

化学史に学ぶ”Chemistry”の魅力 I

元京都工芸繊維大学・産業技術総合研究所 飯塚泰雄

大学定年後、幸いさる国立研究機関で机と研究室を与えられ、実験にいそしんでいた時のことである。机を並べていた海外からの一研究者から、”You enjoy “Chemistry”. However, “Chemistry” is a pain for us. Show us how you enjoy “Chemistry.”と言われたことがある。私にとって、意外な一言で、以来、心に残っている。化学をエンジョイしているとは思わなかったけれども、苦痛の対象でもなかった。只管、実験を繰り返して、結果をまとめ考える日々を繰り返してきただけである。その研究者の目にそのように私の姿は映ったのであるとすれば、私が感じている「化学という学問の魅力」がそうさせたのかもしれない。化学の魅力については『化学史』から学ぶことが多々あった。『化学史』は化学を志すもの共通の基盤となっている財産であり、この稿では、私の心に浮かぶいくつかを語ってみたい。

1. プランク定数

昭和41年大学に入学して、化学概論の講義でいきなりプランク定数“h”に出会った。“h”は天下り的に与えられ、それが基礎となって量子化学の理論が次々と展開さ

れていくにもかかわらず、その素性が判らず悩みの対象となった。悩みは4年以上続いた。修士課程の一年の秋になって友人2人とともに量子化学を理解しようとの意図が合致し輪読会をすることになった。選んだ本は、朝永振一郎著の「量子力学I」であった。最初の約束事として、読み進むにあたってわからないところをそのままにせず、数式もきっちり解いて、納得するまで先には進まないということを言い交した。本の序文に、「著者はこの書物において、出来上がった量子力学を読者に紹介するよりも、むしろそれがいかにして作り上げられたかを示そうと努めた」と書かれている。第1章 エネルギー量子の発見 から読み始めた。

§1 事のおこり、§2 比熱の理論、§3 「真空」の比熱、§4 Rayleigh-Jeans の公式、§5 Wien の「ずれ」法則、§6 Wien の公式と一週間に1回ゆっくりと、しかし緻密に読み進むにつれて、次第に19世紀の終盤近く、その当時の理論物理学会最先端の熱い討論の場に参加しているような錯覚に陥り、続いて悩みの核心、§7 Planck の公式、§8 エネルギー量子と読み進んだ[1]。

この辺りの経緯は、どの教科書にも扱わ

れており、読者諸氏の既知のところであるうが、朝永先生は、議論の展開を極めて丁寧に記述されており、私が特に感銘を受けたところでもあるので、この稿ではその触りを紹介したい。なお、この触りに至る根の部分については、原著[1]に詳細に記述されている。学問を進めるうえで重ねられる地道な努力の積み重ねがいかに大切かを深く知らされるところでもあり、この稿を補足する資料としても必要と感じられたので、Wienの「ずれ法則」に至るまでを文献[3]としてまとめた。

1.1 プランクの公式とプランク定数

空洞輻射のスペクトルを説明する理論としてまず、エネルギー等分配法則に基づくRayleigh-Jeansの公式が提案された。

$$U(\nu)d\nu = \frac{8\pi kT}{C^3} \nu^2 d\nu \quad (1)$$

$U(\nu)d\nu$ は、空洞輻射のスペクトルにおいて、 ν と $\nu+d\nu$ の間の振動数を持つ光の強

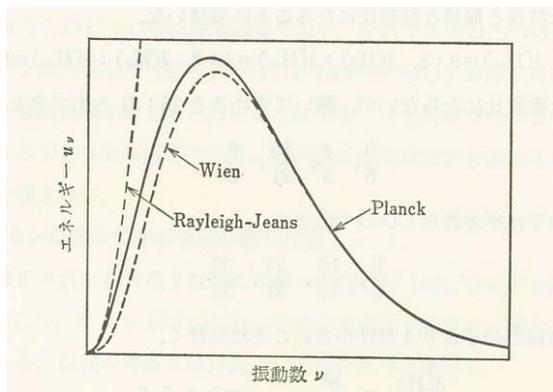


図1 空洞輻射のスペクトル
実線は実験値、破線はRayleigh-Jeans式、Wien式による計算値。Planck式による計算値は実験値と重なっている。[2]より

度、左辺の $\frac{8\pi}{C^3} \nu^2 d\nu$ は、空洞の単位体積当たり ν と $\nu+d\nu$ の間の値をその振動数とする固有振動の光の個数であり、Rayleigh-Jeansの公式では、エネルギー等分配法則に基づき、各々の固有振動に kT ずつのエネルギーが分配されることから振動数の数に“ kT ”がかけられている[3]。

図1に示されるように、(1)式は空洞内の電気振動の極低振動数領域についてのみ実験値と合う。計算値が ν^2 曲線に沿って増大にする一方、実測光強度は振動数 ν の増大とともに計算値を下回り、極大を示したのち減少し、ゼロに近づく。この事実は振動数増大につれ各固有振動に“ kT ”分のエネルギーが分配されなくなることを示している。

次いで、Wienの公式が提案される。

$$U(\nu)d\nu = \frac{8\pi k\beta}{C^3} e^{-\beta\nu/T} \nu^3 d\nu \quad (2)$$

Wienの公式をRayleigh-Jeansのそれと比較すると、 kT の部分が $k\beta$ に指数 $e^{-\beta\nu/T}$ を掛けたもの変わり、且つ ν^2 が ν^3 に代わっている。これはこの公式の提案に先立ってWienが見出した「ずれ法則」によっている[3]。朝永先生はこの法則の説明に数ページをかけられ、地道に積み重ねられたWien等の努力の重要性が視られるが、要点は次のように理解される。

ある温度 T でつり合い状態にあり、各固有振動数の電気振動で満ちた空洞を断熱的に圧縮または膨張させることにより任意の温度の空洞を温度 T の空洞から調整することが出来る。例えば、正弦振動状態にある振り子をゆっくりと引き上げた場合、振り子の振幅が増大するにつれて振動数も増す現象に見られるように、この断熱変化にお

いて、空洞の各固有振動の振動エネルギー E_s は振動数 ν_s との比 E_s/ν_s が不変であるように変化する。一方、この断熱変化において温度も振動数も共に $V^{1/3}$ に逆比例して変化することが証明されることから、

$$\nu_s/T = \text{不変}$$

即ち、断熱不変量である[1], [3]。従って、ある温度 T でつり合い状態にある空洞のエネルギー分布において s 番目の固有振動数に対するエネルギー分配を共に断熱不変量である E_s/ν_s 及び ν_s/T を用いて、

$$E_s/\nu_s = F(\nu_s/T) \quad (3)$$

の形で書けるならば、断熱過程による温度変化に対して、関数 F は温度によらず一定の形を保つというのが Wien の「ずれ」法則であり、その後、実験によりこの法則は全く正しいことが確かめられている[3]。

(2)式の右辺の ν^2 が ν^3 に代わっているのは(3)式の ν_s の移項によっており、(3)式の変数 ν_s/T は(2)式の指数項に含まれている。つまり、Wien は、各固有振動数の強度分布を与える(3)式の関数として $F(\nu_s/T) = k\beta\nu e^{-\beta\nu/T}$ の形を与え、(2)式を提案した。Rayleigh-Jeans 式では振動数の二乗につれて増大する光強度が、Wien の式では振動数増加につれて増加する項 ($=k\beta\nu$) と指数関数的に減衰する項 ($=e^{-\beta\nu/T}$) の組み合わせになっている。これにより Wien 式によるスペクトル強度計算値は、 ν の増加に伴い極大値が現れ、続いて0に接近することになり、図1の実測スペクトル強度の傾向を説明する。ここで β は、実験値と式による計算値を合わせるための定数である。 β の値を適当にとると、図1に見られるように振動数の大きい領域で実験値とよく合うけれども、低振動数領域では計算値と実験値が合わなくな

る。

そこで Planck は、この二つの公式をつなぎ、全振動数領域について実験値を説明する有名な Planck 公式を考える。

$$U(\nu)d\nu = \frac{8\pi k\beta}{C^3} \frac{1}{e^{\beta\nu/T} - 1} \nu^3 d\nu \quad (4)$$

事実、(4)式は ν の大きい領域では、 $e^{\beta\nu/T} \gg 1$ となり、Wien の(2)式と一致する。一方、 ν の値の極く小さい領域では(4)式を

$$U(\nu)d\nu = \frac{8\pi kT}{C^3} \frac{\beta\nu/T}{e^{\beta\nu/T} - 1} \nu^2 d\nu \quad (5)$$

と書き直して、 ν が 0 に接近する場合、関数 $\frac{x}{e^x - 1}$ が $x \rightarrow 0$ の時 1 に収束する公式か

ら Rayleigh-Jeans の(1)式に一致する。Planck の公式は当時いろいろな人によって実験と比較され、図1に示すように全ての温度、振動数範囲で実験データを完璧に再現することが確かめられた。実験データを再現する β の値は、この項のタイトルであるプランク定数と、

$$h = k\beta \quad (6)$$

と関係づけられる。ここで、 β の値は Planck 定数と Boltzmann 定数から

$$\beta = \frac{6.62 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{sec}}{1.38 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{K}^{-1}} = 4.80 \times 10^{-11} \text{ sec} \cdot \text{K}$$

というごく小さな値であることを示しておく。

プランク定数を用いて(4)式を書き直すと

$$U(\nu)d\nu = \frac{8\pi h}{C^3} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \nu^3 d\nu \quad (7)$$

となる。Rayleigh-Jeans の(1)式と較べるために、(7)式を更にかき直すと

$$U(\nu)d\nu = \frac{8\pi kT}{C^3} \frac{h\nu/kT}{e^{h\nu/kT} - 1} \nu^2 d\nu \quad (8)$$

となり、振動数 ν なる自由度の電気振動に

分配されるエネルギーは

$$\langle E \rangle = kT \frac{h\nu/kT}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (9)$$

と表され、等分配法則による kT に関数 $\frac{h\nu/kT}{e^{h\nu/kT} - 1}$ がかかり、この関数の値は ν が小さければ 1 に近づき、大きければ 0 に接近する。

1.2 “エネルギーも原子的な単位素量からなっている”

“Planck はこの公式のよって来る深い根を突き止めるべく、不眠不休の数週間の後、エネルギー量子という考えに至った。

『全ての物体は連続体でなく、それ以上に分けられない原子から成り立っているのと同様に、エネルギーもまた連続量ではなく、ある原子的な単位素量から成り立っているのではなかろうか』彼はそれを“エネルギー量子”と名付けた”のくだりは古典力学から量子力学の世界に最初の光が射した感動を見事に伝えている。

Planck は『空洞中の s 番目の固有振動を有する正弦系電気振動についてもその振動エネルギーは $E_s = a_s q_s^2 + b_s P_s^2$ (第1項は位置のエネルギー、第2項は運動エネルギー)の形をしているが、そのエネルギーは連続量ではなく、ある飛び飛びの値 ϵ を持っている。その平均エネルギーを求めるとき、エネルギーが連続的でないことを考慮する必要がある』と考えた。即ち、空洞中の s 番目の固有振動を有する正弦系電気振動のエネルギーの平均値 $\langle E \rangle$ を Boltzmann の原理により求める際、

$$\langle E \rangle = \frac{\int E e^{-E/kT} dE}{\int e^{-E/kT}} \quad (10)$$

の如く、分母及び分子を積分で求めるのではなく、

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n \epsilon e^{-n\epsilon/kT}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\epsilon/kT}} \quad (11)$$

つまり、分母、分子を各々級数の和として計算し、その比として求めた。

(11)式の分母は、

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\epsilon/kT} = 1 + e^{-\epsilon/kT} + e^{-2\epsilon/kT} + \dots \quad (12)$$

の初項 1、公比 $\exp(-\epsilon/kT)$ の等比級数の和であり、 $n \rightarrow \infty$ で、 $\exp(-n\epsilon/kT) \rightarrow 0$ である。

$\exp(-\epsilon/kT) = x$ とおくと、(12)式の和の値は $\frac{1}{1-x}$ と容易に得られる。一方、分子は、

$$\sum_{n=0}^{\infty} n \epsilon e^{-n\epsilon/kT} = 1 + \epsilon e^{-\epsilon/kT} + 2\epsilon e^{-2\epsilon/kT} + \dots \quad (13)$$

のやはり初項 1、公比 $\exp(-\epsilon/kT)$ の等比級数の和であり、 $n \rightarrow \infty$ で、 $n \epsilon e^{-n\epsilon/kT} \rightarrow 0$ である。同じく $\exp(-\epsilon/kT) = x$ とおくと、

$$\sum_{n=0}^{\infty} n \epsilon x^n = \epsilon \sum_{n=0}^{\infty} n x^n = \epsilon x \sum_{n=0}^{\infty} n x^{n-1} = \epsilon \left\{ x \left(\sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{d}{dx} x^n \right) \right) \right\}$$

より、その値は $\frac{\epsilon x}{(1-x)^2}$ と求められる。

平均エネルギー $\langle E \rangle$ は、従って、

$$\langle E \rangle = \frac{\epsilon x}{(1-x)} = \frac{\epsilon}{(1/x - 1)} = \frac{\epsilon}{e^{\frac{\epsilon}{kT}} - 1}$$

(14)

ここで $P(x) = \frac{x}{e^x - 1}$ で定義される関数

$P(x)$ を用い、 $x = \varepsilon/kT$ と置けば、

$$\langle E \rangle = kTP(\varepsilon/kT) \quad (15)$$

を得、(15)式はエネルギー量子 ε を考慮した時の空洞中の s 番目の固有振動を有する正弦系電気振動へのエネルギー分配則を表す。

エネルギーの不連続性を考慮して導き出した(14)あるいは(15)式を実験から得られた Planck 式、(9)式と比較すると

$$\varepsilon = h\nu \quad (16)$$

であり、この電気振動系は (13)式に示されるように

$$E = nh\nu \quad n=0, 1, 2, \dots \quad (17)$$

$h\nu$ の整数倍のエネルギー素量の値しか取れない。このことは、エネルギーの不連続性は ν が大きいほど著しく現われることを意味する。 $h\nu$ が kT よりも大であるならば、その電気振動系が固有振動数 ν のエネルギー値を持つ確率は、(12)式に示されるように、 $\exp(-nh\nu/kT)$ で与えられ、 ν の増大とともに急激に減少し、エネルギーがその固有振動に配分されることは極端に少なくなり、高振動数の光強度が急激に減少する図1の実験結果を説明する。

Planck 理論のハイライトは s 番目の固有振動を有する正弦系電気振動のエネルギーの平均値を積分の代わりに分母分子の等比級数の和の比によって求めたところにある。その分母分子の等比級数の和はともに高等学校で習った等比級数の和の公式で最初に出てくるそれらであることに気が付いた瞬間、長年のプランク定数に対する悩みは一挙に解消し、深々とした感動を味わっ

たことは今に覚えている。(次号に続く)

引用文献

- [1] 朝永振一郎 量子力学 I [第2版]みすず書房 1969年12月20日 p. 1-38.
- [2] 久保昌二訳 原子価と分子構造 原書4版 丸善 昭和58年3月20日 p. 361
- [3] Planck 定数補足資料

(E-mail : iizuka-fujino@nifty.com)

Planck 定数補足

朝永振一郎「量子力学」I 第1章
エネルギー量子の発見より

種々の物質のモル比熱の実測値と理論値

19世紀の終わりの理論物理学の関心事は、目には見えない原子、分子の世界を目に見える世界で確立された Newton 力学、Maxwell 電磁気学を用いて説明出来るか否かにあった。物理化学の教科書で学ぶ「気体分子運動論」に見られるように Newton 力学、Maxwell 電磁気学に統計的方法を併せ用いる手法により理想気体方程式が説明され、気体や固体の比熱についても理論値に一致する実験結果が得られていた。例えば、一原子気体、二原子気体、あるいは結晶性固体についての物質のモル比熱は、Boltzmann 原理から導かれるエネルギー等分配の法則、即ち、『系の全運動のエネルギーが各自由度毎の運動エネルギーを加え合わされた形で表され、しかも各自由度に属する運動エネルギーが速度の2乗に比例する場合、各自由度毎に配分されるエネ

ルギーの平均値は $kT/2$ で与えられる』に従って、実測値と理論値がおおむね一致する結果が得られていた（表1）。

表1 種々の物質のモル比熱の実測値と理論値[1]

物質		モル比熱 /cal/°C	測定温度/°C	理論値 /cal/°C
一原子気体	He	3.01	291	$3/2R=2.97$
		2.95	93	
	Ar	3.07	288	
		2.86	93	
二原子気体	N ₂	4.98	293	$5/2R=4.95$
		4.73	92	
	O ₂	4.99	293	
		4.41	92	
固体	Al	5.83	15 — 100 間の平均	$3R=5.85^{1)}$
	Pb	5.43		

¹⁾ N 個の原子からなる結晶体の自由度は “ $f=3N-6$ ” で与えられる。3N は N 個の原子の全体の振動の自由度の個数、6 を引くのは結晶全体の並進運動の自由度 3 と結晶の剛体としての回転の自由度 3 が振動に関係しないから。

しかし、更に広い温度範囲でのモル比熱の測定値は理論値と次第に一致しなくなる。例えば、H₂ のモル比熱の温度依存性は、図1 に示されるように高温では、理論値に近い比熱を示すが、低温では、一原子気体のそれに近づく。これは、回転自由度にエネルギー

が供給されなくなるからと考えられる。

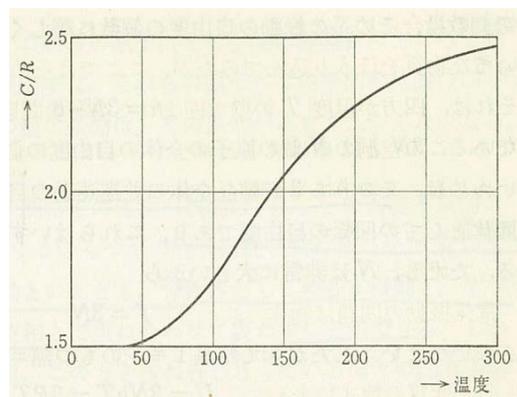


図1 H₂ のモル比熱の温度依存性[1]

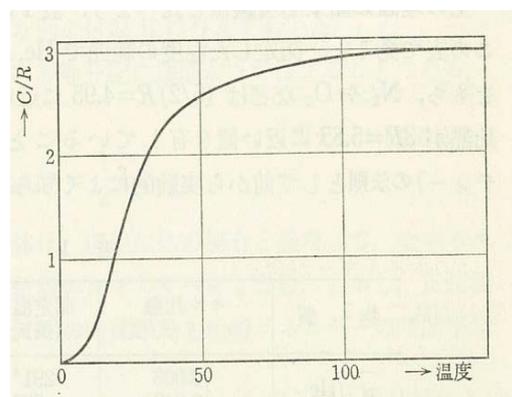


図2 Pb のモル比熱の温度依存性[1]

更に、Pb のモル比熱の温度依存性も高温では、3R に近い比熱を示す (=Dulong-Petit の法則) が、温度低下につれ、次第に 0 に近づき、各自由度にエネルギーが分配されなくなることを示している。

真空の比熱

理論物理学者の関心の一つは、四方が温度 T の壁で囲まれた真空空洞の比熱をどのように説明するかにあった。誰も実験室において高温に熱した真空電気炉の中が真っ赤で光に満ちていることを目にすることが出来よう。電気炉の小さな穴から漏れ出

てくる光のスペクトル分析を行ってみると、光はさまざまな振動数の電気振動(=電磁波)からなっている連続光であることが分かる。この時、等分配の法則が成り立つとすれば、各固有振動に kT ずつのエネルギーが分配され、固有振動の数を f とすれば、全体では $E=fkT$ となり、比熱は $\Delta E=fk\Delta T$ となるはずである。ところで真空中では、どんな短い波長の電磁波も存在し得るから、電気振動の数 f は無限大であり、比熱も ∞ とならなければならない。

実際の空洞のエネルギーは勿論有限であり、実験によれば空洞のエネルギーと温度との間には

$$U=\sigma T^4 \quad (\text{Stefan の法則})$$

が成立していて、 $\sigma=7.64\times 10^{-15} \text{ erg/cm}^3 \cdot \text{度}^4$ と測定されている。つまり、電気振動の各自由度に分配されるエネルギーは、全体的には等分配の法則に従っておらず、それよりもはるかに小さい。

Rayleigh-Jeans の公式

理論物理学者らは、空洞輻射のエネルギー分配を理論的に説明するために、エネルギー等分配法則を手掛かりとして出発した。彼らは H_2 及び Pb の例から、『空洞輻射の場合にも、ある与えられた温度で等分配法則を満たす自由度とそうでない自由度がある。それを調べるには、空洞に小さい穴をあけて漏れ出てくる光のスペクトルから各振動数の光強度を測定し、理論から計算される各振動数の光強度と比較すればよい』と考えた。

一片 L の立方体の空洞から輻射される光のスペクトルを計算してみる。そのためには、 ν と $\nu + d\nu$ との間にその振動数を持つ

固有振動がいくつあるかを知り、その数に等分配法則に従い、 kT をかければ、 ν と $\nu + d\nu$ との間にその振動数を持つ固有振動の光強度の理論値が与えられる。まず、長さ L の両端を固定された弦の一次元モデルで考えよう。この弦に起きうる固有振動の波長は $2L, 2L/2, 2L/3, \dots, 2L/s, \dots$ に限られる。この弦の上を伝わる弾性波の速さを c とすると、各々の固有振動の振動数は、基本振動数 $(c/2L)$ の整数倍

$$\nu_s = s \frac{c}{2L} \quad (1)$$

で与えられる。即ち、各固有振動の振動数は基本となる振動数 $c/2L$ の整数倍で与えられ、 $\Delta=c/2L$ の間隔をもって等間隔で並んでいる。この場合、 $\nu+d\nu$ との間にその振動数を持つ固有振動の数は

$$Z(\nu)d\nu = \frac{d\nu}{\Delta} = \frac{2L}{c} d\nu \quad (2)$$

となる。三次元電気振動の場合、 $\nu+d\nu$ との間にその振動数を持つ各固有振動の個数は同じく基本振動数 $(c/2L)$ を用い、

$$Z(\nu)d\nu = \frac{8\pi L^3}{c^3} \nu^2 d\nu \quad (3)$$

で与えられる[1]。

次に、エネルギー等分配の法則に従い、 ν と $\nu + d\nu$ との間にその振動数を持つ各固有振動に " kT " ずつのエネルギーが分配されているとした場合、その区間の光には合計、

$$E(\nu)d\nu = Z(\nu)kTd\nu = \frac{8\pi L^3}{c^3} kT\nu^2 d\nu \quad (4)$$

なるエネルギーが含まれていることになる。(4)式は空洞全体のエネルギーのスペクトル強度を与えるが、これを空洞の体積で割る

と単位体積当たりのエネルギー強度となり、これがその波数領域における観測光強度を与える

$$U(\nu)d\nu = \frac{8\pi kT}{c^3} \nu^2 d\nu \quad (5)$$

(5)式は Rayleigh-Jeans の公式と言われる。

空洞輻射のスペクトル実測値と理論計算値との比較

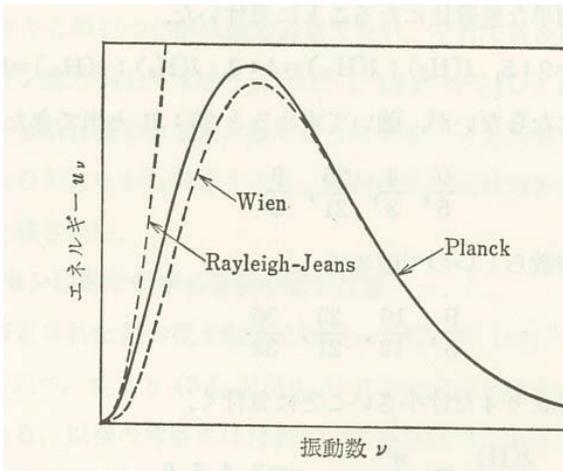


図3 空洞輻射のスペクトル実測値[2]

実線は実験値、破線は Rayleigh-Jeans 式、Wien 式による計算値。Planck 式による計算値は実験値と重なっている。

図3は空洞輻射の実測値と Rayleigh-Jeans 式、後述の Wien 式及び Planck 式による理論計算値を比較した結果である。(5)式の Rayleigh-Jeans 理論による計算値は空洞内の電気振動の極く低振動数領域についてのみ実験値と合う。計算値が振動数増大につれ、 ν^2 曲線に沿って増大にする。一方、実測光強度は振動数 ν の増大とともに計算値を下回り、極大を示したのち減少し、ゼロに近づく。この事実は振動数増大につれ各固有振動に kT 分のエネルギーが分配されなくなることを示している。

空洞輻射スペクトルの理論的説明の試みについてのこの時点での整理と課題

1. エネルギー等分配の法則が成り立つとすれば比熱は ∞ となるが、実験によれば空洞のエネルギーと温度との間には $U = \sigma T^4$ (Stefan の法則) が成立する。
2. σ の測定値 ($= 7.64 \times 10^{-15} \text{ erg/cm}^3 \cdot \text{度}^4$) は電気振動の各自由度に等分配の法則に従って分配されると予想されるエネルギーに比べて全体としてははるかに小さいことを示す。
3. エネルギー等分配の法則が成り立つとの前提で提案された Rayleigh-Jeans の公式は、実験値と較べると ν の非常に小さい範囲のみスペクトル強度の振動数依存性を説明する。
4. どの温度においても $U(\nu)$ は極大を示したのち減少し、且つ極大位置も温度上昇とともに高振動数側にシフトする。

Wien と Boltzmann の貢献

この難局に二人の物理学者 Wien と Boltzmann が登場する。Wien は、「ずれ法則」の理論、即ち、「ある温度におけるスペクトルを与える式が断熱不変量(後述)を用いて、何らかの方法で解明記述されたら、他の任意の温度のスペクトルも同じ式を用いて記述することが出来る」とのことを提案し、更にこの「ずれ法則」を用いてスペクトルを記述する Wien の公式を提案する。Boltzmann は断熱不変量及び熱力学第二法則を用いて、Stefan の実験則、即ち空洞輻射のエネルギーが絶対温度の 4 乗に比例す

る実験事実を理論的に証明した (Stefan-Boltzmann の法則)。

二人の貢献はこの難局を乗り越えるための土台となる。Planck はこの土台を基に空洞輻射の問題解決に至り、古典力学の世界から量子力学の世界への扉を開く。

断熱不変量

ここでキーとなったのが断熱不変量である。断熱不変量を理解するために、わかりやすい例として振り子をゆっくりと引き上げる実験を考えてみる。

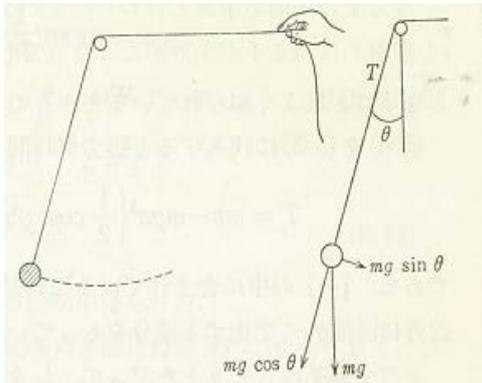


図4 振り子をゆっくり糸を手繰る[1]

重さ m の振り子の振動数は大きくなるとともに、振幅が増すことは誰しも経験することであろう。一般にある正弦振動系にゆっくりとした変化を与えると系のエネルギー” E ”と振動数” ν ”が変化する。しかし、その前後で、以下に示すように系の E の変化の割合と ν の変化の割合は相等しく、従って E/ν 比は一定値に保たれる。この” E/ν ”を断熱変化に影響されない”断熱不変量”という。

糸の長さ(= L)を δL 変化させた時に手の行う仕事量 (δW) は、糸の張力の時間平均を $\langle T \rangle$ 、振幅を a とすると、

$$\delta W = -\langle T \rangle \delta L \quad (6)$$

$$\langle T \rangle = mg + \frac{mga^2}{4} \quad (7)$$

手の行った仕事のうちの一部は、振り子を全体として上に引き上げるための重力に抗する位置エネルギーの増加($mg \delta L$)に使われるのであるから、正味の振動エネルギーの増加は(6)式の仕事量からそれを差し引いたもので与えられる。従って、振り子を引き上げることによる振動エネルギーの増加 δE は

$$\delta E = \delta W - mg \delta L = -\frac{mga^2}{4} \delta L \quad (8)$$

振り子の振動のエネルギーは

$$E = \frac{mga^2}{2} L \quad (9)$$

(8)と(9) 式より

$$\frac{\delta E}{E} = -\frac{\delta L}{2L} \quad (10)$$

一方、振り子の長さ L を δL 変化させたとき、振動数 $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{g}{L}}$ の変化 ($= \delta \nu$) は、

$$\delta \nu = -\frac{\nu}{2} \frac{\delta L}{L} \quad (11)$$

書き直すと $\frac{\delta \nu}{\nu} = -\frac{\delta L}{2L}$ (12)

(10), (12)式から、

$$\frac{\delta \nu}{\nu} = \frac{\delta E}{E} \quad (13)$$

積分すると ただちに $\frac{E}{\nu} = \text{一定}$ 、即ち糸

をゆっくり引き上げる断熱変化に際し、不変であることが分かる。

Stefan-Boltzmann の法則

Boltzmann は断熱不変量及び熱力学第二

法則を用いて、Stefan の法則、即ち空洞輻射のエネルギーは絶対温度の 4 乗に比例する事実 ($=U \propto T^4$) を理論的に証明するに当たり輻射の光に満ちた空洞に Carnot サイクルを適用した。この Boltzmann の仕事を説明するには、断熱不変量に加えて、“空洞の壁に及ぼす輻射の圧力”について述べておく必要がある。

空洞の壁に及ぼす輻射の圧力

要点-

1. 空洞内が各固有振動の輻射で満ちている時、輻射は空洞の壁に圧力を及ぼしており、その圧力は輻射のエネルギー密度に関係している。
2. 圧力とエネルギー密度の関係を調べるために、空洞の壁を押し縮めるときに要する仕事を調べる。
3. 仕事 = 各固有振動エネルギー E_s の増加の総和 $\delta W = \sum \delta E_s$

各固有振動の輻射で満ちている空洞の壁を断熱的に押し縮める操作を考える。空洞の壁を押し縮めるとき、 E_s/ν_s が断熱不変量であることから、各固有振動エネルギーの増加に応じて ν_s も増加する。

$$\frac{\delta E_s}{E_s} = \frac{\delta \nu_s}{\nu_s} \quad (14)$$

ν_s は空洞の大きさ“L”に逆比例して増大し、 ν_s に比例して各固有振動のエネルギーも増大する。

$$\frac{\delta \nu_s}{\nu_s} = -\frac{\delta L}{L} \quad (15)$$

$$\frac{\delta E_s}{E_s} = -\frac{\delta L}{L} \quad (16)$$

空洞の体積を V とすると、 $V=L^3$ の関係から

$$\delta V = 3L^2 \delta L \quad (17)$$

書き直すと、

$$\delta L = \frac{\delta V}{3L^2}$$

これを(16)式に用いると

$$\frac{\delta E_s}{E_s} = -\frac{\delta V}{3L^2 \times L} = -\frac{1}{3} \frac{\delta V}{V} \quad (18)$$

$\delta W = \sum \delta E_s$ の関係に(18)の結果を用いると、収縮体積 δV との間に

$$\delta W = \sum \delta E_s = -\frac{1}{3} \frac{\sum E_s}{V} \delta V \quad (19)$$

の関係が得られる。この時 $\sum E_s$ は空洞の全エネルギーであり、 $\frac{\sum E_s}{V}$ は空洞の単位体積当たりのエネルギー、即ちエネルギー密度 “U” に他ならない。U を用いて書き換えると

$$\frac{\delta W}{\delta V} = -\frac{1}{3} \frac{\sum E_s}{V} = -\frac{1}{3} U \quad (20)$$

$\delta W/\delta V$ 、即ち空洞の体積を δV 変化させる時の仕事量 δW は空洞の壁に及ぼす輻射の圧力そのものと捉えられるから ($\because \delta W = P \delta V$)

$$P = \frac{1}{3} U \quad (21)$$

輻射は空洞の壁に圧力を及ぼしており、その圧力は輻射のエネルギー密度と(21)に示される関係がある。

Boltzmann は光で満ちた空洞に断熱圧縮、等温膨張、断熱膨張、等温圧縮からなる Carnot サイクルを適用するに当たり、“ $\delta W/\delta V = -1/3U$ ” の関係と熱力学第二法則を用いた。

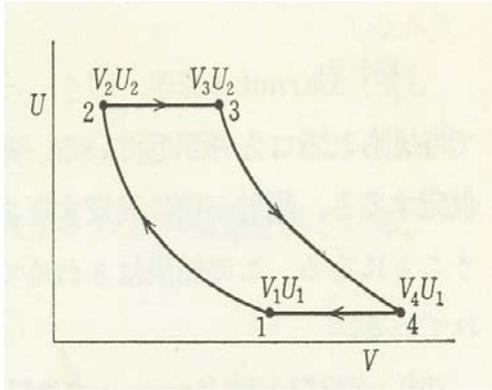


図5 Carnot サイクル (空洞の UV ダイ
ヤグラム) [1]

1 → 2 断熱圧縮、2 → 3 等温膨張 (吸熱) $Q_{2 \rightarrow 3}$ 、3 → 4 断熱膨張、4 → 1 等温圧縮 (発熱) $Q_{4 \rightarrow 1}$

空洞が 1 という状態にあつて熱平衡にあつたとする。1 という状態とは、温度が T_1 、体積が V_1 、エネルギー密度が U_1 ということの意味する。この空洞を断熱的に徐々に圧縮してエネルギー密度が U_2 になるまで圧縮する。この状態を 2 とする。この時の体積を V_2 、温度を T_2 とする。この断熱的な体積変化において外からなす仕事は(20)式で与えられ、この仕事は空洞のエネルギーの変化をもたらす。断熱的な体積変化におけるエネルギー密度の変化は、

$$\frac{\delta(UV)}{\delta V} = -\frac{1}{3}U \quad (22)$$

を満足しなければならない。この式はただちに積分できて

$$U = \frac{A}{V^{\frac{4}{3}}} \quad (23)$$

を与える。ここで A は断熱変化の際に不変な積分定数である。 A の値は、出発点 1 において $U=U_1$ 、 $V=V_1$ としたこと、まず

$A = U_1 V_1^{4/3}$ を得る。この A を用いると、状態 2 における体積 V_2 が(23)を用いて決定される。

$$V_2 = \left(\frac{U_1}{U_2}\right)^{3/4} V_1 \quad (24)$$

次に 2 の状態の空洞を温度 T_2 の熱溜りに浸して、窓を開けて等温的に体積が V_3 になるまで膨張させる。空洞のエネルギー密度は温度だけの関数であるから 3 の状態におけるエネルギー密度は U_2 のままである。この膨張の過程で空洞は熱溜りから熱量を吸収しなければならない。なぜなら、2 における空洞の全エネルギーは $V_2 U_2$ であり、3 におけるそれは、 $V_3 U_2$ であり、空洞のエネルギーは $U_2 (V_3 - V_2)$ だけ増加しているからである。更にこの時空洞は $(1/3) U_2$ なる圧力を及ぼしつつ膨張するのであるから、外に向かって $(1/3) U_2 (V_3 - V_2)$ なる仕事をする。

この過程で吸収される熱量を $Q_{2 \rightarrow 3}$ とすると、

$$Q_{2 \rightarrow 3} = U_2 (V_3 - V_2) + \frac{1}{3} U_2 (V_3 - V_2) = \frac{4}{3} U_2 (V_3 - V_2) \quad (25)$$

(24)式を用いると

$$Q_{2 \rightarrow 3} = \frac{4}{3} U_2 \left\{ V_3 - \left(\frac{U_1}{U_2}\right)^{3/4} V_1 \right\} \quad (26)$$

次に空洞を断熱的に膨張させてエネルギー密度が初めの U_1 に戻るまで続ける。その状態を 4 と名付ける。この時体積 V_4 は(24)式を得たのと同様にして

$$V_4 = \left(\frac{U_2}{U_1}\right)^{3/4} V_3 \quad (27)$$

で与えられる。空洞のエネルギー密度は温度だけの関数であるから 4 の状態における空洞の温度はエネルギー密度が U_1 に戻つ

ていることから T_1 になっているはずである。

そこで今度は空洞を温度 T_1 の熱溜りに浸して、等温的に体積 V_1 になるまで圧縮する。こうして空洞は出発点 1 に戻る。この $4 \rightarrow 1$ の過程において空洞は熱溜りに熱を放出する。その熱量は、(25), (26)式を得たのと同じ考え方で

$$Q_{4 \rightarrow 1} = \frac{4}{3} U_1 \left\{ V_1 - \left(\frac{U_2}{U_1} \right)^{3/4} V_3 \right\} \quad (28)$$

で与えられる。

ここで Carnot の原理、即ち、熱力学第二法則を用いると、

$$\frac{Q_{2 \rightarrow 3}}{T_2} + \frac{Q_{4 \rightarrow 1}}{T_1} = 0 \quad (29)$$

の関係が得られる。(26)及び(28)を代入すると、

$$\frac{U_2}{T_2} \left\{ V_3 - \left(\frac{U_1}{U_2} \right)^{3/4} V_1 \right\} + \frac{U_1}{T_1} \left\{ V_1 - \left(\frac{U_2}{U_1} \right)^{3/4} V_3 \right\} = 0 \quad (30)$$

V_1, V_3 について整理すると、

$$V_1 \left\{ \frac{U_1}{T_1} - \frac{U_2}{T_2} \left(\frac{U_1}{U_2} \right)^{3/4} \right\} = V_3 \left\{ \frac{U_1}{U_2} \left(\frac{U_2}{U_1} \right)^{3/4} - \frac{U_2}{T_2} \right\}$$

(30)は任意の V_1, V_3 について成り立つ。左辺から

$$\frac{U_1}{T_1} = \frac{U_2}{T_2} \left(\frac{U_1}{U_2} \right)^{3/4}$$

つまり、

$$\frac{U_1^{1/4}}{T_1} = \frac{U_2^{1/4}}{T_2} \quad (31)$$

ここでエネルギー密度 U は温度のみの関数であることから、ただちに

$$U \propto T^4 \quad (32)$$

となり、右辺からも同じ式が導かれ、Stefan

の法則が理論的に証明されたことになる。

$U \propto T^4$ の理論的証明が得られたことに基づき、“空洞を断熱的に圧縮し、または膨張させるとその空洞輻射の温度はその体積の立方根に逆比例して変化する”ことが証明される。即ち、(23)式から

$$U \propto 1/V^{4/3}$$

(32)式から

$$U \propto T^4$$

の二式から、

$$T^4 \propto \frac{1}{V^{4/3}}$$

両辺の対数をとって 4 で除すると、

$$T \propto \frac{1}{V^{1/3}} \quad (33)$$

一方、各固有振動数 ν_s についても、

$$\frac{\delta \nu_s}{\nu_s} = - \frac{\delta L}{L} \quad (15)$$

の関係を示した。空洞の体積を V とすると、 $V=L^3$ の関係から

$$\delta V = 3L^2 \delta L \quad (17)$$

書き直すと、

$$\delta L = \frac{\delta V}{3L^2}$$

これを(15)に代入すると、

$$\frac{\delta \nu_s}{\nu_s} = - \frac{\delta V}{3L^2 \cdot L} = - \frac{\delta V}{3V} \quad (34)$$

であることから、 $V^{1/3}$ に逆比例して変化する。即ち、断熱変化において温度と振動数は共に $V^{1/3}$ に逆比例して変化することから、 $\nu_s/T = \text{不変}$ 即ち、断熱不変量であることが分かる。

Wien の「ずれ法則」

ある温度 T でつり合い状態にある空洞が

あったとする。その空洞を断熱的に圧縮または膨張させることにより任意の温度の空洞を温度 T の空洞から調整することが出来る。この時、空洞の各固有振動は E_s/v_s が不変であるように変化する。更に、この断熱変化において温度と振動数の比、 v_s/T も断熱不変量である。

この温度 T でつり合い状態にある空洞のエネルギー分布の s 番目の固有振動数に対するエネルギー分配 $E(s)=f(v_s)$ をともに断熱不変量である E_s/v_s 及び v_s/T を用いて、

$$\frac{E_s}{v_s} = F\left(\frac{v_s}{T}\right) \quad (35)$$

の形で書けるならば、この空洞の断熱変化による温度変化に対して、関数 F は両変数が断熱不変量であることから温度によらず一定の形を保つ。移行すると

$$E_s = F\left(\frac{v_s}{T}\right)v_s \quad (36)$$

この時全体の空洞輻射のエネルギー分布は、(3), (4), 及び(5)式を用いて Layleigh-Jeans の公式を導いた時の議論から

$$U(v)dv = \frac{8\pi}{c^3} F\left(\frac{v}{T}\right)v^3 dv \quad (37)$$

即ち、ある一つの温度においてスペクトルを決定する $F(x)$ が決まれば、他の任意の温度におけるスペクトルも同じ式を用いて表現できる。このことを **Wien** の「ずれ法則」と呼び、実験により全く正しいことが確認された。

引用文献

- [1] 朝永振一郎 量子力学 I [第2版] みすず書房 1969年12月20日 p. 1-38.
- [2] 久保昌二訳 原子価と分子構造 原書4版 丸善 昭和58年3月20日 p. 361