$$

である。

同様に考えて、速度が $v_1, v_2, v_3, \dots, v_i, \dots$ である気体分子が、それぞれ、 $n_1, n_2, n_3, \dots, n_i, \dots$ 個存在するとする。速度が v_i である n_i 個の気体分子が壁が単位時間内に壁におよぼす力 (F_i) は、

$$F_i = m(v_i)^2 \cdot n_i / R \quad (9)$$

である。従って、全分子 $N = n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_i + \dots$ による力の総和 (F) は、

$$F = \sum_i F_i = m(n_1 v_1^2 + n_2 v_2^2 + n_3 v_3^2 + \dots + n_i v_i^2 + \dots) / R \quad (10)$$

となる。

1-2) 分子の平均二乗速度と理想気体の状態方程式

ここで、気体分子の平均二乗速度 (mean square velocity, $\langle v^2 \rangle$) を次のように定義する。

$$\langle v^2 \rangle \equiv (n_1 v_1^2 + n_2 v_2^2 + n_3 v_3^2 + \dots + n_i v_i^2 + \dots) / N \quad (11)$$

この平均二乗速度 (mean square velocity, $\langle v^2 \rangle$) は、存在度の重みを付けて、速度の二乗を平均したものである。これを使うと、(10)は簡単に書ける。

$$F = \sum_i F_i = m \cdot N \cdot \langle v^2 \rangle / R \quad (12)$$

球体容器の全表面積は $(4\pi R^2)$ であるから、 F をこの全表面積で割れば、気体の圧力 (P) となり、

$$P = \{m \cdot N \cdot \langle v^2 \rangle / R\} / (4\pi R^2) = m \cdot N \cdot \langle v^2 \rangle / ((4\pi R^3)) \quad (13)$$

である。球体容器の全体積は $V = (4\pi/3)R^3$ であるから、

$$P = m \cdot N \cdot \langle v^2 \rangle / (3V) = \frac{2}{3} N \cdot [\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle] / V \quad (14)$$

となる。

ところで、速度が v_1 である気体分子の運動エネルギー (E_i) は、 $E_i = (1/2)m(v_i)^2$ だか

ら、全分子の運動エネルギーの総和(E)は、

$$\begin{aligned} E &= n_1\left(\frac{1}{2}mv_1^2\right) + n_2\left(\frac{1}{2}mv_2^2\right) + n_3\left(\frac{1}{2}mv_3^2\right) + \cdots + n_i\left(\frac{1}{2}mv_i^2\right) + \cdots \\ &= \frac{1}{2}m\{n_1(v_1^2) + n_2(v_2^2) + n_3(v_3^2) + \cdots + n_i(v_i^2) + \cdots\} = N \cdot \left(\frac{1}{2}m < v^2 >\right) \end{aligned} \quad (15)$$

となる。これは、平均二乗速度 (mean square velocity, $< v^2 >$) と分子の総数 N を使って簡単に書ける。(14)と(15)から、圧力、体積、全運動エネルギーの間の簡単な関係が得られる。

$$P = \frac{2}{3}E/V \quad \text{又は} \quad PV = \frac{2}{3}E \quad (16)$$

E は内部エネルギー U のことであるから、

$$PV = \frac{2}{3}U \quad (16')$$

これは **Bernoulli** (ベルヌーイ) の式と呼ばれ、熱力学では導くことが出来ない結果である。

(16')の左辺は、良く知られている理想気体の状態方程式、気体のモル数を λ 、気体定数を R とすると、 $PV = \lambda RT$ に対応する。

$$PV = \frac{2}{3}E = \lambda RT \quad (17)$$

この関係が成立する為には、気体のモル数を λ 、 N_A =Avogadro 数として、この積がこれまで考えて来た全気体分子数 N に等しいことになる。即ち、 $N = \lambda N_A$ である。これを使えば、

$$\frac{2}{3}E = \frac{2}{3}N \cdot \left(\frac{1}{2}m < v^2 >\right) = \frac{2}{3}(\lambda N_A) \cdot \left(\frac{1}{2}m < v^2 >\right) = \lambda RT$$

であり、故に、

$$\frac{2}{3}\left(\frac{1}{2}m < v^2 >\right) = (R/N_A)T = k_B T \quad (18)$$

$R/N_A = k_B$ を Boltzmann 定数と言う。これは気体定数 R を N_A =Avogadro 数で割った

ものに等しい。 (15)から $E = N \cdot (\frac{1}{2}m < v^2 >)$ であるから、 $(\frac{1}{2}m < v^2 >) = E/N = \bar{\epsilon}$ で
あり、これは分子一個当たりの運動エネルギーに等しい。 (18)から、分子一個当たりの
平均運動エネルギー $(\frac{1}{2}m < v^2 >) = E/N = \bar{\epsilon}$ は、

$$\bar{\epsilon} = (\frac{1}{2}m < v^2 >) = \frac{3}{2}k_B T \quad (19)$$

となる。

1-3) 気体の分子運動におけるエネルギー等分配則

一方、分子の平均速度は、(x, y, z) の3成分に分解できる。さらに、熱平衡にある気体の性質は等方的で3方向は区別できないので、3成分は相互に等しい。

$$< v^2 > = < v_x^2 > + < v_y^2 > + < v_z^2 > \quad \text{で、かつ} \quad < v_x^2 > = < v_y^2 > = < v_z^2 >$$

である。故に、(19)は次のことを意味する。

$$\bar{\epsilon} = \frac{1}{2}m < v^2 > = \frac{1}{2}m\{< v_x^2 > + < v_y^2 > + < v_z^2 >\} = \frac{3}{2}k_B T \quad (20)$$

$$\frac{1}{2}m < v_x^2 > = \frac{1}{2}m < v_y^2 > = \frac{1}{2}m < v_z^2 > = \frac{1}{2}k_B T \quad (21)$$

これは、運動の一つの自由度に対して、 $(1/2)k_B T$ のエネルギーが与えられることを意味する。これを**気体の分子運動におけるエネルギー等分配則**と言う。質点としてのガスの簡単な力学的議論から温度の意味が明確になった。

(19)から、1モルの理想気体を考えると、両辺を $N_A = \text{Avogadro}$ 数倍したものが全エネルギーであるから、これは1モルの理想気体の内部エネルギー(U)のことである。

$$U = E = \bar{\epsilon}N_A = \frac{3}{2}k_B N_A T = \frac{3}{2}RT \quad (20')$$

となる。Uを、体積一定にして、温度Tで微分したものが、定容モル熱容量 C_v であるから、

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2}R \quad (22)$$

となる。理想気体の定容モル熱容量 C_v は、 $(3/2)R$ となる。

1-4) エネルギー等分配則と单原子气体、多原子分子气体の熱容量

ところで、以上の結果は、1) 理想気体の分子運動の 1)-4) の仮定をおいて得られている。特に、

- (2) その气体分子の体積は、容器の体積に比べて十分に小さく、各气体分子は事実上、体積を有しない質点と見なすことが出来る。

の仮定からすると、現実のガス化学種で、これに一番適合するのは单原子气体である希ガスである。(22)の理想気体の定容モル熱容量 $C_v=(3/2)R$ を、現実のガスの C_v をくらべると、单原子ガスの C_v は確かに $(3/2)R$ に一致することが判る。しかし、二原子分子である H_2 , N_2 , O_2 , 三原子分子である H_2O , CO_2 などの C_v は $(3/2)R$ に全く一致しない(表 1)。

表 1. 气体の定容モル熱容量実験値と計算値の比較

气体	C_v (J/mol/K) (実験値)	C_v (J/mol/K) (単純計算値)
He	12.62 (-180°C)	$(3/2)R=12.47$ (单原子ガス)
Ar	12.51 (15°C)	=12.47
H_2	20.29 (0°C)	$(5/2)R=20.79$ (2 原子分子)
N_2	20.62 (16°C)	=20.79
O_2	21.13 (16°C)	=20.79
Cl_2	25.08 (15°C)	=20.79
CO_2	29.30 (16°C)	$(5/2)R=20.79$ (直線 3 原子分子)
H_2O	27.76 (100°C)	$3R=24.94$ (非直線 3 原子分子)
CH_4	27.05 (15°C)	$3R=24.94$ (非直線 5 原子分子)

二原子分子 H_2 , N_2 , O_2 の C_v は、 $(3/2)R=12.47$ (J/mol/K)ではなく、 $(5/2)R=20.79$ (J/mol/K)に近い値となっている。ただし、 Cl_2 では明らかに $(5/2)R$ より大きな値である。こ

の比較結果はどのように考えれば良いのだろうか？

図3に示すように二つの原子が“剛体的な鉄亜鉛”のような分子を作っていると

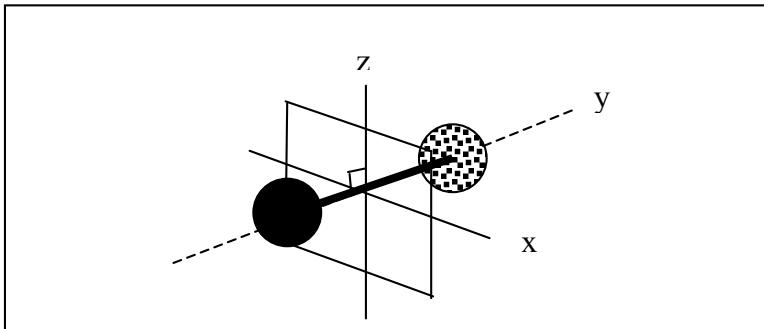


図3. 剛体的に結合した亜鉛型の2原子分子

すると、二つの質点間の距離は常に一定の原子間距離を保つ。この拘束条件により、鉄亜鉛型2原子分子の運動の自由度は、自由な二原子の運動の自由度 $3 \times 2 = 6$ より1だけ少ない5となる。エネルギー等分配則を用いると、鉄亜鉛型2原子分子1モルの全運動エネルギー（内部エネルギー、U）は、

$$U = E = 5 \cdot \left(\frac{1}{2}k_B T\right) N_A = \frac{5}{2}RT, \quad C_v = \frac{5}{2}R \quad (23)$$

となる。表1では H_2, N_2, O_2 の C_v はこの値に非常に近い。

次のようにも考えることが出来る。鉄亜鉛型2原子分子の運動では、二原子分子の重心の並進運動の自由度が3である。これ以外に、分子全体の回転運動が可能である。重心を通り結合軸に垂直な面内にある二つの軸（図3のxとzの軸）の周りの回転運動が考えられる。2原子の結合方向（図3のy軸）を軸とする回転は、原子を質点と見なす限り、慣性モーメントが0となるので考えなくても良い。回転運動の自由度は2で、合計で運動の自由度は5となる。この状況は、直線型の多原子分子を剛体的分子と考える限り同じ結果になる。図4に示すように、 CO_2 は直線型の3原子分子の例である。

H_2O も 3 原子分子ではあるが、直線型ではなく、3 原子の平均位置は同一平面内にある。非直線型の多原子分子を剛体的分子とすると、重心の並進運動の自由度 3 と三つの直交軸に関する回転の

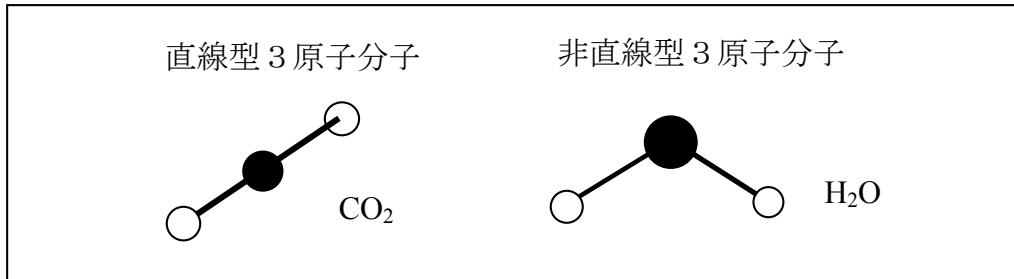


図 4. 直線型分子 CO_2 と非直線型分子 H_2O

自由度 3 があるので、運動の自由度は 6 で、

$$U = E = 6 \cdot \left(\frac{1}{2}k_B T\right) N_A = 3RT, \quad C_V = 3R \quad (24)$$

となる。3 個以上の幾つの原子からなる分子でもこの結果は変わらない。表 1 の単純計算値はいずれも、剛体的分子とエネルギー等分配則を仮定したものである。

しかし、表 1 の比較では、 CO_2 , H_2O , CH_4 の定容比熱の実験値は、明らかに剛体的分子とエネルギー等分配からの計算値より大きい。 Cl_2 では $(5/2)\text{R}$ より 20% 以上大きな値となっていることからも、剛体的な結合ではなく、バネのように原子間の結合距離の伸縮振動などが許されるような状況を考えた方が良い。 Cl 原子の

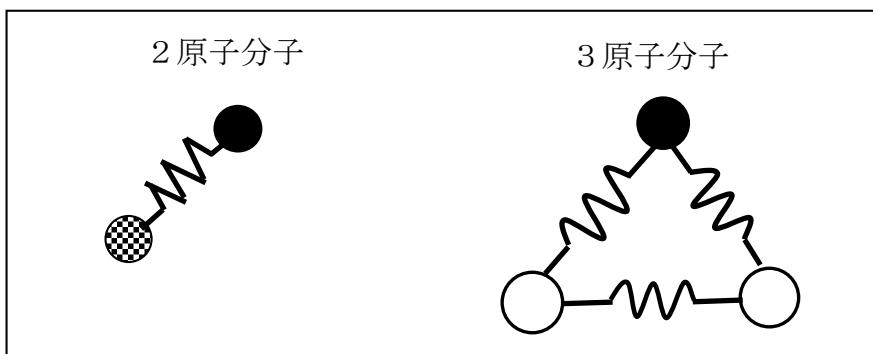


図 5. 振動する多原子分子

質量は、H, N, O 原子の質量より大きいから、振動の自由度の寄与は Cl_2 では大きくなることが当然予想される。 $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CH}_4$ の場合もこのような振動の自由度を考えるべきである。

理想気体であっても、单原子理想気体と二原子理想気体では熱容量の値は同一ではない。定容熱容量が温度のみの関数であることは理想気体一般で共通しているが、定容熱容量の温度依存性は、分子の内部構造に依存している。我々は、(20')を温度 T で微分して (22) の定容熱容量

$$U = E = \bar{\epsilon}N_A = \frac{3}{2}k_B N_A T = \frac{3}{2}RT \quad \rightarrow \quad C_v \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2}R$$

を得たのであるが、これは单原子理想ガスであったから許されることに注意しよう。二原子分子又は直線分子の定容熱容量を、

$$U = E = 5 \cdot \left(\frac{1}{2}k_B T\right)N_A = \frac{5}{2}RT, \quad C_V = \frac{5}{2}R \quad (23)$$

非直線分子の定容熱容量を

$$U = E = 6 \cdot \left(\frac{1}{2}k_B T\right)N_A = 3RT, \quad C_V = 3R \quad (24)$$

としたのは、熱力学の立場からすると本当は、 C_V を指定して、内部エネルギーを定めることをやったのである。即ち、

$$U = U_0 + \int_{T_0}^T C_V(T) dT \quad (25)$$

を指定したのである。だから、「 U を温度で微分して C_V が求まる」とするのは本当はナンセンスである。理想気体の状態方程式 $PV = \lambda RT$ とは独立に、内部エネルギーと温度の関係を指定していると理解する必要がある。また、温度に依存しない C_V は、眞面目に考えると「熱力学の第三法則」に矛盾する。一つの近似として許されているにすぎない。だから、本当は、(25) として、 C_V がどのような温度の関数でなければならないかを考え必要がある。

分子の定容熱容量には、一般に、並進、回転、振動運動の全てが寄与している。しかし、質点としての单原子ガスでは、大きさを無視できる質点だから、その「点の内部構造」は問題に出来ない。だから、回転、振動運動は考えなくても良い。ところが、「二原子分子、三原子分子」などの言葉は、その分子が、点ではなく、空間的広がりを持った物質で、その内部構造についての知識が既に得られていることを意味する。従って、その運動は、分子の重心の並進のみならず、その内部構造を反映した分子の回転や振動運動も考えねばならない。実験値である気体の熱容量には、気体の内部構造が反映している。このうちの振動運動については、 H_2 , N_2 , O_2 の2原子分子の場合は常温では殆ど寄与していない。即ち、常温では、振動運動にはエネルギーが等しく割り当てられておらず、エネルギー等分配則は、並進と回転運動のみに成立していと言える。以下では、この振動運動について考える。

1-5) 調和振動子の平均エネルギー

図6のようなバネ定数kを持つ調和振動子が運動している時の平均エネルギーを考える。

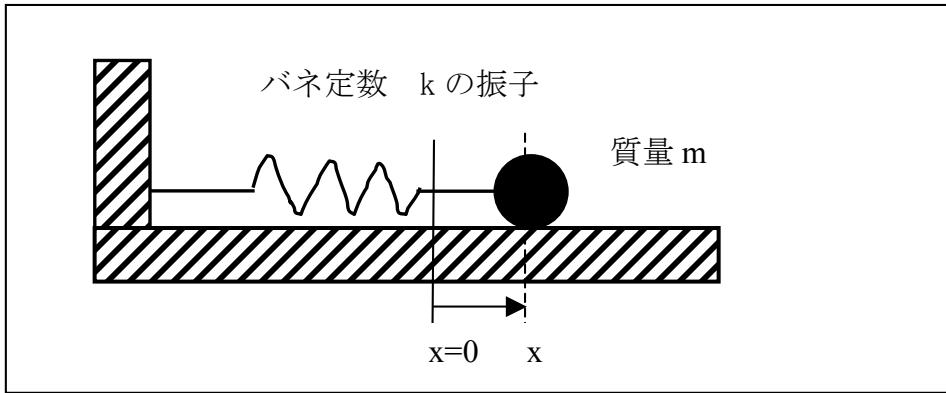


図6. バネ定数 k と質量 m の調和振動子

この振子の運動方程式 $m\ddot{x} = \vec{F}$ は、 $m(d^2x/dt^2) = -kx$ である。この解は

$$x = A \cos(\omega t + \phi) \quad (26)$$

である。ただし、 $\omega = \sqrt{k/m}$ であり、これは単振動の角振動数である。振動数 ν とは、 $\omega = \sqrt{k/m} = 2\pi\nu$ の関係にある。Aは振幅の定数、 ϕ は初期位相を表す定数である。

この調和振動子のエネルギー(E)は、運動エネルギー(E_k)と位置エネルギー(E_p)の和であるから、

$$\begin{aligned} E &= E_k + E_p = (1/2)m(dx/dt)^2 + (1/2)kx^2 \\ &= (1/2)m\{-\omega A \sin(\omega t + \phi)\}^2 + (1/2)k\{A \cos(\omega t + \phi)\}^2 \\ &= (1/2)kA^2 = \text{constant} \end{aligned} \quad (27)$$

一方、単振動の周期と角速度の関係は、 $\omega = 2\pi/T_0$ である。一周期当たりの運動エネルギーと一周期当たりの位置エネルギーは、それぞれを $t=0$ から $t=T_0$ まで積分したものである。これらを T_0 で割れば、運動エネルギーの時間平均値 ($\langle E_k \rangle$) と位置エネルギーの時間平均値 ($\langle E_p \rangle$) となる。

$$\langle E_k \rangle = \frac{1}{T_0} \int_{t=0}^{t=2\pi/\omega} (1/2)m\{-\omega A \sin(\omega t + \phi)\}^2 dt = (1/4)kA^2 \quad (28)$$

$$\langle E_p \rangle = \frac{1}{T_0} \int_{t=0}^{t=2\pi/\omega} (1/2)k\{A \cos(\omega t + \phi)\}^2 dt = (1/4)kA^2 \quad (29)$$

これらの積分は、 $\sin^2 x = (1/2)(1 - \cos 2x)$, $\cos^2 x = (1/2)(1 + \cos 2x)$ を使えば実行できる。 $N \gg 1$ として $t = N T_0$ 時間での運動エネルギーと位置エネルギーの時間平均値も、結局、 $\langle E_k \rangle$ と $\langle E_p \rangle$ に等しくなる。また、 N が整数ではない場合でもやはり、同じ結果になる。即ち、

$$E = E_k + E_p = \langle E_k \rangle + \langle E_p \rangle = (1/2)kA^2$$

$$\langle E_k \rangle = \langle E_p \rangle = (1/2)E \quad (30)$$

である。以上では運動エネルギーと位置エネルギーの時間平均値として $\langle E_k \rangle$ と $\langle E_p \rangle$ と記したが、時間平均値と言う言葉を外して、単に、運動エネルギーと位置エネルギー、 E_k と E_p 、と述べてもても良い。

1-6) 二原子分子の振動運動

二原子分子の振動運動は、二つの原子の質量を結ぶ線上で考えれば良いから、これを x 軸に取ろう。

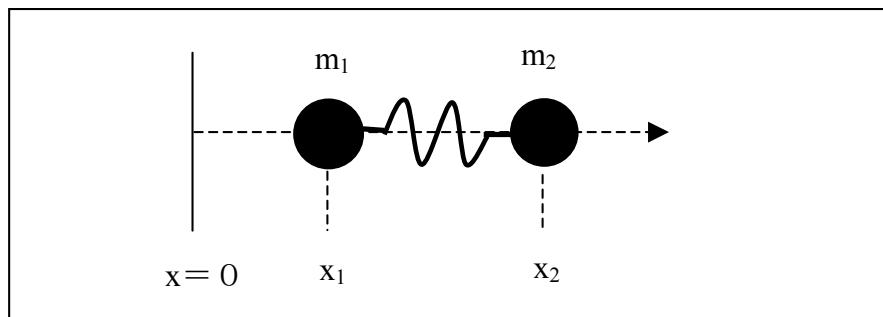


図 7. 二原子分子の原子の質量と座標

分子の運動エネルギーと位置エネルギーは、それぞれ、

$$E_k = (1/2)m_1\left(\frac{dx_1}{dt}\right)^2 + (1/2)m_2\left(\frac{dx_2}{dt}\right)^2 = (1/2)m_1(\dot{x}_1)^2 + (1/2)m_2(\dot{x}_2)^2 \quad (31)$$

$$E_p = (1/2)k(x_2 - x_1)^2 \quad (32)$$

である。 (31)で重心の並進運動のエネルギーを分離して表現する。重心の座標と重心の並進運動のエネルギーは、それぞれ、

$$X_G = \frac{m_1x_1 + m_2x_2}{m_1 + m_2}$$

$$E_G = (1/2)(m_1 + m_2)(\dot{X}_G)^2 = (1/2)(m_1 + m_2)\left[\frac{m_1\dot{x}_1 + m_2\dot{x}_2}{m_1 + m_2}\right]^2$$

であるから、(31)は次のように書ける：

$$\begin{aligned} E_k &= (1/2)m_1(\dot{x}_1)^2 + (1/2)m_2(\dot{x}_2)^2 \\ &= (1/2)\left[\frac{(m_1\dot{x}_1 + m_2\dot{x}_2)^2}{m_1 + m_2}\right] + (1/2)m_1(\dot{x}_1)^2 + (1/2)m_2(\dot{x}_2)^2 - (1/2)\left[\frac{(m_1\dot{x}_1 + m_2\dot{x}_2)^2}{m_1 + m_2}\right] \\ &= (1/2)(m_1 + m_2)\left[\frac{m_1\dot{x}_1 + m_2\dot{x}_2}{m_1 + m_2}\right]^2 + (1/2)\frac{m_1m_2}{(m_1 + m_2)}(\dot{x}_2 - \dot{x}_1)^2 \end{aligned} \quad (33)$$

第一項が重心の並進運動のエネルギーであり、第二項が分子の振動の運動エネルギーを表す。振動運動だけを考えるので、改めて、これを E_k とすれば、

$$E_k = (1/2)\frac{m_1m_2}{(m_1 + m_2)}(\dot{x}_2 - \dot{x}_1)^2, \quad E_p = (1/2)k(x_2 - x_1)^2 \quad (34)$$

となる。 $(x_2 - x_1)$ は二原子の相対距離をあらわすから、 $(x_2 - x_1) = X$ 、と書く。また、

$\frac{m_1m_2}{(m_1 + m_2)}$ は**換算質量**と呼ばれ、 $\frac{m_1m_2}{(m_1 + m_2)} = \mu$ と書くと、

$$E_k = (1/2)\mu(\dot{X})^2, \quad E_p = (1/2)kX^2 \quad (35)$$

となる。これは5)で述べた調和振動子に対する微分方程式と同じものを導く。即ち、『質点系に外力が働くかず、質点の相対距離で決まるポテンシャルによる内力のみが作用する場合は、エネルギー保存則が成立する』。これは、古典力学のテキスト、例えば、「力学（三訂版）」（原島 鮑、裳華房）、「一般力学（山内恭彦 著、岩波書店）」などに証明がある。

従って、(34)あるいは(35)の和は時間に依らず一定で、 $E_k + E_p = \text{const.}$ であるから この両辺を時間で微分すると、

$$\mu(\dot{X})(\ddot{X}) + kX(\dot{X}) = \{\mu(\ddot{X}) + kX\}(\dot{X}) = 0,$$

となる。 $\dot{X} = 0$ は振動の解ではないので、 $\mu(\ddot{X}) + kX = 0$ が解である。

$$\mu(d^2X/dt^2) = -kX \quad (36)$$

従って、5)で考えた調和振動子の質点 m を換算質量 $m_1 m_2 / (m_1 + m_2) = \mu$ に変更するだけで、(26)以下の議論がそのまま成立することが判る。

1-7) エネルギー等分配則と結晶の熱容量

エネルギー等分配則からすると、温度 T のもとで熱平衡にある調和振動子では、 $\langle E_k \rangle = \langle E_p \rangle = (1/2)k_B T$ となる。従って、調和振動子の全エネルギーは

$$E = 2 \langle E_k \rangle = k_B T \quad (37)$$

となる。しかし、既に見たように、二原子分子や他の多原子分子でも、常温では、振動にはエネルギーは等分配されていない。一方、温度 T の熱浴と熱平衡にある結晶を構成する原子の熱振動を考える場合は、調和振動子の全エネルギー $k_B T$ は常温であっても現実的な意味を持つ場合が多くある。

図8に示すように、金属結晶の各格子点に同一の原子が位置する单原子結晶を考える。立方格子の各原子は、少なくとも、最隣接の6個の原子との相互作用をしながら熱振動していると考えねばならない。その各原子の平均の位置は各格子点に一致するが、温度 T で熱振動による微小変位を間断なく繰り返している。これは多体問題としての格子振動として取り扱うことができるし、X線や中性子線の回折の実験などから、熱振動を評価することもできる。後に述べるように、運動の自由度と調和振動子のモデルから結晶の振動エネルギーを議論できる。

n 個の原子があれば、その運動の自由度は、 $3n$ である。結晶全体は静止しているとすると、全体としての並進運動と回転運動は無いと考える。従って、この結晶全体における振動運動の自由度は $(3n-6)$ となる。

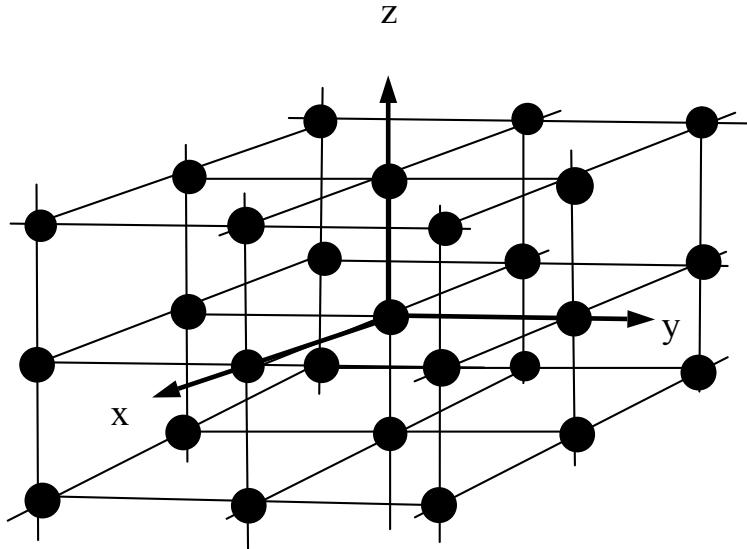


図8. 単原子結晶格子点の原子とその熱振動.

巨視的な結晶を考えれば、 n はアボガドロ数オーダーの極めて大きな数であることから、振動の自由度は $(3n-6) \approx 3n$ としても良い。格子点の原子は相互にバネで結合されており、 $(3n-6) \approx 3n$ 個の同一の調和振動子からこの結晶が出来ていると近似的に考える。従って、この結晶での全振動エネルギー(E)は、古典的エネルギー等分配が成立するとすれば、

$$E = 3(n - 6)k_B T \approx 3nk_B T \quad (38)$$

となる。 E は内部エネルギー U のことであるから、このような単原子結晶のモル熱容量 C_V は、理想気体の場合と同様にして、

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 3k_B N_A = 3R \quad (39)$$

となる。

多原子からなる化合物結晶であっても、同一の調和振動子からこの結晶ができるとの近似を使えば、一モルの化合物を表現する化学式に現れる全原子数を n_0 として、多原子化合物結晶のモル熱容量 C_V は、単原子結晶の場合の n_0 倍になる。

例えば SiO_2 の場合は、 $n_0=3$ である。一般式として、(39)は、

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 3k_B N_A n_0 = 3n_0 R \quad (40)$$

となる。これは、Dulong-Petit 則として古くから知られている高温に於ける固体の熱容量実験値に合致する。

しかし、低温になると固体の熱容量測定値は、急速に Dulong-Petit 則からはずれて、減少してゆく。その減少の様子は、物質ごとに異なる。低温での固体の熱容量は、 $T \rightarrow 0$ で 0 に近づくことが実験的に知られている。エネルギー等分配則を仮定すると、この法則は、空洞輻射を説明できないのと同じように、低温での固体の熱容量の性質を説明出来ない。Einstein (1907)は、Planck(1900)の量子論を基づき、この低温における固体熱容量（比熱）問題の困難を解決した。これは後の（§ 6）で議論する