

3-4 二原子分子理想気体の比熱

Specific heat of ideal gas of diatomic molecules

大気の大部分を占める窒素 N_2 も酸素 O_2 も二原子分子です。二原子分子は単原子分子と比べると「『並進の自由度3, 回転の自由度2, 結合距離(分子内振動)の自由度1』だが, 振動状態は量子化されて離散的なエネルギー準位しかとれず, 『室温付近では大多数の分子が振動基底状態にある』から, 自由度3の単原子分子より『回転の自由度2』の分自由度が増えて(あるいは独立した二原子の自由度6から自由度が1減って), 『自由度が5になる』」と考えても良さそうです。

「分子内を構成する原子の間の距離(結合距離)が変わらない」ことを前提とできれば, **量子力学** クォンタムメカニクス quantum mechanics を使わず, **古典力学** クラシカルメカニクス classical mechanics の範囲でも温度による比熱の変化を説明できます。二原子分子では, 一つの分子の持つことができる力学的なエネルギーは, 並進運動の運動エネルギーだけでなく, 回転運動のエネルギーも含まれます。しかし, 二原子分子では結合方向を回転軸とした回転については運動エネルギーを持たず, 結合方向と垂直でお互いに垂直な二つの方向を回転軸とした回転だけが運動エネルギーを持つことができます。

自由度 (degree of freedom) f の理想気体であれば定積モル比熱は $C_V = \frac{f}{2}RT$, 定圧モル

比熱は $C_V = \left(\frac{f}{2} + 1\right)RT$ と表され, 二原子分子では $f = 5$ です。三原子以上の分子では

3つの方向を回転軸とした3通りの異なる回転の運動エネルギーを持てるので, 分子の形を固定して考えても良いのであれば, $f = 6$ となります。

[表 3.4.1](#) に気体の比熱として報告されている値と, 理想気体として予想される比熱の値を示します。

[表 3.4.1](#) に示されている単原子分子 (He, Ar) と二原子分子 (H_2, N_2, O_2, CO) では, いずれも理想気体として予想される定圧モル比熱と実際に近い値になっています。

二酸化炭素 CO_2 は三原子分子ですが, 安定な分子構造は直線状なので, もし分子が変形しないとすれば定圧モル比熱は $7R/2$ に近くなるはずですが。ところが, 二原子分子とは異なり, 分子が折れ曲がるような分子内振動をすることができます。二酸化炭素 CO_2 の場合には, そのような「折れ曲り振動運動」のエネルギーの影響も現れているので, 定圧モル比熱が $7R/2$ より大きくなっていると解釈できます。ただし, このことは, **量子力学**を受け入れなければうまく説明できないでしょう ([補足 3.4.A](#))。

表 3.4.1 気体の定圧比熱と比熱比, 定圧モル比熱

名称	化学式	分子量 (g mol ⁻¹)	温度 (°C)	定圧比熱 C_p (kJ kg ⁻¹ K ⁻¹)	比熱比 $\gamma = C_p/C_v$	定圧モル比熱 (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	
ヘリウム	He	4.002602	-180	5.232	1.66	20.94	$\frac{5R}{2} = 20.79$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
アルゴン	Ar	39.948	15	0.523	1.67	20.9	
水素	H ₂	2.01588	0	14.191	1.410	28.607	$\frac{7R}{2} = 29.10$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
窒素	N ₂	28.0134	16	1.034	1.405	28.97	
酸素	O ₂	31.9988	16	0.922	1.396	29.50	
一酸化炭素	CO	28.0101	15	1.038	1.404	28.79	
二酸化炭素	CO ₂	44.0095	16	0.837	1.302	36.84	
水蒸気	H ₂ O	18.0153	100	2.051	1.33	36.95	$4R = 33.26$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
アンモニア	NH ₃	17.0305	14	2.152	1.336	36.65	
メタン	CH ₄	16.0425	15	2.210	1.31	35.45	

直線状でない多原子分子 (H₂O, NH₃, CH₄) の場合には, 分子が変形しなければ定圧モル比熱が 4R に近くなるはずですが, 実際には, いずれもそれより少し大きめの値になっています。これも分子内振動の影響と考えれば説明できるでしょう。

3-5 固体の比熱

Specific heat of solid bodies

例外もありますが, 常温付近で固体の原子あたりのモル比熱は気体定数の 3 倍 (3R) に近い値をとります。これをデュロン・プティの法則 **Dulong-Petit law** と呼びます。単原子分子の理想気体では定積モル比熱が 1.5R なのに対して, 固体の比熱がその倍になることに注意してください。このことは, 固体では原子あたりの自由度が 6 であることを意味しています。

[表 3.5.1](#) に固体の定圧モル比熱として報告されている値を示します。固体の熱膨張は小さいので, 定圧モル比熱と定積モル比熱に大きな違いはありません。

表 3.5.1 固体の 0°C (273.15 K) での定圧モル比熱

名称	組成式	定圧モル比熱 (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	
アルミニウム	Al	24.34	3R = 24.943 (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
ケイ素	Si	19.99	
鉄	Fe	25.23	
銅	Cu	24.47	
塩化ナトリウム	NaCl	49.69	6R = 49.8868 (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
酸化銅 (I)	CuO	42.30	
塩化カルシウム	CaCl ₂	72.7	9R = 74.8301 (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
塩化鉄 (II)	FeCl ₂	76.33	
方解石 calcite	CaCO ₃	83.5	12R = 99.7735 (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
酸化アルミニウム corundum	Al ₂ O ₃	79.01	15R = 124.717 (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
赤鉄鉱 hematite	Fe ₂ O ₃	103.7	
磁鉄鉱 magnetite	Fe ₃ O ₄	150.8	21R = 174.604 (J mol ⁻¹ K ⁻¹)

表 3.5.1 から、確かに「原子のモル数」あたりの熱容量が 3R に近い値になる傾向があることがわかります。

しかし、ケイ素 Si と方解石 CaCO₃、酸化アルミニウム（コランダム）Al₂O₃、赤鉄鉱（ヘマタイト）Fe₂O₃、磁鉄鉱（マグネタイト）Fe₃O₄ では、「原子のモル数」あたりの熱容量が 3R より明らかに小さい値になっています。このことも、**量子力学**を受け入れることにすれば、概ね説明することができます（補足 3.5.A）。

量子力学では、振動エネルギーはとびとびの値しか取れず（量子化されていて）、多くの原子は最も低い振動エネルギーの状態（振動基底状態）にあり、高い振動エネルギーの状態（振動励起状態）になりにくいので、**古典力学**が成立する場合に比べて、比熱が小さくなることが予想されます。そして、現実の物質の示す比熱が、古典力学ではうまく説明できず、量子力学を使えばうまく説明できる場合が少なくないことがわかります。

（補足 3.4.A） 二酸化炭素の比熱，振動モード

二酸化炭素 CO₂ は直線状三原子分子であり、[図 3.4.A.1](#) に示すような 3 種類の振動モード（対称伸縮振動モード，変角振動モード，逆対称伸縮振動モード）を持ちます。このうち変角振動モードは 2 重に縮退（同

じエネルギーを持つ2通りの状態が存在)しており, 3原子の「位置」の自由度9のうち, 並進の自由度が3, 回転の自由度が2, 振動の自由度が4と分類することができます。

分子内振動モードのエネルギー準位(の間隔)は, 光を使った**赤外分光法 infrared spectroscopy (IR)** や**ラマン分光法 Raman spectroscopy** などの**振動分光法**で実際に測定することができます。

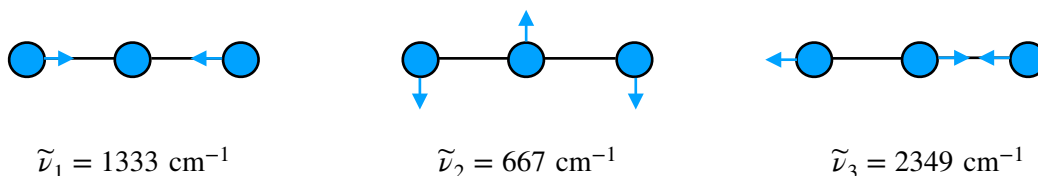


図 3.4.A.1 二酸化炭素 CO₂ の振動モード

振動分光の分野では, 慣習として, 光子のエネルギーに対応する値を, 波長 λ (ギリシャ小文字のラムダ) の逆数 (**波数 wavenumber**) $\tilde{\nu} \equiv \frac{1}{\lambda}$ で表します (ここでは $\tilde{\nu}$ ニュー・ティルダーと言う記号を使うことにします)。**真空中での光の速さ**を $c = 299\,792\,458 \text{ m s}^{-1}$ として, 振動数 ν (ギリシャ小文字のニュー) の光の光子エネルギーを波数によって表す場合に,

$$h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu} \quad (3.4.A.1)$$

の関係があります。 h は**プランク定数 Planck constant**で,

$$h = 6.626\,070\,15 \times 10^{-34} \text{ J s} \quad (3.4.A.2)$$

という値なので, hc を J cm の単位で表すと,

$$hc = 1.986\,445\,857\,148\,928\,70 \times 10^{-23} \text{ J cm} \quad (3.4.A.3)$$

という値を取ります。**Boltzmann 定数**は $k_B = 1.380\,649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ なので, 「波数を cm^{-1} 単位で表した値」と, 「温度を K 単位で表した値」は「オーダーとしては近い値」になります。

そして, 二酸化炭素の場合には, 振動分光測定の結果から, 対称伸縮振動の波数は $\tilde{\nu}_1 = 1333 \text{ cm}^{-1}$, 変角振動の波数は $\tilde{\nu}_2 = 667 \text{ cm}^{-1}$, 逆対称伸縮振動の波数は $\tilde{\nu}_3 = 2349 \text{ cm}^{-1}$ ということらしいので, 特に変角運動は室温 (約 300 K) 付近でも比熱に影響がありうることを想像できます。

量子力学によれば, 一次元の調和振動子のとりうるエネルギーは, 振動子の固有振動数を ν' とした時に,

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu' \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (3.4.A.4)$$

のとびとびの値しかとれないとされます。4つの振動モードを合わせて考えれば, これらの振動モードのとりうる力学的なエネルギー E_V は

$$E_V = \left(n_1 + \frac{1}{2}\right) hc\tilde{\nu}_1 + (n_2 + n_3 + 1) hc\tilde{\nu}_2 + \left(n_4 + \frac{1}{2}\right) hc\tilde{\nu}_3$$

$$(n_1 = 0, 1, 2, \dots; n_2 = 0, 1, 2, \dots; n_3 = 0, 1, 2, \dots; n_4 = 0, 1, 2, \dots) \quad (3.4.A.5)$$

と表されます。

理想気体分子は、力学的なエネルギーとして、重心の並進運動のエネルギーと分子の回転運動のエネルギーを持つことができますが、振動運動だけを取り出せば、状態密度 density of states (DOS) (エネルギー E_V と $E_V + dE_V$ の間に入る状態の数を dE_V で割った値) $g_V(E_V)$ は、

$$g_V(E_V) = \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \sum_{n_3=0}^{\infty} \sum_{n_4=0}^{\infty} \delta\left(E_V - \left(n_1 + \frac{1}{2}\right)hc\tilde{\nu}_1 - (n_2 + n_3 + 1)hc\tilde{\nu}_2 - \left(n_4 + \frac{1}{2}\right)hc\tilde{\nu}_3\right) \quad (3.4.A.6)$$

と表現することができます。ここで $\delta(x)$ は ^{ディラック} Dirac のデルタ関数で、

$$\int_a^b \delta(x)f(x)dx = \begin{cases} f(0) & [a < 0 < b] \\ -f(0) & [b < 0 < a] \\ 0 & [\text{otherwise}] \end{cases} \quad (3.4.A.7)$$

という性質を持ちます。

エネルギーの確率分布が ^{ボルツマン} Boltzmann 分布

$$f(E) = A \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \quad (3.4.A.8)$$

に従うとすれば、温度 T での振動運動の平均のエネルギーは、

$$\langle E_V \rangle = \frac{\int_0^{\infty} E_V g_V(E_V) f(E) dE}{\int_0^{\infty} g_V(E_V) f(E) dE} = \frac{\int_0^{\infty} E g_V(E) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE}{\int_0^{\infty} g_V(E) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE} \quad (3.4.A.9)$$

で与えられるはずですが。この式の分母 ^{デノミネーター} denominator $\langle E \rangle_D$ は、

$$\begin{aligned} \langle E_V \rangle_D &\equiv \int_0^{\infty} g_V(E) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE \\ &= \int_0^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \sum_{n_3=0}^{\infty} \sum_{n_4=0}^{\infty} \delta\left(E - \left(n_1 + \frac{1}{2}\right)hc\tilde{\nu}_1 - (n_2 + n_3 + 1)hc\tilde{\nu}_2 - \left(n_4 + \frac{1}{2}\right)hc\tilde{\nu}_3\right) \\ &\quad \times \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE \\ &= \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \sum_{n_3=0}^{\infty} \sum_{n_4=0}^{\infty} \exp\left[-\frac{1}{k_B T} \left[\left(n_1 + \frac{1}{2}\right)hc\tilde{\nu}_1 + (n_2 + n_3 + 1)hc\tilde{\nu}_2 + \left(n_4 + \frac{1}{2}\right)hc\tilde{\nu}_3 \right]\right] \\ &= \sum_{n_1=0}^{\infty} \exp\left[-\frac{hc\tilde{\nu}_1}{k_B T} \left(n_1 + \frac{1}{2}\right)\right] \sum_{n_2=0}^{\infty} \exp\left[-\frac{hc\tilde{\nu}_2}{k_B T} \left(n_2 + \frac{1}{2}\right)\right] \sum_{n_3=0}^{\infty} \exp\left[-\frac{hc\tilde{\nu}_2}{k_B T} \left(n_3 + \frac{1}{2}\right)\right] \\ &\quad \times \sum_{n_4=0}^{\infty} \exp\left[-\frac{hc\tilde{\nu}_3}{k_B T} \left(n_4 + \frac{1}{2}\right)\right] \quad (3.4.A.10) \end{aligned}$$

となります。式を少し簡単にするために、

$$\epsilon_k = \frac{hc\tilde{\nu}_k}{k_B T} \quad (k = 1, 2, 3) \quad (3.4.A.12)$$

とすれば,

$$\langle E_V \rangle_D = \sum_{n_1=0}^{\infty} \exp \left[-\epsilon_1 \left(n_1 + \frac{1}{2} \right) \right] \left\{ \sum_{n_2=0}^{\infty} \exp \left[-\epsilon_2 \left(n_2 + \frac{1}{2} \right) \right] \right\}^2 \sum_{n_3=0}^{\infty} \exp \left[-\epsilon_3 \left(n_3 + \frac{1}{2} \right) \right] \quad (3.4.A.13)$$

と書けて, 等比数列の和 (補足 3.4.B) を解けば,

$$\langle E_V \rangle_D = \frac{\exp \left(-\frac{\epsilon_1 + 2\epsilon_2 + \epsilon_3}{2} \right)}{(1 - e^{-\epsilon_1}) (1 - e^{-\epsilon_2})^2 (1 - e^{-\epsilon_3})} \quad (3.4.A.14)$$

と書くこともできます。

式 (3.4.A.9) の分子 ^{ヌ-ヌレイタ} numerator は,

$$\begin{aligned} \langle E_V \rangle_N &\equiv \int_0^{\infty} E g_V(E) \exp \left(-\frac{E}{k_B T} \right) dE \\ &= \int_0^{\infty} E \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \sum_{n_3=0}^{\infty} \sum_{n_4=0}^{\infty} \delta \left(E - \left(n_1 + \frac{1}{2} \right) hc\tilde{\nu}_1 - (n_2 + n_3 + 1) hc\tilde{\nu}_2 - \left(n_4 + \frac{1}{2} \right) hc\tilde{\nu}_3 \right) \\ &\quad \times \exp \left(-\frac{E}{k_B T} \right) dE \\ &= \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \sum_{n_3=0}^{\infty} \sum_{n_4=0}^{\infty} \left[\left(n_1 + \frac{1}{2} \right) hc\tilde{\nu}_1 + (n_2 + n_3 + 1) hc\tilde{\nu}_2 + \left(n_4 + \frac{1}{2} \right) hc\tilde{\nu}_3 \right] \\ &\quad \times \exp \left(-\frac{1}{k_B T} \left[\left(n_1 + \frac{1}{2} \right) hc\tilde{\nu}_1 + (n_2 + n_3 + 1) hc\tilde{\nu}_2 + \left(n_4 + \frac{1}{2} \right) hc\tilde{\nu}_3 \right] \right) \\ &= \sum_{n_1=0}^{\infty} hc\tilde{\nu}_1 \left(n_1 + \frac{1}{2} \right) \exp \left[-\frac{hc\tilde{\nu}_1}{k_B T} \left(n_1 + \frac{1}{2} \right) \right] \sum_{n_2=0}^{\infty} \exp \left[-\frac{hc\tilde{\nu}_2}{k_B T} \left(n_2 + \frac{1}{2} \right) \right] \\ &\quad \times \sum_{n_3=0}^{\infty} \exp \left[-\frac{hc\tilde{\nu}_2}{k_B T} \left(n_3 + \frac{1}{2} \right) \right] \sum_{n_4=0}^{\infty} \exp \left[-\frac{hc\tilde{\nu}_3}{k_B T} \left(n_4 + \frac{1}{2} \right) \right] \\ &\quad + \sum_{n_1=0}^{\infty} \exp \left[-\frac{hc\tilde{\nu}_1}{k_B T} \left(n_1 + \frac{1}{2} \right) \right] \sum_{n_2=0}^{\infty} hc\tilde{\nu}_2 \left(n_2 + \frac{1}{2} \right) \exp \left[-\frac{hc\tilde{\nu}_2}{k_B T} \left(n_1 + \frac{1}{2} \right) \right] \\ &\quad \times \sum_{n_3=0}^{\infty} \exp \left[-\frac{hc\tilde{\nu}_2}{k_B T} \left(n_3 + \frac{1}{2} \right) \right] \sum_{n_4=0}^{\infty} \exp \left[-\frac{hc\tilde{\nu}_3}{k_B T} \left(n_4 + \frac{1}{2} \right) \right] \\ &\quad + \dots \\ &= hc\tilde{\nu}_1 \exp \left(-\frac{\epsilon_1 + 2\epsilon_2 + \epsilon_3}{2} \right) \sum_{n_1=0}^{\infty} \left(n_1 + \frac{1}{2} \right) e^{-\epsilon_1 n_1} \sum_{n_2=0}^{\infty} e^{-\epsilon_2 n_2} \sum_{n_3=0}^{\infty} e^{-\epsilon_2 n_3} \sum_{n_4=0}^{\infty} e^{-\epsilon_3 n_4} \\ &\quad + hc\tilde{\nu}_2 \exp \left(-\frac{\epsilon_1 + 2\epsilon_2 + \epsilon_3}{2} \right) \sum_{n_1=0}^{\infty} e^{-\epsilon_1 n_1} \sum_{n_2=0}^{\infty} \left(n_2 + \frac{1}{2} \right) e^{-\epsilon_2 n_2} \sum_{n_3=0}^{\infty} e^{-\epsilon_2 n_3} \sum_{n_4=0}^{\infty} e^{-\epsilon_3 n_4} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& +hc\tilde{\nu}_2 \exp\left(-\frac{\epsilon_1 + 2\epsilon_2 + \epsilon_3}{2}\right) \sum_{n_1=0}^{\infty} e^{-\epsilon_1 n_1} \sum_{n_2=0}^{\infty} e^{-\epsilon_2 n_2} \sum_{n_3=0}^{\infty} \left(n_3 + \frac{1}{2}\right) e^{-\epsilon_2 n_2} \sum_{n_4=0}^{\infty} e^{-\epsilon_3 n_4} \\
& +hc\tilde{\nu}_3 \exp\left(-\frac{\epsilon_1 + 2\epsilon_2 + \epsilon_3}{2}\right) \sum_{n_1=0}^{\infty} e^{-\epsilon_1 n_1} \sum_{n_2=0}^{\infty} e^{-\epsilon_2 n_2} \sum_{n_3=0}^{\infty} e^{-\epsilon_2 n_2} \sum_{n_4=0}^{\infty} \left(n_4 + \frac{1}{2}\right) e^{-\epsilon_3 n_4}
\end{aligned} \tag{3.4.A.15}$$

となります。式 (3.4.A.14) と式 (3.4.A.15) から、

$$\begin{aligned}
\frac{9\langle E_V \rangle}{4k_B T (1 - e^{-\epsilon_1}) (1 - e^{-\epsilon_2})^2 (1 - e^{-\epsilon_3})} &= \epsilon_1 \sum_{n_1=0}^{\infty} \left(n_1 + \frac{1}{2}\right) e^{-\epsilon_1 n_1} \sum_{n_2=0}^{\infty} e^{-\epsilon_2 n_2} \sum_{n_3=0}^{\infty} e^{-\epsilon_2 n_2} \sum_{n_4=0}^{\infty} e^{-\epsilon_3 n_4} \\
&+ 2\epsilon_2 \sum_{n_1=0}^{\infty} e^{-\epsilon_1 n_1} \sum_{n_2=0}^{\infty} \left(n_2 + \frac{1}{2}\right) e^{-\epsilon_2 n_2} \sum_{n_3=0}^{\infty} e^{-\epsilon_2 n_2} \sum_{n_4=0}^{\infty} e^{-\epsilon_3 n_4} \\
&+ \epsilon_3 \sum_{n_1=0}^{\infty} e^{-\epsilon_1 n_1} \sum_{n_2=0}^{\infty} e^{-\epsilon_2 n_2} \sum_{n_3=0}^{\infty} e^{-\epsilon_2 n_2} \sum_{n_4=0}^{\infty} \left(n_4 + \frac{1}{2}\right) e^{-\epsilon_3 n_4}
\end{aligned} \tag{3.4.A.16}$$

となり、この式の中の級数の和 (補足 3.4.B) を解けば、

$$\begin{aligned}
\frac{9\langle E_V \rangle}{4k_B T (1 - e^{-\epsilon_1}) (1 - e^{-\epsilon_2})^2 (1 - e^{-\epsilon_3})} &= \epsilon_1 \left[\frac{1}{2(1 - e^{-\epsilon_1})} + \frac{e^{-\epsilon_1}}{(1 - e^{-\epsilon_1})^2} \right] \\
&\times \frac{1}{1 - e^{-\epsilon_2}} \times \frac{1}{1 - e^{-\epsilon_2}} \times \frac{1}{1 - e^{-\epsilon_3}} \\
&+ 2\epsilon_2 \times \frac{1}{1 - e^{-\epsilon_1}} \times \left[\frac{1}{2(1 - e^{-\epsilon_2})} + \frac{e^{-\epsilon_2}}{(1 - e^{-\epsilon_2})^2} \right] \times \frac{1}{1 - e^{-\epsilon_2}} \times \frac{1}{1 - e^{-\epsilon_3}} \\
&+ \epsilon_3 \times \frac{1}{1 - e^{-\epsilon_1}} \times \frac{1}{1 - e^{-\epsilon_2}} \times \frac{1}{1 - e^{-\epsilon_2}} \times \left[\frac{1}{2(1 - e^{-\epsilon_3})} + \frac{e^{-\epsilon_3}}{(1 - e^{-\epsilon_3})^2} \right] \\
&= \frac{\epsilon_1 \left(\frac{1}{2} + \frac{e^{-\epsilon_1}}{1 - e^{-\epsilon_1}} \right) + 2\epsilon_2 \left(\frac{1}{2} + \frac{e^{-\epsilon_2}}{1 - e^{-\epsilon_2}} \right) + \epsilon_3 \left(\frac{1}{2} + \frac{e^{-\epsilon_3}}{1 - e^{-\epsilon_3}} \right)}{(1 - e^{-\epsilon_1}) (1 - e^{-\epsilon_2})^2 (1 - e^{-\epsilon_3})}
\end{aligned} \tag{3.4.A.17}$$

したがって、

$$\begin{aligned}
\langle E_V \rangle &= k_B T \left[\epsilon_1 \left(\frac{1}{2} + \frac{e^{-\epsilon_1}}{1 - e^{-\epsilon_1}} \right) + 2\epsilon_2 \left(\frac{1}{2} + \frac{e^{-\epsilon_2}}{1 - e^{-\epsilon_2}} \right) + \epsilon_3 \left(\frac{1}{2} + \frac{e^{-\epsilon_3}}{1 - e^{-\epsilon_3}} \right) \right] \tag{3.4.A.18} \\
\epsilon_k &= \frac{hc\tilde{\nu}_k}{k_B T} \quad (k = 1, 2, 3) \tag{再掲 (3.4.A.12)}
\end{aligned}$$

と書けます。

この平均エネルギー $\langle E_V \rangle$ を温度 T で微分すれば、二酸化炭素 CO_2 一分子の熱容量の振動運動分、さらに Avogadro 定数 N_A をかければ定積モル比熱 C_V のうちの振動運動 ヴァイブレイショナル モーション ぶらい vibrational motion 由来の部分 $(C_V)_V$ が求まるはずですが、しかし、式 (3.4.A.18) 中の $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$ のいずれも温度 T の関数なので、まともに微分した形の数式は、複雑になりそうです、

そこで、少し手を抜いて、 $\Delta T = 0.01 \text{ K}$ として、温度 $T + \Delta T$ の時の平均エネルギー $\langle E_V \rangle(T + \Delta T)$ と 温度 T の時の平均エネルギー $\langle E_V \rangle(T)$ を式 (3.4.A.18) からそれぞれ計算し、以下の近似式：

$$(C_V)_V(T) \approx N_A \frac{\langle E_V \rangle(T + \Delta T) - \langle E_V \rangle(T)}{\Delta T} \quad (3.4.A.13)$$

を使って、定積モル比熱の振動運動分を見積もることにします。このような考え方（テクニック）は「**数値微分 numerical differential**」ニュメリカル ディファレンシャルと呼ばれます。 $\tilde{\nu}_1 = 1333 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\tilde{\nu}_2 = 667 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\tilde{\nu}_3 = 2349 \text{ cm}^{-1}$ と仮定して計算をしてみた結果、

$$(C_V)_V(16^\circ\text{C} = 294.15 \text{ K}) \approx 7.86 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (3.4.A.14)$$

という値が得られました（ $\Delta T = 0.001 \text{ K}$ として計算し直しても計算結果は変わりませんでした）。また、そのうち対称伸縮振動由来の部分は $0.52 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、変角振動由来の部分は $7.33 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、逆対称伸縮運動由来の部分は $0.01 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ でした。

表 3.4.1 に示したように、実際に測定された 二酸化炭素 CO_2 の定圧モル比熱 $36.84 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ と、理想的な直線状分子のモル比熱 $\frac{7R}{2} = 29.10 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ の間には $7.74 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ の差がありましたが、確かにその食い違いの大部分は「 CO_2 分子の変角振動分 $7.33 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 」として説明できることとなります。

そして、そのような説明は、**量子力学 quantum mechanics**クォンタム メカニクスを受け入れることにして、初めて可能になります。

（補足 3.4.B） 無限級数の和

（補足 3.4.A）の中の無限級数は以下の関係を使って解けるタイプのもので。

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\epsilon n} &= 1 + e^{-\epsilon} + e^{-2\epsilon} + e^{-3\epsilon} + \dots && (\rightarrow \text{両辺に } e^{-\epsilon} \text{ をかける}) \\ \Rightarrow e^{-\epsilon} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\epsilon n} &= e^{-\epsilon} + e^{-2\epsilon} + e^{-3\epsilon} + \dots && (\rightarrow \text{1 番目の式からこの式をひく}) \\ \Rightarrow (1 - e^{-\epsilon}) \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\epsilon n} &= 1 && (\rightarrow \text{両辺を } 1 - e^{-\epsilon} \text{ でわる}) \\ \Rightarrow \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\epsilon n} &= \frac{1}{1 - e^{-\epsilon}} && (\rightarrow \text{解けた}) \end{aligned} \quad (3.4.B.1)$$

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} (n + a) e^{-\epsilon n} &= a + (a + 1)e^{-\epsilon} + (a + 2)e^{-2\epsilon} + (a + 3)e^{-3\epsilon} + \dots && (\rightarrow \text{両辺に } e^{-\epsilon} \text{ をかける}) \\ \Rightarrow e^{-\epsilon} \sum_{n=0}^{\infty} (n + a) e^{-\epsilon n} &= a e^{-\epsilon} + (a + 1)e^{-2\epsilon} + (a + 2)e^{-3\epsilon} + \dots && (\rightarrow \text{1 番目の式からこの式をひく}) \\ \Rightarrow (1 - e^{-\epsilon}) \sum_{n=0}^{\infty} (n + a) e^{-\epsilon n} &= a + e^{-\epsilon} + e^{-2\epsilon} + e^{-3\epsilon} + \dots && (\rightarrow \text{右辺の第 2 項以降を } e^{-\epsilon} \text{ でくくる}) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow (1 - e^{-\epsilon}) \sum_{n=0}^{\infty} (n + a) e^{-\epsilon n} = a + e^{-\epsilon} (1 + e^{-\epsilon} + e^{-2\epsilon} + \dots) \quad (\rightarrow \text{式 (3.4.B.1) の関係を使う})$$

$$\Rightarrow (1 - e^{-\epsilon}) \sum_{n=0}^{\infty} (n + a) e^{-\epsilon n} = a + \frac{e^{-\epsilon}}{1 - e^{-\epsilon}} \quad (\rightarrow \text{両辺を } 1 - e^{-\epsilon} \text{ でわる})$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \sum_{n=0}^{\infty} (n + a) e^{-\epsilon n} &= \frac{a}{1 - e^{-\epsilon}} + \frac{e^{-\epsilon}}{(1 - e^{-\epsilon})^2} = \frac{1}{1 - e^{-\epsilon}} \left(a + \frac{e^{-\epsilon}}{1 - e^{-\epsilon}} \right) \\ &= \frac{1}{1 - e^{-\epsilon}} \left(a + \frac{1}{e^{\epsilon} - 1} \right) \quad (\rightarrow \text{解けた}) \end{aligned}$$

(3.4.B.2)

(補足 3.5.A) 固体の低温での比熱

固体の中での原子の運動が、平均的な位置を中心とした調和振動 ハーモニック オシレーション **harmonic oscillation** であると単純化して考えます。

ここでも 3-3 節と同じように、体積 V の中に、質量 m の原子が N 個入っているとします。それぞれの原子の状態は位置ベクトル \mathbf{r} と速度ベクトル \mathbf{v} あるいはそれらの x, y, z 成分 (x, y, z, v_x, v_y, v_z) による 6 次元の位相空間、 μ 空間での『位置』で表されると考えます。 N 粒子全体の状態は、 $6N$ 次元の位相空間、 Γ 空間での代表点の運動として表現できると考えます。

全体のエネルギーが E という値をとるとします。固体の中にある原子は、理想気体とは異なり、近くにいる別の原子と引き合ったり反発しあったりする相互作用をすることができるので、それぞれの原子は並進運動の運動エネルギーだけでなく、位置エネルギーも持つことができます。 i 番目の粒子の位置ベクトルが

$\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$, 速度ベクトルが $\mathbf{v}_i = (v_{ix}, v_{iy}, v_{iz})$ と表されるなら、そのエネルギー E_i は、

$$\begin{aligned} E_i &= \frac{m |\mathbf{v}_i|^2}{2} + \frac{k (\mathbf{r}_i - \langle \mathbf{r}_i \rangle)^2}{2} \\ &= \frac{m (v_{ix}^2 + v_{iy}^2 + v_{iz}^2)}{2} + \frac{k [(x_i - \langle x_i \rangle)^2 + (y_i - \langle y_i \rangle)^2 + (z_i - \langle z_i \rangle)^2]}{2} \end{aligned} \quad (3.5.A.1)$$

となります。ここで、 k は調和振動の「ばね定数」 **spring constant**, $\langle \mathbf{r}_i \rangle = (\langle x_i \rangle, \langle y_i \rangle, \langle z_i \rangle)$ は i 番目の原子の「平均位置」だとします。調和振動の場合には k と m で決まる固有の振動数があり、これは

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (3.5.A.2)$$

と表されます。

量子力学によれば、このような (等方的な アイソトロピック **isotropic**) 三次元調和振動子のとりうるエネルギーはとびとびになっており、

$$\begin{aligned} E_i &= h\nu \left(n_1 + n_2 + n_3 + \frac{3}{2} \right) \\ n_1 &= 0, 1, 2, \dots, \quad n_2 = 0, 1, 2, \dots, \quad n_3 = 0, 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (3.5.A.3)$$

となります。なお「非等方的な アナイソトロピック anisotropic 三次元の調和振動子」の取りうるエネルギーは、それぞれの固有振動数を ν_1, ν_2, ν_3 とすれば、

$$E_i = h\nu_1 \left(n_1 + \frac{1}{2} \right) + h\nu_2 \left(n_2 + \frac{1}{2} \right) + h\nu_3 \left(n_3 + \frac{1}{2} \right)$$

$$n_1 = 0, 1, 2, \dots, \quad n_2 = 0, 1, 2, \dots, \quad n_3 = 0, 1, 2, \dots \quad (3.5.A.4)$$

と表されます。

式 (3.5.A.3) と式 (3.5.A.4) の中で、 h は **プランク定数 Planck constant** で、

$$h = 6.626\,070\,15 \times 10^{-34} \text{ J s} \quad (3.5.A.5)$$

という値です。このように固体中の原子の熱振動を「孤立した振動子」の和（足し合わせ）とみなすモデルは、アインシュタイン **Einstein の振動モデル**とも呼ばれます。

式 (3.5.A.3) で表される アイソトロピック ハーモニック オッシレータ **等方的な調和振動子 isotropic harmonic oscillator** の状態密度 density of states (DOS) (エネルギー E と $E + dE$ の間に入る状態の数を dE で割った値) は、

$$g_{\text{IHO}}(E_{\text{IHO}}) = \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \sum_{n_3=0}^{\infty} \delta \left(E_{\text{IHO}} - \left(n_1 + n_2 + n_3 + \frac{3}{2} \right) h\nu \right) \quad (3.5.A.6)$$

と書けます。ここで $\delta(x)$ は ディラック Dirac のデルタ関数で、

$$\int_a^b \delta(x)f(x)dx = \begin{cases} f(0) & [a < 0 < b] \\ -f(0) & [b < 0 < a] \\ 0 & [\text{otherwise}] \end{cases} \quad (3.5.A.7)$$

という性質を持ちます。

エネルギー E の確率分布が ボルツマン Boltzmann 分布

$$f(E) = A \exp \left(-\frac{E}{k_{\text{B}}T} \right) \quad (3.5.A.8)$$

に従うとすれば、温度 T での等方的な調和振動子の振動運動の平均のエネルギー $\langle E_{\text{IHO}} \rangle$ は、

$$\langle E_{\text{IHO}} \rangle = \frac{\int_0^{\infty} E g_{\text{IHO}}(E) f(E) dE}{\int_0^{\infty} g_{\text{IHO}}(E) f(E) dE} = \frac{\int_0^{\infty} E g_{\text{IHO}}(E) \exp \left(-\frac{E}{k_{\text{B}}T} \right) dE}{\int_0^{\infty} g_{\text{IHO}}(E) \exp \left(-\frac{E}{k_{\text{B}}T} \right) dE} \quad (3.5.A.9)$$

で与えられるはずですが。この式の分母 denominator $\langle E_{\text{IHO}} \rangle_{\text{D}}$ は、

$$\begin{aligned} \langle E_{\text{IHO}} \rangle_{\text{D}} &\equiv \int_0^{\infty} g_{\text{IHO}}(E) \exp \left(-\frac{E}{k_{\text{B}}T} \right) dE \\ &= \int_0^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \sum_{n_3=0}^{\infty} \delta \left(E - \left(n_1 + n_2 + n_3 + \frac{3}{2} \right) h\nu \right) \exp \left(-\frac{E}{k_{\text{B}}T} \right) dE \\ &= \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \sum_{n_3=0}^{\infty} \int_0^{\infty} \delta \left(E - \left(n_1 + n_2 + n_3 + \frac{3}{2} \right) h\nu \right) \exp \left(-\frac{E}{k_{\text{B}}T} \right) dE \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \sum_{n_3=0}^{\infty} \exp \left(-\frac{1}{k_B T} \left[\left(n_1 + n_2 + n_3 + \frac{3}{2} \right) h\nu \right] \right) \\
&= \exp \left(-\frac{3h\nu}{2k_B T} \right) \sum_{n_1=0}^{\infty} \exp \left(-\frac{n_1 h\nu}{k_B T} \right) \sum_{n_2=0}^{\infty} \exp \left(-\frac{n_2 h\nu}{k_B T} \right) \sum_{n_3=0}^{\infty} \exp \left(-\frac{n_3 h\nu}{k_B T} \right) \quad (3.5.A.10)
\end{aligned}$$

となります。等比数列の和の公式 ([補足 3.4.B](#)) から、

$$\langle E_{\text{IHO}} \rangle_D = \frac{\exp \left(-\frac{3h\nu}{2k_B T} \right)}{\left[1 - \exp \left(-\frac{h\nu}{k_B T} \right) \right]^3} = \frac{e^{-3\epsilon/2}}{(1 - e^{-\epsilon})^3} \quad (3.5.A.11)$$

となります。ここで

$$\epsilon = \frac{h\nu}{k_B T} \quad (3.5.A.12)$$

としました。

式 ([3.5.A.9](#)) の分子 numerator $\langle E_{\text{IHO}} \rangle_N$ は、

$$\begin{aligned}
\langle E_{\text{IHO}} \rangle_N &\equiv \int_0^{\infty} E g_{\text{IHO}}(E) \exp \left(-\frac{E}{k_B T} \right) dE \\
&= \int_0^{\infty} E \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \sum_{n_3=0}^{\infty} \delta \left(E - \left(n_1 + n_2 + n_3 + \frac{3}{2} \right) h\nu \right) \exp \left(-\frac{E}{k_B T} \right) dE \\
&= \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \sum_{n_3=0}^{\infty} \int_0^{\infty} E \delta \left(E - \left(n_1 + n_2 + n_3 + \frac{3}{2} \right) h\nu \right) \exp \left(-\frac{E}{k_B T} \right) dE \\
&= \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \sum_{n_3=0}^{\infty} \left[\left(n_1 + n_2 + n_3 + \frac{3}{2} \right) h\nu \right] \exp \left[-\left(n_1 + n_2 + n_3 + \frac{3}{2} \right) \frac{h\nu}{k_B T} \right] \\
&= \frac{3h\nu}{2} \exp \left(-\frac{3h\nu}{2k_B T} \right) \sum_{n_1=0}^{\infty} \exp \left(-\frac{n_1 h\nu}{k_B T} \right) \sum_{n_2=0}^{\infty} \exp \left(-\frac{n_2 h\nu}{k_B T} \right) \sum_{n_3=0}^{\infty} \exp \left(-\frac{n_3 h\nu}{k_B T} \right) \\
&\quad + \exp \left(-\frac{3h\nu}{2k_B T} \right) \sum_{n_1=0}^{\infty} n_1 h\nu \exp \left(-\frac{n_1 h\nu}{k_B T} \right) \sum_{n_2=0}^{\infty} \exp \left(-\frac{n_2 h\nu}{k_B T} \right) \sum_{n_3=0}^{\infty} \exp \left(-\frac{n_3 h\nu}{k_B T} \right) \\
&\quad + \exp \left(-\frac{3h\nu}{2k_B T} \right) \sum_{n_1=0}^{\infty} \exp \left(-\frac{n_1 h\nu}{k_B T} \right) \sum_{n_2=0}^{\infty} n_2 h\nu \exp \left(-\frac{n_2 h\nu}{k_B T} \right) \sum_{n_3=0}^{\infty} \exp \left(-\frac{n_3 h\nu}{k_B T} \right) \\
&\quad + \exp \left(-\frac{3h\nu}{2k_B T} \right) \sum_{n_1=0}^{\infty} \exp \left(-\frac{n_1 h\nu}{k_B T} \right) \sum_{n_2=0}^{\infty} \exp \left(-\frac{n_2 h\nu}{k_B T} \right) \sum_{n_3=0}^{\infty} n_3 h\nu \exp \left(-\frac{n_3 h\nu}{k_B T} \right) \\
&= \frac{3h\nu}{2} \exp \left(-\frac{3h\nu}{2k_B T} \right) \left[\sum_{n_1=0}^{\infty} \exp \left(-\frac{n_1 h\nu}{k_B T} \right) \right]^3 \\
&\quad + 3 \exp \left(-\frac{3h\nu}{2k_B T} \right) \sum_{n_1=0}^{\infty} n_1 h\nu \exp \left(-\frac{n_1 h\nu}{k_B T} \right) \left[\sum_{n_2=0}^{\infty} \exp \left(-\frac{n_2 h\nu}{k_B T} \right) \right]^2 \quad (3.5.A.13)
\end{aligned}$$

また、式 (3.5.A.12) と式 (3.4.B.1), 式 (3.4.B.2) の関係を使って、

$$\begin{aligned} \frac{\langle E_{\text{IHO}} \rangle_N}{k_B T} &= \frac{3\epsilon}{2} e^{-3\epsilon/2} \left(\sum_{n_1=0}^{\infty} e^{-n_1\epsilon} \right)^3 + 3e^{-3\epsilon/2} \sum_{n_1=0}^{\infty} n_1 \epsilon e^{-n_1\epsilon} \left(\sum_{n_2=0}^{\infty} e^{-n_2\epsilon} \right)^2 \\ &= \frac{3\epsilon e^{-3\epsilon/2}}{2(1-e^{-\epsilon})^3} + \frac{3e^{-3\epsilon/2}}{(1-e^{-\epsilon})^2} \times \frac{\epsilon e^{-\epsilon}}{(1-e^{-\epsilon})^2} \\ &= \frac{3\epsilon e^{-3\epsilon/2}}{(1-e^{-\epsilon})^3} \left(\frac{1}{2} + \frac{e^{-\epsilon}}{1-e^{-\epsilon}} \right) = \frac{3\epsilon e^{-3\epsilon/2}}{(1-e^{-\epsilon})^3} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\epsilon}-1} \right) \end{aligned} \quad (3.5.A.14)$$

となります。式 (3.4.A.11) と式 (3.5.A.14) から、

$$\langle E_{\text{IHO}} \rangle = 3k_B T \epsilon \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\epsilon}-1} \right) = 3h\nu \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{h\nu/k_B T}-1} \right) \quad (3.5.A.15)$$

となり、これで「等方的な調和振動子一つあたりの平均エネルギー」 $\langle E_{\text{IHO}} \rangle$ が求まったこととなります。

これを温度 T で微分すれば、振動子一つあたりの熱容量、さらにアボガドロ定数

$N_A = 6.022\,140\,76 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ をかければ定積モル比熱 C_V が求まるはずです。

$$\begin{aligned} C_V &= N_A \frac{d\langle E_{\text{IHO}} \rangle}{dT} = 3N_A h\nu \frac{d}{dT} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{h\nu/k_B T}-1} \right) \\ &= 3N_A h\nu \frac{-\left(-\frac{h\nu}{k_B T^2} e^{h\nu/k_B T} \right)}{(e^{h\nu/k_B T}-1)^2} \\ &= \frac{3N_A (h\nu)^2}{k_B T^2} \times \frac{e^{h\nu/k_B T}}{(e^{h\nu/k_B T}-1)^2} = 3N_A k_B \left(\frac{h\nu}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{h\nu/k_B T}}{(e^{h\nu/k_B T}-1)^2} \end{aligned} \quad (3.5.A.16)$$

となり、これで任意の温度 T での等方的な調和振動子の定積モル比熱を計算できることとなります。

そして、

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3!} + \frac{x^4}{4!} + \dots \quad (3.5.A.17)$$

の関係から、高温の極限 ($T \rightarrow \infty$) では、

$$\begin{aligned} \lim_{T \rightarrow \infty} C_V &= 3N_A k_B \lim_{T \rightarrow \infty} \left(\frac{h\nu}{k_B T} \right)^2 \frac{1 + \frac{h\nu}{k_B T} + \frac{1}{2} \left(\frac{h\nu}{k_B T} \right)^2 + \dots}{\left[1 + \frac{h\nu}{k_B T} + \frac{1}{2} \left(\frac{h\nu}{k_B T} \right)^2 + \dots - 1 \right]^2} \\ &= 3N_A k_B = 3R \end{aligned} \quad (3.5.A.18)$$

($R = N_A k_B$ は気体定数) となるので、^{デュロン フティ} **Dulong-Petit の法則** に従います。

[表 3.5.1](#) では、アルミニウムの比熱 $24.34 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ は気体定数の 3 倍 $3R = 24.943 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ に近い値ですが、ケイ素の比熱 $19.99 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ はかなり小さい値になっていました。このアルミニウムとケイ素の違いが説明できるのかを考えてみます。

もし本当に固体の中での原子の運動 (振動運動) を「^{アインシュタイン} Einstein の振動モデル」に基づく「三次元の等方的な調和振動子」の集まりとみなすことができるのであれば、原子の位置が「平均的な位置」からずれた時に、

それを「平均的な位置」に復帰させようとする力は、主に隣り合う原子との相互作用によるものと想像できます。そして、その力の強さと原子の「平均位置」からのずれが**フックの法則 Hooke's law** に従うのであれば、固体の力学的な性質と関係づけられます。

アルミニウム Al は原子量 $M = 26.981539 \text{ g mol}^{-1}$ 、室温で単体は立方最密充填構造（面心立方構造）をとり、力学的な性質として、密度は $d = 2.70 \text{ g cm}^{-3}$ 、**体積弾性率 bulk modulus** は $K = 76 \text{ GPa}$ と知られています [理科年表, p. 397 (2018)]。

また、ケイ素 Si は原子量 $M = 28.0855 \text{ g mol}^{-1}$ 、室温で単体はダイヤモンド型構造（面心立方構造）をとり、密度は $d = 2.3290 \text{ g cm}^{-3}$ 、**体積弾性率 bulk modulus** は $K = 100 \text{ GPa}$ と知られています [理科年表, p. 397 (2018)]。

一つの原子の質量は $m = \frac{M}{N_A}$ 、一つの原子の占める空間の体積は $v = \frac{M}{N_A d}$ で表されます。一つの原子の占める微小な空間も大きな塊かたまりと同じ一定の体積弾性率を持つなら、

$$K = -\frac{dP}{d \ln v} = -\frac{v dP}{dv} \quad (3.5.A.19)$$

と表されます。調和振動の力の定数（ばね定数） k が、この微小空間の寸法変化と圧力との関係で決まると考えます。

実際の構造（立方最密充填・ダイヤモンド型構造）とは違いますが、単純化して単純立方格子 プリミティブ キュービック ラティス primitive cubic lattice の格子点に原子が位置し、 x, y, z 方向に隣り合う原子と一本のばねで繋がる仮想的な原子配置を考えると、ばねの本数は原子一つあたり 3 本で、ばねの長さは $l = v^{1/3}$ です。等方的な圧力 dP でばねの一本あたりにかかる力は $l^2 dP$ で表され、ばねの長さが dl 変化したとすれば、体積の変化は $dv = (l + dl)^3 - l^3 \approx 3l^2 dl$ と表されます。この「原子の間を繋ぐばね」のばね定数 k' は体積弾性率 K との間に

$$\begin{aligned} l^2 dP &= -k' dl \\ \Rightarrow k' &= -\frac{l^2 dP}{dl} = -\frac{l^2 dP}{dv/3l^2} = -\frac{3l^4 dP}{dv} = -\frac{3v^{4/3} dP}{dv} = 3Kv^{1/3} \end{aligned} \quad (3.5.A.20)$$

の関係があるはずで、原子の変位 $\mathbf{dr} = \begin{pmatrix} dx \\ dy \\ dz \end{pmatrix}$ に対して $\pm x, \pm y, \pm z$ 方向のばねが伸縮し、復元力としては、

$$\mathbf{f} = -2k' \begin{pmatrix} dx \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} - 2k' \begin{pmatrix} 0 \\ dy \\ 0 \end{pmatrix} - 2k' \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ dz \end{pmatrix} = -2k' \mathbf{dr}$$

が働くでしょう。振動子モデルで「原子を平均位置に復帰させる力を加える『仮想的なばね』」のばね定数は、 $k = 2k'$ と考えられます。式 (3.5.A.2) の関係から、

$$h\nu = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{6K(M/N_A d)^{1/3}}{M/N_A}} = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{6KN_A^{2/3}}{M^{2/3}d^{1/3}}} \quad (3.5.A.21)$$

として、式 (3.5.A.16) を使ってアルミニウム Al とケイ素 Si のモル比熱の温度変化を計算した結果を [図 3.5.A.1](#) に示します。ケイ素 Si については、密度と体積弾性率から見積もられた $0^\circ\text{C} = 273.15 \text{ K}$ でのモル比熱の計算値は $19.96 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ となり、実測値 $19.99 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ とかなり良く一致します。ところが、

アルミニウム Al については $0^{\circ}\text{C} = 273.15\text{ K}$ でのモル比熱の計算値は $21.12\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ となり、実測値 $24.34\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ からのずれはむしろ目立つ結果になりました。金属は伝導電子を持ち、格子振動だけでなく、伝導電子の運動によって熱を蓄えることができると言われます。このことを電子熱容量・電子比熱などと呼び、格子振動による熱容量（格子熱容量・格子比熱）とは区別されます。アルミニウム Al の室温での熱容量の大部分は格子振動の寄与によると考えられますが、一部は電子熱容量・電子比熱によるものと解釈できます。

固体のモル比熱の $3R$ （デュロン・プティの法則）からのずれの主な要因は、固くて密度が低い物質であるほど量子化された格子振動準位のエネルギー間隔が広くなり、特に低温ではずれが大きくなるということで、概ね説明できることとなります。

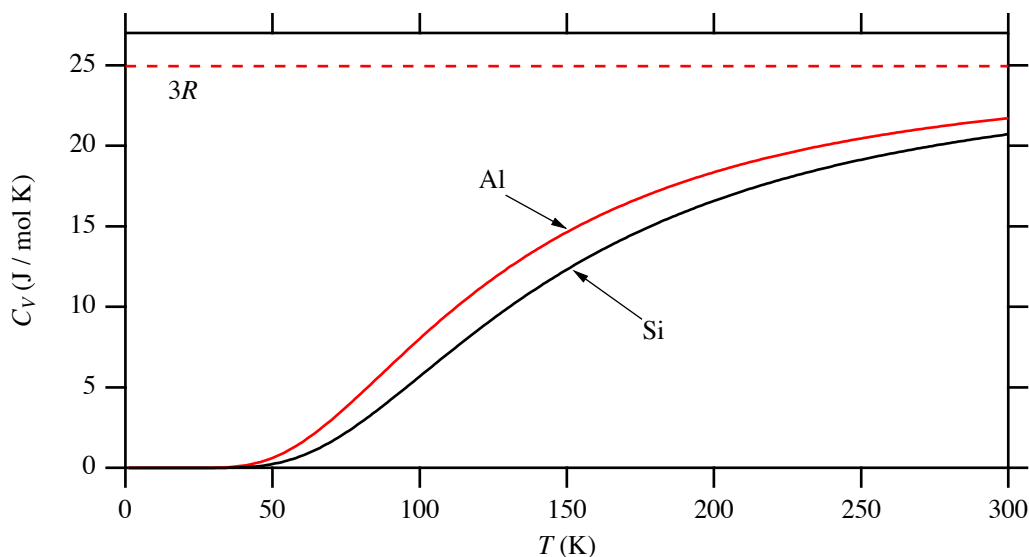


図3.5.A.1 等方的な三次元調和振動子・単純立方格子・Einsteinの振動モデルを仮定して、体積弾性率から計算した Al と Si の定積モル比熱。

参考文献 3-5

国立天文台編「理科年表」丸善出版 (2018).