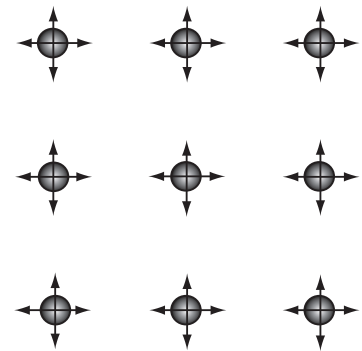


§6 エネルギー等分配則

ここでは、統計力学応用の第二の例として、固体の格子振動による熱容量と2原子分子気体の熱容量を古典的に計算し、古典統計力学における「エネルギー等分配則」とその問題点を解説する。このエネルギー等分配則は、19世紀後半において物理法則の一つと見なされていた。一方で、固体の低温比熱や二原子分子気体の室温比熱がエネルギー等分配則を満たさないこともわかっていた。ケルビンは1900年に行った講演の中で、この理論と実験の不一致を「19世紀物理学の二つの暗雲」の一つとして取り上げている。その解決には量子統計力学が必要となる。

[1] 固体の格子振動による熱容量

単元素からなる立方格子の固体を考える。固体中の各原子は平衡位置のまわりで微小振動を行っている。この状態は、右図のように、質点（=原子）が平衡位置付近で微小運動しているものと見なせる。対応する古典的ハミルトニアンは、原子の総数を N 、また原子の質量を m とし、次式で近似できる。



$$H = \sum_{j=1}^N \left(\frac{\mathbf{p}_j^2}{2m} + \frac{1}{2} \kappa \mathbf{q}_j^2 \right). \quad (1)$$

ここで κ はバネ定数、また \mathbf{q}_j は原子 j の平衡位置からのずれを表す。

この系を正準集団の方法で扱うことにすると、分配関数 Z は以下のように計算できる。

$$\begin{aligned} Z &= \prod_{j=1}^N \int \frac{d^3 p_j d^3 r_j}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\beta H} = \left[\frac{1}{2\pi\hbar} \int dp_{1x} e^{-\beta p_{1x}^2/2m} \int dq_{1x} e^{-\beta \kappa q_{1x}^2/2} \right]^{3N} \\ &= \left[\frac{1}{2\pi\hbar} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{1/2} \left(\frac{2\pi}{\beta\kappa} \right)^{1/2} \right]^{3N} \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3N/2} \left(\frac{2\pi}{\beta\kappa} \right)^{3N/2}. \end{aligned} \quad (2)$$

対応する内部エネルギーは、 $U = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z$ を用いて

$$U = -\frac{\partial}{\partial\beta} \frac{3N}{2} \left[\ln \frac{2\pi m}{\beta} + \ln \frac{2\pi}{\beta\kappa} - 2 \ln(2\pi\hbar) \right] = -\frac{3N}{2} \left(-\frac{1}{\beta} - \frac{1}{\beta} \right) = 3NkT. \quad (3)$$

と計算でき、また熱量 $C = \partial U / \partial T$ は

$$C = 3Nk \quad (4)$$

となることがわかる。(4)式は Dulong-Petit 則 (1819年) と呼ばれ、古典統計力学における「エネルギー等分配則」の一例である。「エネルギー等分配則」とは、ハミルトニアンが(1)式のように位置座標の二乗と運動量座標の二乗の和の形で書ける場合に、各々の座標が内部エネルギーに $\frac{1}{2}kT$ の寄与、また熱容量に $\frac{1}{2}k$ の寄与をする事実を表す。これは、(2)式の導出からも明らかである。実際、各積分は分配関数に $\beta^{-1/2}$ の寄与をし、 $U = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z$ により $\frac{1}{2}kT$ の内部エネルギーを与えることがわかる。§5で計算した単原子理想気体の熱容量 $C_V = \frac{3}{2}Nk$ もエネルギー等分配則の一例である。

しかし、(4)式に反して、実測された様々な固体の格子熱容量は、低温で T^3 に従って零に近づく。これは古典統計力学の破綻を意味している。この事実は少なくとも 19 世紀後半にはすでに知られていた。

[2] 2原子分子気体の熱容量

次に 2 原子分子気体の熱容量を考察しよう。気体を構成する分子が質量 m_a と質量 m_b の原子 a と b からなるとすると、そのハミルトニアン h は次式で与えられる。

$$h = \frac{\mathbf{p}_a^2}{2m_a} + \frac{\mathbf{p}_b^2}{2m_b} + \mathcal{V}(|\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b|). \quad (5)$$

ここで \mathcal{V} は分子の結合状態を保つ相互作用ポテンシャルである。このハミルトニアンに、変数変換

$$\begin{cases} \mathbf{R} \equiv \frac{m_a \mathbf{r}_a + m_b \mathbf{r}_b}{m_a + m_b} \\ \mathbf{r} \equiv \mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b \end{cases} \longleftrightarrow \begin{cases} \mathbf{r}_a = \mathbf{R} + \frac{m_b}{m_a + m_b} \mathbf{r} \\ \mathbf{r}_b = \mathbf{R} - \frac{m_a}{m_a + m_b} \mathbf{r} \end{cases} \quad (6)$$

をほどこす。ここで \mathbf{R} は質量中心であり、また \mathbf{r} は相対座標である。すると、速度 $\dot{\mathbf{r}}_a$ と $\dot{\mathbf{r}}_b$ を用いた運動エネルギーの表式は以下のように変形できる。

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} m_a \dot{\mathbf{r}}_a^2 + \frac{1}{2} m_b \dot{\mathbf{r}}_b^2 &= \frac{1}{2} m_a \left(\dot{\mathbf{R}} + \frac{m_b}{m_a + m_b} \dot{\mathbf{r}} \right)^2 + \frac{1}{2} m_b \left(\dot{\mathbf{R}} - \frac{m_a}{m_a + m_b} \dot{\mathbf{r}} \right)^2 \\ &= \frac{1}{2} (m_a + m_b) \dot{\mathbf{R}}^2 + \frac{1}{2} \frac{m_a m_b}{m_a + m_b} \dot{\mathbf{r}}^2 \\ &= \frac{\mathbf{P}^2}{2M} + \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu}. \end{aligned}$$

ここで M, μ, \mathbf{P} および \mathbf{p} は以下のように定義されている。

$$M \equiv m_a + m_b, \quad \mu \equiv \frac{m_a m_b}{m_a + m_b}, \quad \mathbf{P} \equiv M \dot{\mathbf{R}}, \quad \mathbf{p} \equiv \mu \dot{\mathbf{r}}. \quad (7)$$

すると (5) 式は以下のように変形できる。

$$h = \frac{\mathbf{P}^2}{2M} + \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} + \mathcal{V}(r). \quad (8)$$

この分子 N 個からなる気体のハミルトニアン H は、

$$H = \sum_{j=1}^N \left[\frac{\mathbf{P}_j^2}{2M} + \frac{\mathbf{p}_j^2}{2\mu} + \mathcal{V}(r_j) \right] \quad (9)$$

となり、対応する分配関数は

$$Z = \frac{1}{N!} \prod_{j=1}^N \int \frac{d^3 P_j d^3 R_j}{(2\pi\hbar)^3} \int \frac{d^3 p_j d^3 r_j}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\beta H}. \quad (10)$$

で与えられる。ここで $1/N!$ は同種分子が区別できないことによる因子である。(9) 式を (10) 式に代入すると、重心座標の積分は V^N を与え、また運動量積分は (2) 式と同様に実行できる。相対座標の積分も極座標表示を用いて書き換えると、分配関数は

$$Z = \frac{V^N}{N! (2\pi\hbar)^{3N}} \left(\frac{2\pi M}{\beta} \right)^{3N/2} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \left(\frac{2\pi\mu}{\beta} \right)^{3N/2} \left[4\pi \int_0^\infty dr_1 r_1^2 e^{-\beta \mathcal{V}(r_1)} \right]^N. \quad (11)$$

と簡略化される。残された座標積分を実行するために、分子を構成する原子間のポテンシャル $\mathcal{V}(r_1)$ を、 $\mathcal{V}'(a) = 0$ で求められる平衡位置 $r_1 = a$ から

$$\mathcal{V}(r_1) \approx \mathcal{V}(a) + \frac{\kappa}{2}(r_1 - a)^2 \quad (12)$$

と展開する。ここで $\kappa \equiv \mathcal{V}''(a) > 0$ である。さらに、 $x_1 \equiv r_1 - a$ に変数変換し、分子の平衡位置からの熱揺らぎ $\langle x_1^2 \rangle^{1/2}$ が原子間距離 a よりも遥かに小さいとして、積分を以下のように評価する。

$$\begin{aligned} z_r &\equiv 4\pi \int_0^\infty dr_1 r_1^2 e^{-\beta\mathcal{V}(r_1)} \\ &\approx 4\pi e^{-\beta\mathcal{V}(a)} \int_{-a}^\infty (a + x_1)^2 e^{-\beta\kappa x_1^2/2} dx_1 \\ &\approx 4\pi a^2 e^{-\beta\mathcal{V}(a)} \int_{-\infty}^\infty e^{-\beta\kappa x_1^2/2} dx_1 \\ &= 4\pi a^2 e^{-\beta\mathcal{V}(a)} \left(\frac{2\pi}{\kappa\beta} \right)^{1/2}. \end{aligned}$$

これを (11) 式に代入して $N! \approx (2\pi N)^{1/2} (N/e)^N$ と近似すると、 $\ln Z$ が

$$\ln Z = N \left[\ln \frac{Ve}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{M}{2\pi\hbar^2\beta} + \frac{3}{2} \ln \frac{\mu}{2\pi\hbar^2\beta} + \ln(4\pi a^2) - \beta\mathcal{V}(a) + \frac{1}{2} \ln \frac{2\pi}{\kappa\beta} \right] \quad (13)$$

と評価できる。ただし $O(\ln N)$ の項は落とした。内部エネルギー $U = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z$ は上式を用いて

$$U = \left(\frac{3}{2} + \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \right) NkT + N\mathcal{V}(a) = \frac{7}{2} NkT + N\mathcal{V}(a) \quad (14)$$

と直ちに計算できる。さらに熱容量 $C_V = \partial U / \partial T$ は

$$C_V = \frac{7}{2} Nk \quad (15)$$

の値を取ることになる。(15) 式は、分子の重心運動量 (自由度 3)、相対運動量 (自由度 3)、および分子内振動 (自由度 1) のそれぞれが、分子比熱に $\frac{1}{2}k$ の寄与を与えるものとして理解できる。

気体	H ₂	CO	N ₂	Cl ₂
$\frac{C_V}{Nk}$	2.43	2.43	2.39	2.90

上の表は 1 気圧 298K (=25°C) における 4 種類の 2 原子分子気体の C/Nk の値をまとめたものである。実測値の C_V/Nk は 2.5 に近く、理論値 3.5 から大きくずれる。これは、分子内振動に量子効果が大きく効き、古典統計力学が使えないためである。すなわち、古典統計力学は、2 原子分子気体の室温における熱容量を正しく記述できない。