ブラウン運動とアインシュタイン関係式

香取研究室　　川上　昂太

奇跡の年、1905年アインシュタインによって3つの論文が提出された。誰もが1度は耳にしたことがある「特殊相対性理論」、後にノーベル賞を受賞することになる「光電効果」、そして「ブラウン運動」についての論文である。**ブラウン運動は**植物学者のブラウンによって1827年に発見された。水に浮かべた微粒子(ブラウンは花粉や花粉の化石を使用)が不規則な運動をする現象である。アインシュタインはこの論文「熱の分子運動論から要求される静止液体中に浮遊する粒子の運動について」にて、アボガドロ数を測定可能な物理量から求められることを導いた。当時分子の存在について論争になっていた。気体定数については共通の認識が認められていたが、アボガドロ数についてははっきりしていなかった。アインシュタインはアボガドロ数を示すことで分子の存在を確実にさせる礎を築いた。

アボガドロ数、物質量は高校化学の最初の鬼門と言われる。この膨大な数をどのように導いたのかみていこう。

※アボガドロ数はロシュミットによって1865年に単位体積当たりの理想気体に含まれる分子数(ロシュミット数)として初めて導かれている。
※現在ではX線干渉計を用いて単結晶の格子定数を精密測定することにより見積もられている。

～セットアップ～

微粒子が水に浮いている、このとき鉛直方向(上下の方向)の運動に着目する。ブラウン運動は$10^{-6}m$程度の微粒子が水に浮いているときに観測される。ここで、この微粒子がもっと大きかった場合ともっと小さかった場合の2つの力学的振る舞いを考察する。

微粒子をミクロにみる

微粒子がもっと大きいものと考える。肉眼で見える程度、1mm程度の球だと考える。小さな小さな人が微粒子を観察していると考えても良いだろう。まずは1つの微粒子を浮かべてみる。微粒子は重力の効果で一定速度で沈んでいくとする。微粒子は沈んでいく速度に応じて抵抗力を受ける。また浮力も働く、運動方程式から力のつり合いは、

$$-mg+\overline{m}g-\gamma v_s=0$$

ただしγはηを水の粘性係数、aを球の半径として流体力学から与えられる抵抗係数$\gamma=6\pi\eta a$であり、ここでは微粒子に適用できると仮説する。また$\overline{m}$は微粒子によって押しのけられる水の質量である。これより、

$$v_s=\frac{m-\overline{m}}{\gamma}g \qquad \text{（ストークスの式）}$$

が得られた。ただしここでは$10^{-6}m$の微粒子に対してこのストークスの式が適用できると仮説して先に進む。重力の効果で個々の微粒子は平均的にv_sで沈むと考えて、単位時間あたりにz軸に平行な面を通過する微粒子を$J(z,t)$、微粒子の粒子数密度を$\rho(z,t)$、拡散係数をDとすると

$$\mathrm{J}(z,t)=\rho(z,t)v_s-D\frac{\partial\rho(z,t)}{\partial z}$$

十分に時間がたてばρは時間に依存しないと期待すれば定数である。また底では微粒子は通過しないから

$$\rho_s v_s-D\frac{\partial\rho_s}{\partial z}=0$$

これを解いて

$$\rho_s(z)=\rho_s(0)e^{-\frac{(m-\overline{m})g}{\gamma D}z}$$

これより減衰長は

$$d=\frac{\gamma D}{(m-\overline{m})g}$$

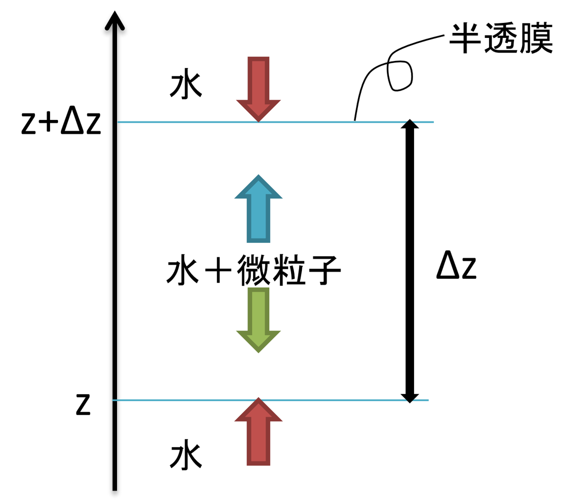
である。

微粒子をマクロにみる

微粒子一つ一つが肉眼では見えず、微粒子の集まりが液体の様に見てとれる場合を考える。この液体に見える微粒子の集まりを液体Fとする。この液体Fと水との混合物を考えて、水に比べて液体Fが希薄な場合熱力学からの帰結から浸透圧を考えることができるとする(仮説)

$$P=n_F RT$$

n_Fはモル数密度である。



右の図のような状況を考える。このとき微粒子を含む領域に作用する力を考えればつり合いの式は、

$$\{-n_F(z+\Delta z)+n_F(z)\}RTL^2$$
$$-(m_*-\overline{m}_*)n_F(z)\Delta zL^2g=0$$

ただしm_*は液体Fの1モルあたりの質量である。この両辺をΔzで割って、$\Delta z\to 0$の極限を考えれば

$$-(m_*-\overline{m}_*)gn_F(z)-\frac{dn_F(z)}{dz}RT=0$$

これを解くと

$$n_F(z)=n_F(0)e^{-\frac{(m_*-\overline{m}_*)}{RT}g}$$

これより減衰長は

$$d=\frac{RT}{(m_*-\overline{m}_*)g}$$

と求まる。ここで、アボガドロの仮説を逆に用い1モルの微粒子は微粒子N_A個に相当するとしてこの式を書き換えると

$$d=\frac{RT}{N_A(m-\overline{m})g}$$

である。

【補足】拡散現象・減衰長

上の議論の途中には飛びがある。拡散現象に関する式の導出である。微粒子は他の微粒子の振る舞いに関わらず確率的に1次元上を行ったり来たりするとする。ここでは簡単のために重力などの外力は働かないとする。1次元上をいくつかの領域に区切ると、それぞれの領域の微粒子の総数は隣の領域の粒子数に比例するはずである。そこで境界での変化を考えれば

$$J(x,t)=-D\frac{\partial\rho(x,t)}{\partial x}$$

次に時間変化を考える。隣の領域からやってくる粒子と出ていく粒子があることに注意すると、粒子数密度の時間変化は

$$\frac{\partial\rho(x,t)}{\partial t}=-\frac{\partial J(x,t)}{\partial x}$$

と書ける。この2式から得られるのが拡散方程式である。

$$\frac{\partial\rho(x,t)}{\partial t}=D\frac{\partial^2\rho(x,t)}{\partial x^2}$$

Dは拡散係数である。この解は

$$\rho(x,t)=\frac{N_0}{\sqrt{4\pi Dt}}e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$$

であることが知られている。始め原点に集中していたN_0個の粒子が広まっていく様をあらわす。これは正規分布の表式と同じで時間tに関して$\sqrt{t}$程度しか広がらないことが見てとれる。ただしブラウン粒子に対して拡散方程式が適用できるかはここでは仮説である。

減衰長とは指数関数的に増減する現象を特徴づける量である。ここでは減少なのでこれだけの量進むときその数値はe^{-1}倍される。dはここでは距離の逆数の次元をもつ量であるが、時間に関してパラメタライズされていれば半減期と呼ばれる量である。

左は粒子数密度の減衰長、右はモル数密度の減衰長である。今までの仮説をすべて認めると、この2つは同じものであるわけだから。そこから得られるのが

$$D=\frac{1}{\gamma}\frac{RT}{N_A}$$

これがアインシュタイン関係式である。わかりやすいように書き換えると、

$$N_A=\frac{1}{6\pi\eta a}\frac{RT}{D}$$

このようになる。水の粘性係数ηと温度T,気体定数Rはマクロな測定で得ることができる。微粒子の大きさaと拡散係数Dは顕微鏡を使って測定できる。よって理論的に導かれたこの式によってアボガドロ数が計算できることになる。

1908年からジャン・ペランによるブラウン運動に関する精密な実験によってブラウン運動する微粒子に対して流体力学の抵抗則γが成り立つ事、気体と同様にエネルギー等分配則が成り立つ事(これにより浸透圧の適用とモル数から粒子数の読み替えが可能となる)、ブラウン粒子が拡散方程式に従う事が調べられたうえで、ブラウン粒子に関する上記の測定値を得てアインシュタイン関係式から6.5×10^{23}という実験結果が得られた。その結果、分子の存在が示されることになり、ペランは1926年ノーベル物理学賞を受賞することになる。

今回はアインシュタイン関係式によって分子の存在について示したことを強調してきたが、ブラウン運動に関するアインシュタインの業績には平衡統計力学、さらには非平衡統計力学の道を切り開いた側面もある。ただ、それについて論ずるにはここでは余白が足りない。もしそれらに興味があるのでしたら、ぜひこの香取研究室へ！

参考文献:「アインシュタインレクチャーズ＠駒場」 佐々真一著，Lectur3「ミクロとマクロをつなぐ」(東京大学出版，2007)