

2017/5/1

# 熱・統計力学 量子力学

富田博之

2009年9月初版，2011年9月2版，2012年3月3版

<http://www7b.biglobe.ne.jp/~fortran/>

これは同志社大学生命医科学部医情報学科の「物理学 II」の講義用にまとめたものです。講義計画を提出するときに指示された、学部新設の際の学科の教育目標に基づくシラバスにほぼ忠実に従ったため、扱った範囲がかなり広いものになっています。半年の講義でこの内容の全てをこなすことは難しいと思いますが、勉学意欲のある人の自習用に多少は詳細な説明を加えて、理工系で統計力学や量子力学を直接必要としない分野の人には、できるだけ他の参考書を見なくてもすむようにしました。

特に\*印をつけた節や項目、フォントの小さな部分は発展課題であり、読み流してもいいように構成してあります。重要ですが多少こみいった部分はすべて付録にまとめましたから、そのうち一つくらいは挑戦してほしいものです。この講義ノート、および参考にした元の講義ノート『熱力学』『統計物理学』は、以下のサイトに PDF ファイルで置いてあります。

<http://www7b.biglobe.ne.jp/~fortran/>

(参考) 学部新設時のシラバス

医情報学を学ぶ上で基礎となる物性論を主に講じる。物理化学的に、トップダウン的な基礎熱力学を復習した後、ボトムアップの素地としての量子論を学ぶ。前期量子論の確認としてのプランクの法則を解説した後、量子力学の初歩を解説する。Schrödinger 方程式も紹介するが、過度な解法テクニックは割愛し、むしろ固有値の概念や、状態密度などの概念について説明する。応用問題としての半導体物性、Fermi 統計の紹介などの後に、物理化学へのつなぎとして、分子軌道法の概念のみ解説する。

回 内 容

- 1 基礎熱力学の復習
- 2 熱力学関数の定義と Maxwell 関係式
- 3 熱力学関数の物理的意味
- 4 Boltzmann の法則
- 5 分子運動論と統計力学
- 6 プランクの放射則
- 7 アインシュタイン仮説
- 8 中間テスト
- 9 Schrödinger 方程式
- 10 量子状態とパウリの排他原理
- 11 量子統計：Fermi-Dirac
- 12 量子統計：Bose-Einstein
- 13 半導体の統計力学
- 14 分子軌道法の概念

(担当者変更部分) 半導体・分子軌道法に代えて、医療機器として使用されている MRI (磁気共鳴画像装置) の原理である NMR (核磁気共鳴) の章を加えた。半導体・分子軌道法は時間に余裕があれば補講する。

# 目次

<b>1</b>	<b>熱力学の基礎</b>	<b>1</b>
1.1	巨視的な物理系	1
1.2	温度と熱	1
1.3	分子と分子運動	2
1.4	理想気体	4
1.5	熱平衡と状態方程式	5
1.6	微分, 偏微分	6
1.7	熱力学第一法則	9
1.8	熱容量と比熱	13
1.9	その他の内部エネルギーの移動形態*	16
<b>2</b>	<b>熱力学第二法則とエントロピー</b>	<b>17</b>
2.1	エントロピー	17
2.2	サイクル	18
2.3	カルノーサイクル	18
2.4	エントロピー増大則	22
2.5	熱力学第二法則	23
2.6	非可逆変化	26
<b>3</b>	<b>熱力学関数とその応用</b>	<b>28</b>
3.1	熱力学関数	28
3.2	エントロピー	30
3.3	熱力学関数の物理的な意味	32
3.4	マクスウェル関係式	33
3.5	粒子数(モル数)変数	36
3.6	熱現象の変化の方向と熱平衡の条件	38
3.7	理想気体の性質(まとめ)	41
<b>4</b>	<b>気体分子運動論</b>	<b>43</b>
4.1	ブラウン運動と分子論	43
4.2	速度分布	44
4.3	気体分子運動論	45
4.4	平均自由行路(mean free path)	47

4.5	マクスウェル速度分布	48
4.6	マクスウェル-ボルツマン分布	49
<b>5</b>	<b>統計力学の基礎</b>	<b>51</b>
5.1	統計力学のアイデア	51
5.2	大きな数の性質	52
5.3	ミクロカノニカル分布	54
5.4	カノニカル分布	58
5.5	大きいカノニカル分布	62
5.6	$T$ - $P$ 分布 *	64
5.7	混合エントロピー *	64
<b>6</b>	<b>エネルギー等分配則と熱放射の理論</b>	<b>66</b>
6.1	多原子分子	66
6.2	調和振動子と固体の比熱	68
6.3	熱放射	69
6.4	プランクの熱放射理論	73
<b>7</b>	<b>光量子仮説から量子論へ</b>	<b>76</b>
7.1	光量子仮説	76
7.2	ド・ブロイ波	78
7.3	ボーアの原子模型と量子条件	78
7.4	一般化した座標と運動量, ハミルトニアン	82
<b>8</b>	<b>複素数と波動方程式</b>	<b>84</b>
8.1	複素数	84
8.2	波と波動方程式	86
8.3	3次元波動方程式	87
8.4	正弦波	88
8.5	波の重ね合わせ	90
8.6	フーリエ級数	92
<b>9</b>	<b>シュレーディンガ方程式</b>	<b>94</b>
9.1	シュレーディンガ方程式	94
9.2	ポテンシャル中の粒子	96
9.3	3次元空間でのシュレーディンガ方程式	99
9.4	波動関数の確率解釈 *	100
<b>10</b>	<b>量子力学</b>	<b>105</b>
10.1	演算子と期待値	105
10.2	固有値と固有関数	107
10.3	固有状態と観測	110
10.4	ベクトルと行列による表記法	110
10.5	シュレーディンガ表示とハイゼンベルグ表示	112

10.6	角運動量	113
10.7	角運動量演算子	114
10.8	スピン	116
10.9	パウリの排他原理	118
<b>11</b>	<b>磁気共鳴法の原理</b>	<b>120</b>
11.1	核磁気モーメント	120
11.2	核磁気共鳴	122
11.3	スピンエコー法	124
11.4	磁気緩和	125
11.5	MRI の原理	126
<b>12</b>	<b>量子統計</b>	<b>128</b>
12.1	量子力学における状態の数え方	128
12.2	ボーズ分布とフェルミ分布	130
12.3	量子理想気体 *	132
12.4	ボーズ-アインシュタイン凝縮 *	133
12.5	強く縮退したフェルミ気体 *	136
<b>A</b>	<b>(2章付録) 熱伝導とエントロピー生成</b>	<b>140</b>
<b>B</b>	<b>(3章付録) 質量作用の法則</b>	<b>143</b>
B.1	気体の化学反応	143
B.2	ルシャトリエ-ブラウンの法則	145
<b>C</b>	<b>(4章付録) Maxwell 分布の導出</b>	<b>147</b>
C.1	最もありふれた状態	147
C.2	衝突と反衝突の釣り合いの状態	150
<b>D</b>	<b>(6章付録) 固体の比熱</b>	<b>151</b>
<b>E</b>	<b>(9章付録) ド・ブロイ波の分散関係</b>	<b>153</b>
<b>F</b>	<b>(9章付録) 井戸型ポテンシャル</b>	<b>155</b>
<b>G</b>	<b>(9章付録) Bell の不等式</b>	<b>158</b>
G.1	スピン状態	158
G.2	EPR パラドックスと Bell の不等式	159
<b>H</b>	<b>(10章付録) 角運動量固有値の導出</b>	<b>165</b>
<b>I</b>	<b>(11章付録) 高速コマの歳差運動</b>	<b>168</b>
<b>J</b>	<b>(12章付録) ツェータ関数</b>	<b>170</b>
	索引	174
(追加付録) 1	Gibbs補正因子の古典的導出	182
2	新国際単位系(本文では未修整)	184

# 1

## 熱力学の基礎

熱力学の基礎を復習するとともに、熱とは何かを考察する。熱は小学生のころから何度も出てきて漠然とはわかっているだろうが、日常の会話でならともかく、正確な理解はけっこうむずかしい。この章では少々わずらわしい説明を行うが、熱力学の相手は熱と熱現象であるから、まず相手のことをよく知っておこう。

### 1.1 巨視的な物理系

熱力学の対象となるのは「巨視的な物理系」である。このノートでは「巨視的」「巨視系」という言い方をするが、これは原子・分子のレベル（微視的）ではなく、おびただしい数の原子・分子の集まりである小さな金属片、試験管の中の水、風船に封入された空気のような、身の周りの目に見える程度の物質系のことをさす。

しかしながら、ある湖全体の水であるとか地球をとりまく大気全体であるとかとなると大きすぎて、この章と次の章で学ぶ熱力学だけでは扱いきれない。熱力学の適用は、温度や圧力や密度といった物理量が定義できて、かつそれらが一様とみなせるような系に限られる。

2つや3つの分子をつまみあげて、温度や圧力や密度を問うことに意味がないことは明らかであろう。逆に湖水や大気となると、温度や圧力は場所によってちがうのが普通であり、この差によって物質（水や空気）とエネルギーの流動が、古より絶え間なく不規則に繰り返されている。大きさが問題なのではない。目に見えない小さな細胞を1つとっても、非常に複雑で多様な構成要素からできており、増殖や進化などの生命現象は熱力学ではとてもではないが扱いきれない。

### 1.2 温度と熱

巨視的な物体に手を触れたとき、熱い、冷たいという感覚が生じる。物質のこの性質を表わす量が温度である。実際に触ったときにどの程度熱い

と感じるかは物質（および人）によって異なる。そこで客観的に温度を表すために、熱現象を利用して作られた温度計を用いる。普通は、水銀や着色したアルコールなどの液体の熱膨張による体積変化をガラスの毛細管の中の液柱の長さの変化で強調した温度計が使われている。1 atm（気圧，1013 hPa）の気圧のもとでの純粋な水の氷点（水と氷が共存する温度）を 0 度，沸点（水と水蒸気が共存する温度）を 100 度，この 2 点を基準点としてその間を 100 等分して毛細管の中の液柱の長さで表した尺度がセ氏温度であり，これを記号「 $^{\circ}\text{C}$ 」で表す。

絶対温度 どのような物質であっても， $-273.15^{\circ}\text{C}$  以下にすることはできない。この温度を絶対零度という。これを基準点 0 としてセ氏温度と同じ目盛り間隔を用いて表した温度を絶対温度といい，単位として K（ケルビン）を用いる。したがって， $x$  は<sup>1</sup>

$$\text{絶対温度 } T = x + 273.15 \text{ [K]} \quad (1.1)$$

である。今後，何も断らないで温度という場合は絶対温度のことである。また，「常温」というと 300 K 程度の温度をさす。

熱 温度の異なる 2 つの物体を接触させると，なにものかが移る。このなにものかが手に移ってくると熱いと感じ，手から吸収されると冷たいと感じる。この温度差のもとで移るなにものかが熱である。19 世紀以前には，このなにものかは物質元素の一つと考えられ，熱素と呼ばれたこともあったが，その正体を見きわめることはできなかった。現在では熱素という「もの」ではなくエネルギーが移動すると理解している。したがって，温度の異なる 2 つの物体を接触させたとき，あるいは 1 つの物体であっても内部で温度勾配があるとき，正確には「熱の形でエネルギーが移る」のである。このことを，熱素の存在が否定された現在でも「熱が移る」，あるいは熱伝導と言い慣わしている。それではこの温度差のもとで移るエネルギーはいったいどういうエネルギーであろうか？

### 1.3 分子と分子運動

分子説の確立 中世以降にさかんに行われた化学反応に関する研究の結果，18 世紀から 19 世紀にかけて物質の構成単位として原子・分子の存在が予感されるようになった。

化学反応においては，その反応に関与する物質の質量の比は一定である（定比例の法則）。気体反応においてはさらに簡単な法則が見出された。たとえば水素と酸素が反応して水となるとき，共通の温度と圧力のもとで両者の体積比を 2 : 1 にすれば，過不足なく反応してすべて水蒸気とな

<sup>1</sup> 実際は，水の 3 重点（→p.38）の温度を正確に 273.16 K と取り決めている。

る。他の反応においてもこの比が簡単な整数の比になることから、気体は1個、2個、... と数えることのできる単位要素である分子から構成されていると考え、例えば上の反応では、水素分子2個と酸素分子1個が反応して水の分子2個ができるとすれば簡単に説明できる。さらに気体の種類に応じて、対応する分子の質量は決まっているとすれば、定比例の法則についても理解ができる。

モル この場合、気体の温度と圧力が同じであれば、同じ体積の気体の中には同じ数だけ分子が含まれていると考えていることになる。このことは、化学反応とは別に気体の熱的法則の研究から確信されるようになった。すなわち、分子説では質量とは独立な概念として「分子の数」が重要な役割を果たす。これを物質量というが、分子数で表すとあまりにも大きくて不便なので、熱力学や化学では普通、モル (mol) という、無次元の単位を用いる。現在では、純粋な  $^{12}\text{C}$  (炭素 12) の 12 g の中に含まれる  $^{12}\text{C}$  の物質量を 1 mol と定義しており、1 mol の純粋物質はアボガドロ数

$$N_A \simeq 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad (1.2)$$

の粒子を含む。1 mol の気体は標準状態 (0 °C, 1 atm) で約 22.4 L、標準圧力を 1 bar (= 100 kPa) とするときには約 22.7 L の体積を占める。

分子運動と熱 理想気体に関するボイル-シャルルの法則と気体分子運動論 (4章) によれば、通常の大気中で酸素や窒素の分子は、分子の大きさ ( $\sim 10^{-10}$  m) のだいたい 10 倍程度の平均距離でつまっており、各分子は毎秒 500 m 程度の速さで激しく飛び交っている。全ての分子が同じ方向に運動すれば、風速 500 m の超暴風である。幸い分子は平均距離の 10 倍程度の距離を進むごとに他の分子と衝突をくり返すことにより、分子の速度は最初に方向の偏りがあっても、ある程度時間がたてばあらゆる方向に等方的に分布するようになる。このため気体は全体としては静止している。

しかしながら気体は静止していても (あるいはゆっくりと流れていても)、各分子はこのようにその内部で非常に激しい運動をしており、この運動エネルギーをあわせれば毎秒 500 m の風と同等のエネルギー、仕事をする能力をもっていることになる。気体に限らず液体・固体中でも分子は激しい内部運動を行っており、この運動のことを熱運動、そのエネルギーを熱エネルギーという。

熱エネルギーはあとで内部エネルギーと呼ぶことになる。温度差のもとで移る「もの」は、この熱エネルギーである。分子と分子の衝突により分子レベルで行われるエネルギーの伝達が熱である。したがって物質の内部に含まれているのは内部エネルギーであって、熱ではない。あとで仕事とあわせて理解する方がわかりやすいので、これ以上はくり返さない。

## 1.4 理想気体

熱力学を理解する際に、理想的なモデル系として用いられるのが理想気体である。理想気体は実在する気体の希薄な極限として近似的に実現され、決して架空のものではない。気体全体の体積に比べて分子そのものが占めている体積<sup>2</sup>を無視でき、かつ分子間に働く引力（ファン・デル・ワールスの力）を無視できるくらいに分子間の平均距離が離れておればよい。この場合、静止した気体に含まれるエネルギー（内部エネルギー）は、各分子のもっている運動エネルギーの総和である。以下では、特に断らない限り理想気体分子は単原子分子で、分子の回転の運動エネルギーを考えなくてもよいものとする。

**ボイル-シャルルの法則** 気体の内部では隣りあう部分がたがいに押し合っている。これが圧力であり、連続体の応力の一種である。分子論的には、気体の圧力は分子間の力学的な力ではなく、ほっておけば広がろうとする分子の集団としての性質に起因する。これを閉じこめると容器の壁がこの力を受ける。この力は壁の面に垂直で、壁の面積に比例する。そこで壁の単位面積あたりに働く力で圧力を観測できる。1 m<sup>2</sup> あたりに働く力が 1 N（ニュートン）のとき、圧力の大きさを 1 Pa（パスカル）という。

どのような気体も、じゅうぶん希薄な状態、すなわち理想気体の状態では、容器に閉じこめて温度を一定に保ったとき、圧力  $P$  と体積  $V$  の間には反比例の関係が成り立つことが実験で確かめられた（ボイルの法則）：

$$PV = \text{一定（温度で決まる定数）} \quad (1.3)$$

また、気体の圧力を一定に保つとき、気体の体積が温度の上昇とともに増加することから、体積に比例するように絶対温度が導入された（シャルルの法則）：

$$\frac{V}{T} = \text{一定（圧力で決まる定数）} \quad (1.4)$$

このとき、(1.3) の右辺の定数は絶対温度  $T$  に比例することになり、両法則をあわせると、ボイル-シャルルの法則

$$\frac{PV}{T} = \text{一定} \quad (1.5)$$

が成り立つ。さらにこの右辺の定数は気体の種類によらず物質量（分子の数）だけできまることが、化学反応に関する定比例の法則とあわせて確認された。物質量を 1 mol にとったときの定数を  $R$  と書き、気体定数と呼ぶ。その値は

$$\text{気体定数 } R = 8.31 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \quad (1.6)$$

<sup>2</sup> 液体や固体では隣り合う分子が接触しあう程度につまっている。液体状態の水 18 g (18 cm<sup>3</sup>) が気体になると、およそ 22.4 L を占めることから、通常の気体では分子体積は気体の体積の 1000 分の 1 くらいである。したがって、分子間の平均距離は分子の大きさの 10 倍程度となり、意外に詰まっているといえる。

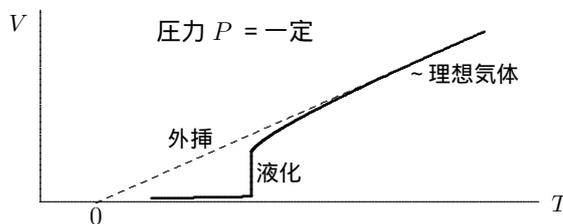
である。このとき、 $n$  mol の理想気体に対するボイル-シャルルの法則は

$$PV = nRT \quad (1.7)$$

と書くことができる。

問1 気体定数に、なぜエネルギーの単位である J (ジュール) が現れたのだろうか? 「圧力 × 体積」がエネルギーの量 (エネルギーの次元) となることを確かめよ。

理想気体温度計 容器をシリンダとし、自由に動くピストンで圧力を一定に保つようにしておけば、ボイル-シャルルの法則により絶対温度は体積 (すなわちシリンダの長さ) に比例する量として定義された (理想気体絶対温度)。このとき、絶対零度はあたかも体積がなくなってしまう温度である。体積は負の量にはならないから、絶対零度より低い温度は実現されないという事実を納得できよう。実際の気体では、温度を下げていくと分子間の引力により凝縮して液体となり、ある温度で不連続に体積が減少する。しかしながらさらに温度を下げたって固体になっても、分子が大きさをもっているため体積が 0 になることはない。今日では、絶対零度は分子運動 (熱運動) が凍結してしまう温度であると理解されている。



## 1.5 熱平衡と状態方程式

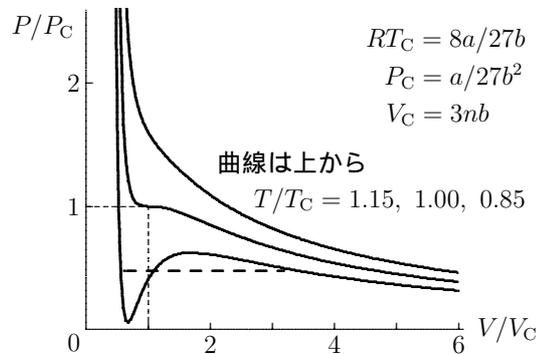
熱平衡状態 水に熱い湯を混ぜてしばらく放置すると、一様な温度の状態になる。あるいは湯を入れたカップを室内に放置すると、温度が下がって部屋の気温と同じになれば、それ以上の変化は起きなくなる。このように巨視的な系を放置してじゅうぶん時間がたって変化がなくなった状態を熱平衡状態という。変化がなくなったと言っても、分子レベルで見れば激しい分子運動がくり返されており、とても変化がないと言える状態ではない。また、2つのカップに同じだけの水を入れてしばらく放置した場合、2つのカップの中の個々の分子の配置や速度まで見れば、決して同じであるわけではないにもかかわらず、普通、水という集合体に関心をもつ限りでは、2つのカップの中の水は全く同じ状態にあるとみなしている。このようにマクロな見方をしたときの法則を扱うのが熱力学である。

状態方程式 純粋な物質系では、温度  $T$  と圧力  $P$  の2つの量が決めれば状態は決まってしまう。このような状態を決める量（特性づける量）のことを状態量という。もう一つの状態量である体積  $V$  は、温度  $T$  と圧力  $P$  の2変数の関数、 $V(T, P)$  となる。この3つの量の間関数関係を表す式のことを状態方程式という。

最も簡単な例が理想気体のボイル-シャルルの法則 (1.7) である。実際の気体では、理想気体とはみなせない状態まで少し広げた範囲でも近似的に成り立つ、ファン・デル・ワールスの状態方程式と呼ばれる次の式がよく用いられる：

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - bn) = nRT \quad (1.8)$$

定数  $a, b$  は気体の種類によって、実測に最もよく合うように決められる。実際の気体では分子が体積をもっていることから、1つの分子が動き回ることでできる範囲は、気体が占めている体積（容器の体積） $V$  より全分子の占める体積分だけ少ないはずである。係数  $b$  はこれによるものと理解すればよい（排除体積効果）。係数  $a$  については、このように簡単に説明することは難しいが、分子間の引力によってエネルギー密度、あるいは圧力の効果が影響を受けることに対応している。いずれにせよ、理論的ではなく、実験結果とよくフィットするできるだけ簡単な式（実験式）が考案されただけであって、同じような補正式はほかにもある。



ファン・デル・ワールスの状態方程式

## 1.6 微分，偏微分

微分 変数  $x$  の微小な変化量を  $\Delta x$  と書く代わりに、無限に小さくするという約束を込めて  $dx$  と書き、これを微分（微分量）という。

$y$  が  $x$  の関数、 $y = f(x)$  のとき、関数の導関数（微係数、これも微分と呼ぶことがある）

$$f'(x) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x+h) - f(x)}{h} \left( = \frac{df}{dx} \right) \quad (1.9)$$

を用いて

$$\frac{dy}{dx} = f'(x) \quad (1.10)$$

と書くことができる。これを「2つの量  $x, y$  の間の関数関係  $y = f(x)$  を微分方程式で表した」という。これは、 $dx, dy$  を無限に小さくするという約束のもとで、 $dy$  と  $dx$  の比が微係数であると読むことができる。そこでこれを分数のように扱って<sup>3</sup>

$$dy = f'(x) dx \quad (1.11)$$

と書き、これを微分形という。高等学校の物理で似たような形の式として

$$\Delta y \simeq f'(x) \Delta x \quad (\simeq \text{は近似記号}) \quad (1.12)$$

を見たことがあると思うが、 $\Delta x$  等の代わりに無限に小さい微量  $dx$  等で書くことにより、近似ではなく厳密に成り立つ関係式とみなすのである。

関数の積に適用される微分の公式、 $(fg)' = f'g + fg'$  は、いまの場合の微分にも適用され、微分の間で成り立つ関係式

$$d(fg) = gdf + fdg \quad (1.13)$$

が成り立つ。両辺を  $dx$  で割れば、元の見慣れた微分公式になるだろう。

大学の物理学や工学ではこのような微分を使った書き方を用いて法則を導くことが多いので、少しずつ使い慣れていってほしい。

多変数の関数 2変数の関数 (3変数以上でもほとんど同じことである)

$$z = f(x, y) \quad (1.14)$$

を考えよう。 $y$  を一定に保つとき  $z$  は  $x$  の関数であるから、 $x$  を微小変化させたときの  $z$  の変化率 (微係数) を導入することができる。これを

$$\lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x+h, y) - f(x, y)}{h} = \frac{\partial f}{\partial x} \quad (1.15)$$

<sup>3</sup> この分数的な扱いは、すでに簡単な微分方程式を解く場合にも用いたことがあると思う。例えば質点が速さ  $v$  に比例する抵抗力 (摩擦力) を受けるとき、運動方程式

$$m \frac{dv}{dt} = -\gamma v \quad (\gamma \text{は定数で摩擦係数})$$

の左辺を分数のように扱って、変数  $v$  と  $t$  を両辺に分離する (変数分離):

$$\frac{dv}{v} = -\frac{\gamma}{m} dt$$

両辺に積分記号をつけて積分し、初期条件を  $v(0) = v_0$  とすると以下の解が得られる:

$$\log v = -\frac{\gamma}{m} t + \text{const.}, \quad v(t) = v_0 e^{-\gamma t/m}$$

このノートでは、自然対数を  $\ln$  や  $\log e$  ではなく、単に  $\log$  で表してある。

と書き、 $x$  についての偏微分という。 $y$  についても同様に定義できる。 $\partial f/\partial x$ ,  $\partial f/\partial y$  もまた  $x, y$  の関数であるから、 $\partial f/\partial x$  を  $x$  または  $y$  で微分した量、... など2階微分が定義できる。2階微分に関して重要な性質は

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right) = \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right) \quad (1.16)$$

すなわち、 $x$  と  $y$  とで微分する結果は微分する順番にはよらないことである。この量を

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} \quad (1.17)$$

と書く。

$z$  が2変数(多変数)の関数のときも、(1.11)と同じように微分  $dz$  は  $dx, dy$  の一次式で表される。すなわち

$$dz = A dx + B dy \quad (1.18)$$

この式で  $dy = 0$  とおいてみよう。これは  $y$  を一定に保つことを意味する。このとき、 $dz$  と  $dx$  の比が  $A$  である。したがって、偏微分の定義(1.15)「 $y$  を一定、すなわち変化なし( $dy = 0$ )としたときの  $z, x$  の微小変化  $dz$  と  $dx$  の比」から明らかなように

$$A = \frac{\partial f}{\partial x} \quad (1.19)$$

である。 $B$  についても同様であるから、(1.18)は

$$dz = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy \quad (1.20)$$

と書くことができる。

熱力学における偏微分 熱力学では、状態を表すのに便利な状態量 ( $T, P, V, U, F, G, H, S, N, \mu, \dots$ ) が次々に出てくるため、状態量の名前  $z$  とこれを表す関数の記号  $f$  をいちいち別の記号で表しているとわずらわしく、また記号が足りなくなる。そこで両者を区別せず、 $z$  が  $x, y$  の関数であるとき、 $z(x, y)$  のように表し、 $x, y$  に関する偏微分をそれぞれ

$$\left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y, \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \quad (1.21)$$

のように書く。つまり、一定に保った残りの変数を必ず右下に書きそえる。この理由は必要になったときに具体的に述べるが、「 $z$  は変数  $x$  と  $y$  の関数  $z(x, y)$  である」ことを明確にしておくため、と理解しておいてよい。

(応用)熱膨張率と等温圧縮率 温度あるいは圧力を微小に変化させたときの体積の変化率をそれぞれ熱膨張率、圧縮率という。これらが実験で容易に測定できる量であることは想像できよう。圧縮率は、温度を一定に

保つという条件のもとでの変化率を指すときには等温圧縮率という。(熱の出入りを断って圧縮するという条件の場合もあり, この場合は断熱圧縮率という。) これらの量は, 上で述べた偏微分で表すことができる。体積が2倍あれば変化量も2倍になるから, 実際には元の体積に対してどれだけ変化したかという比率を用いて定義しておく方が合理的であり,

$$\text{熱膨張率 } \beta = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (1.22)$$

$$\text{等温圧縮率 } \kappa = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (1.23)$$

で表される。圧縮率の定義で負符号をつけてあるのは, 普通には圧力が増加すれば体積は減少するからである。定義式の読み方は明かであろう。前者であれば, 「圧力  $P$  を一定に保ったまま, 温度  $T$  を少し変えたとき体積  $V$  がどれだけ変化するか」の比率」(さらに「その変化量の元の体積に対する比」)である。

状態方程式の微分形\* 体積  $V$  が  $(T, P)$  の関数であるとみなすとき, その微分形は (1.20) により

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP \quad (1.24)$$

である。ここで熱膨張率と等温圧縮率の定義式を用いれば

$$\frac{dV}{V} = \beta dT - \kappa dP \quad (1.25)$$

と書くことができる。

問2 この式から, 圧力係数  $(\partial P / \partial T)_V$  は  $\beta / \kappa$  で与えられることを示せ。<sup>4</sup>

問3 理想気体の熱膨張率, 等温圧縮率を求めよ。

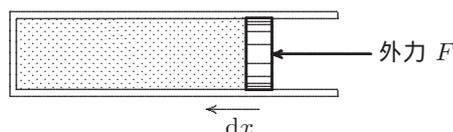
## 1.7 熱力学第一法則

内部エネルギー 図のように気体をシリンダに入れて外界との接触を断ったまま, 外から力を加えてピストンを押し込むとしよう。シリンダは固定されていて動き出さないとすれば, 運動エネルギー (= 0) も位置エネルギーも変化はない。外力がした仕事はどこへ行ったのだろうか?

<sup>4</sup> この等式を偏微分を用いて導くことはなかなか難しい。偏微分の公式

$$(i) \left( \frac{\partial y}{\partial x} \right)_z = 1 / \left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \text{ etc.}, \quad (ii) \left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1$$

を用いる必要がある。微分形で書くことのありがたみを知ってほしい。



この場合、外部からされた仕事は気体の内部にエネルギーとして貯えられる以外には考えられない。実際、分子は押し込まれて近づいてくるピストンの壁に衝突して跳ね返ると速くなる（ピストンを引き出すときは遅くなる）ため、一律に運動エネルギーが増加（逆の場合は減少）するはずである。こうして分子運動に貯えられるエネルギーを内部エネルギーという。これは、単原子分子の理想気体の場合は分子の並進運動の運動エネルギーの総和、すなわち熱エネルギーである。一般には分子の回転の運動エネルギーや、分子間に働く相互作用力の位置エネルギーも含まれる。

したがって、外から仕事を加えることによって、気体のもつ内部エネルギーが変化する。この内部エネルギーは、気体の状態が決まれば決まる状態量（状態を決める量）の一つであり、記号  $U$  で表す。気体の最初の状態と最後の状態を決めてしまえば、その間（かん）の内部エネルギーの変化量、したがってこの系になされた仕事量は、力の加え方が一定であろうと途中が少し大きめであろうと、力の加え方にはよらずいつでも同じである。ただし、系が（ピストンで仕事をされる以外は）外界から隔離されて孤立している場合には、である。

**熱** シリンダの壁を介して気体が外界（他の物体）と接触している場合はどうであろうか？このときは外界との間に熱のやりとりによるエネルギーの移動が起きる。仕事は力学により「力 × 距離」と明確に定義されるが、熱にはこのような定義はない。そこで、内部エネルギーの増加量  $\Delta U$  のうち仕事  $W$  によって増加した分を差し引いた残りを熱といい、

$$\text{熱 } Q = \Delta U - W \quad (1.26)$$

によって定義する。したがって、

$$\Delta U = W + Q \quad (1.27)$$

が成り立つ。これを熱力学第一法則という。熱の形でエネルギーの移動を含めればエネルギー保存則が成り立つと考えるのである。このことは以下のように表現される：

「仕事と熱をあわせたものは内部エネルギーの増加量に等しい。」

ここでは仕事も熱も、扱っている系が受け取ることを正としている。

微小な変化を扱うときには、(1.27) を

$$dU = dW + dQ \quad (1.28)$$

と書く。ここで注意しなければならないのは、 $dU$  は「内部エネルギー  $U$  の微小な変化量」であるが、 $dW$  と  $dQ$  は「微小な仕事量」「微小な熱量」であって、「仕事  $W$  の微小な変化量」「熱  $Q$  の微小な変化量」を意味するものではないことである。単に  $W$ ,  $Q$  と書いてもいいのであるが、微小な量であることを強調するために  $d$  をつけてある<sup>5</sup>。この区別は慣れてないと難しいのであまり神経質になる必要はない。理解できた人のためにフォントを変えて区別してあるので、このあとも注意深く読んでほしい。

このように熱は、仕事と同様に気体（物質系）の内部エネルギーの変化をもたらす要因である。したがって物質系がもっているのは熱ではなく、あくまで内部エネルギーである。2つの物体（あるいは1つの物体内部の隣り合う2つの部分）が接触するだけでエネルギーが移動するとき、移動したエネルギー量を熱量、あるいは単に熱という。

**断熱変化** 最初に考えた外界と孤立した系における変化のように、熱の出入りのない変化のことを断熱変化という。断熱変化はシリンダやピストンを熱を透さない断熱材でできた断熱壁とすることで実現される。あるいは、熱の移動が追いつかない程度に速やかに変化をもたらすことができれば、これも断熱変化とみなされる<sup>6</sup>。

断熱変化では  $dQ = 0$  であるから、(1.28) は

$$dU = dW \quad (1.29)$$

となり、外から仕事をされるとその分だけ内部エネルギーが増加し、逆に外に向かって仕事をするとその分だけ内部エネルギーが減少する。

**定積変化** 体積が一定に保たれている ( $dV = 0$ ) ときは、仕事の出入りはなく  $dW = 0$  である。したがって (1.28) は

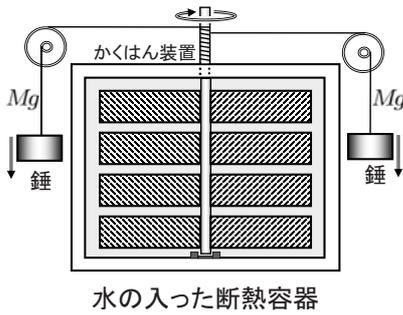
$$dU = dQ \quad (1.30)$$

となる。この場合は受け取った熱がそのまま内部エネルギーの変化量になる。

このように仕事や熱は状態の変化の仕方によって異なるが、内部エネルギーの変化量は、変化の前後の状態が与えられれば決まり、途中の変化の仕方にはよらない。このように状態を与えれば決まる量、状態を決定している量が状態量である。この意味で熱と仕事は状態量ではない。

<sup>5</sup> 難しい言い方をすると、全微分であるかそうでないかの区別である。例えば2変数  $x, y$  から構成される微量で、 $xdx + ydy$  や  $ydx + xdy$  は、それぞれ関数  $(x^2 + y^2)/2$  と  $xy$  の微小変化量である。これに対して  $ydx - xdy$  は、どうがんばってもある関数の微小変化量とはならない。前者は「全微分である」といい、後者は「全微分でない」という。

<sup>6</sup> 自転車の空気入れは熱をよく透す金属でできているが、か細い腕でよたよたと空気を入れる場合でもほとんど断熱変化とみなすことができる。ただし、手で触ってみて空気入れの下の方が驚くほど熱くなっているのは、すでに金属筒に熱が伝えられた後である。



ジュールの実験 図のように断熱容器の中に水を閉じこめ、錘（おもり）が下がることで水を攪拌（かはん）できるようにしておく。ジュールはこのような装置を用いて、攪拌することにより水の温度が上がることを示した。外から行われた仕事量は錘がどれだけ下がったかでわかる。これにより、熱量を表す単位であった cal（カロリー）と、仕事量の単位である J（ジュール）の間の換算率を求めることができる。この値は現在では

$$\text{熱の仕事当量} \quad 1 \text{ cal}_{15} = 4.1855 \text{ J}$$

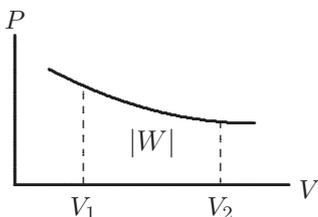
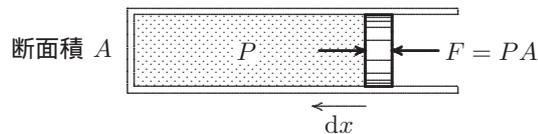
とされている。添え字の数値 15 は、厳密には水 1 g の温度を 14.5 から 15.5 まで上げるのに要する熱量と定められているためである。物理学や工学では、どうしても必要な場合以外は熱量も J で表すが、栄養学や食品の分野では cal や kcal（キロカロリー）が定着している。

問 4 成人男子が生命維持のため 1 日に必要とするエネルギー（基礎代謝量）は 1500 kcal 程度である。これは、60 kg の物体（平均的な体重）を地上何 m まで持ち上げる仕事に相当するか？あるいは毎秒何 m の速さまで加速できるか？

準静的変化 ピストンに外力  $F$  を加えて押し込んでいくとき、気体の圧力による力  $PA$ （ $A$  はシリンダ、したがってピストンの断面積）とほとんど釣り合いを保ちながら変化させる場合を、準静的変化という。このとき外から加えた仕事は

$$dW = Fdx = PAdx = -PdV \quad (1.31)$$

となり、外部から行われる仕事量  $dW$  を、気体そのものの状態を表す状態量、 $P$ 、 $V$  を用いて表すことができる。最後の負符号は、下の図のように押し込む（ $dx > 0$ ）ことで体積が減少することに対応している。



ピストンが押し込まれて体積が変わるにつれて圧力  $P$  も変化する。したがって体積が  $V_1$  から  $V_2$  まで変化したときには、外からなされた仕事は左図の  $PV$  曲線の下に囲まれた面積、すなわち積分で表されることになる。ただし、仕事は「気体が外から受け取る時に正」と約束したから、この面積、すなわち定積分

$$\int_{V_1}^{V_2} P dV \quad (1.32)$$

は、 $V_1$  から  $V_2$  まで膨張するときに気体が 外に対してした仕事 を表す。

この曲線の形がどのようなものであるかは、断熱変化であるか、あるいは外界と接触させて温度を一定に保つ等温変化であるかなど、変化の条件によって異なる。いずれの場合でも準静的変化は、状態の時間的変化をこのような連続曲線で表すことができる変化ということになる。(いまの場合  $P$ - $V$  曲線という。) すなわち、変化している途中の状態も、熱平衡状態を表すのと同じ状態量(のみ)で表すことができるような変化である。

理想気体の等温変化 扱う系を温度一定の熱源と接触させ、温度が容器の中で常に「熱源と同じ温度」(外的釣り合い)で、かつ「一様に保たれている」(内的釣り合い)ように、ゆっくりと変化させる場合に、準静的等温変化という。温度変化に比べたら、圧力の変化はきわめて速やかに伝わるため、圧力は容器の中で常に一様に保たれていると考えてよい<sup>7</sup>。このとき、ボイル-シャルルの法則により、圧力  $P$  は変化の途中でも体積  $V$  だけの関数となり

$$P = nRT \times \frac{1}{V} \quad (1.33)$$

である。したがって、理想気体が準静的等温変化で膨張し、体積が  $V_1$  から  $V_2$  まで増加するとき外に対してする仕事は、 $P$  にこれを代入して

$$|W| = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT(\log V_2 - \log V_1) = nRT \log \frac{V_2}{V_1} \quad (1.34)$$

となる。

仕事と熱のちがいが\* ジュール (Joule) の実験では仕事と熱は同じ変化(温度の上昇)をもたらす。しかしながら、仕事による変化と同じ変化を、いつでも熱によってもたらすことができるとは限らない。水を冷やせば温度が下がるが、この装置で水を冷やすだけで錘が持ち上げられるとは誰も思わないであろう。仕事と熱のこの違いが次の章で扱う熱力学第二法則にかかわってくる。

## 1.8 熱容量と比熱

与えられた物質系の温度を 1 K 上げるのに要する熱量を熱容量、物質 1 mol あたりの熱容量を(モル)比熱というが、あまり厳密に区別せずに用いられることも多い。比熱は温度を上げる際の条件によって異なる。

定積比熱 定積変化では仕事の出入りはないから、要する熱量は内部エネルギーの増加量に等しい。内部エネルギーを温度  $T$  と体積  $V$  の関数、

<sup>7</sup> 容器の中の一部分で圧力あるいは密度の変化が生じて、この変化は音速で伝わるため、変化が容器の端から端まで数回往復すれば一様になってしまう。したがって音波の伝わる時間に比べてゆっくりとした変化であればよいのである。自転車の空気入れ動作などはそうである。しかしながらそうではない変化も考えられる。分子が追いかけてくるよりも速くピストンをサッと引くような場合、あるいは容器の中を2つに仕切り、一方のみに気体を入れ他方は真空にしておいて、仕切をすばやく抜き去るような場合は準静的ではない。気体は圧力を及ぼすべき相手がないため、膨張する際に仕事をしない。いわゆる「のれんに腕押し」である。このような過程は次の章で断熱自由膨張として重要になる。

$U(T, V)$  とみなせば、定積比熱は以下で与えられる：<sup>8</sup>

$$C_V = \text{比} \frac{dQ}{dT} \Big|_{dV=0} = \text{比} \frac{dU}{dT} \Big|_{dV=0} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (1.35)$$

定圧比熱 圧力一定の条件の場合は、体積が変化して仕事の出入りがあるから、少し難しくなる。圧力一定の場合、 $P = \text{定数}$  であるから

$$dW = -PdV = -d(PV) \quad (1.36)$$

である。したがって熱力学第一法則により

$$dQ = dU - dW = dU + d(PV) = d(U + PV) \quad (1.37)$$

となる。ここで既に出てきた量の組み合わせとして、新たな状態量

$$H = U + PV \quad (1.38)$$

を導入すれば、

$$dH = dU + PdV + VdP = dQ + VdP \quad (1.39)$$

であるから、定圧変化では定積変化の (1.30) に対応して

$$dQ = dH \quad (1.40)$$

と書くことができる。したがって定圧比熱は

$$C_P = \text{比} \frac{dQ}{dT} \Big|_{dP=0} = \text{比} \frac{dH}{dT} \Big|_{dP=0} = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (1.41)$$

となる。新たに導入された状態量  $H$  はエンタルピーと呼ばれ、定圧変化を考えるときに便利な量である。化学反応は圧力一定（大気圧）の条件下で行われることが多く、化学では内部エネルギーよりもよく使用される重要な量である。

理想気体の比熱 理想気体の内部エネルギーは温度  $T$  だけで決まり、単原子理想気体の場合、気体分子運動論（4章）によれば

$$U = \frac{3nRT}{2} \quad (1.42)$$

で与えられる。これから（モル）定積比熱は

$$C_V = \frac{3R}{2} \quad (1.43)$$

となる。（モル）定圧比熱は、(1.38) にボイル-シャルルの法則  $PV = nRT$  を適用すれば

$$H = U + PV = \frac{3nRT}{2} + nRT = \frac{5nRT}{2} \quad (1.44)$$

<sup>8</sup> 以下の式中の「比」は、微分でなく単なる比ということを慣れるまで強調している。

したがって

$$C_P = C_V + R = \frac{5R}{2} \quad (1.45)$$

となる。 $C_P = C_V + R$ の関係式は、理想気体の場合に3章でもっと一般的に導かれる。

理想気体の断熱変化 断熱の条件  $dQ = 0$  と内部エネルギー (1.42) より

$$dU = dW \rightarrow \frac{3nR}{2} dT = -PdV \quad (1.46)$$

右辺の  $P$  にボイル-シャルルの法則  $P = nRT/V$  を代入して

$$\frac{3nR}{2} dT = -nRT \frac{dV}{V} \quad (1.47)$$

したがって

$$\frac{dT}{T} = -\frac{2}{3} \frac{dV}{V} \quad (1.48)$$

これは微分方程式の変数分離の形である。両辺を積分して

$$\log T = -\frac{2}{3} \log V + \text{constant} \quad \text{よって} \quad TV^{2/3} = \text{一定} \quad (1.49)$$

となる。ここで再びボイル-シャルルの法則  $T = PV/nR$  を代入すれば、断熱変化の場合の  $P$  と  $V$  の関係

$$PV^{5/3} = \text{一定} \quad (1.50)$$

が得られる。指数の  $5/3$  は、両比熱  $C_P$  と  $C_V$  の比 (比熱比)

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{5}{3} \quad (1.51)$$

である。単原子分子でない理想気体でも  $U$  は温度だけで決まり、定積比熱の定義から  $U = C_V T$ 、したがって

$$C_P = C_V + R > C_V \quad (1.52)$$

が成り立ち、 $\gamma > 1$  である。この  $\gamma$  を用いれば、理想気体では一般に

$$PV^\gamma = \text{一定} \quad (1.53)$$

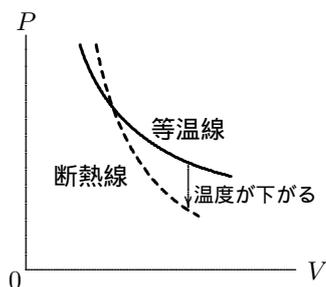
が成り立つ。これが  $P$ - $V$  平面での断熱曲線を表すことになる。ただし、断熱膨張するとき外部に対してする仕事は、わざわざこの曲線の下に囲まれた面積 (積分) を計算しなくても、熱の出入りがないから内部エネルギーの変化量に等しく、理想気体の場合には温度差だけから求められる。

$V$  と  $P$  の関係 (1.53) を用いれば断熱圧縮率を計算することができて、等温圧縮率  $\kappa (= 1/P)$  (9 ページ, 問3) と以下で関係付けられる。

$$\kappa_{\text{ad}} = -\frac{1}{V} \left. \frac{dV}{dP} \right|_{dQ=0} = \frac{1}{\gamma P} = \frac{1}{\gamma} \kappa \quad (1.54)$$

ad は adiabatic (断熱的) を意味している。  $\gamma > 1$  だから、一般に

$$\kappa_{\text{ad}} < \kappa \quad (1.55)$$



が成り立つ。これは、 $P$ - $V$  平面上で準静的断熱変化を表す断熱曲線の方が、等温曲線より勾配が大きいことを表している。(注:  $P$ - $V$  曲線の接線の傾きは  $|dP/dV|$  であって、圧縮率とは分母/分子が逆である。) 断熱膨張では、外に対して仕事をする分だけ内部エネルギーが減る。これにより理想気体の準静的断熱膨張では一般に温度が下がる。<sup>9</sup>

## 1.9 その他の内部エネルギーの移動形態\*

**対流** 液体や気体など流体では、物質が流動すると内部エネルギーもいっしょに移動する。これを対流による移動(輸送)という。

**熱放射** 全ての物体は熱せられて温度が上がると、マイクロ波、赤外線、可視光などの電磁波を放射するようになる。これを熱放射という。内部エネルギーが電磁波のエネルギーとなって出ていくのである。太陽エネルギーがまさにこれである。一方、物質(地球)は熱放射を受け取ると、その内部の分子が電磁波の電場によって揺さぶられて熱運動が激しくなり、内部エネルギーが増大し温度が上昇する。この効果を放射熱ということもあるが、これが熱なのか仕事なのかはなかなか難しい。

赤外線や可視光の波長は  $1\ \mu\text{m}$  ( $= 10^{-6}\ \text{m}$ ) 前後である。これに対して液体や固体中では分子間の距離は  $10^{-10}\ \text{m}$  程度、気体でも  $10^{-9}\ \text{m}$  程度であり、1波長の中には非常にたくさんの分子が含まれている。これだけの分子が同じ位相でそろって揺さぶられるから、ピストンを押し込むことによって分子が一律に加速される仕事と同じような性質をもつと考えられる。

一方で熱放射は、熱せられた物体の中の個々の分子の熱振動によって発生した電磁波の集まりであって、放射を受け取る物体には様々な位相で様々な方向に振動する電磁波が次々にやってくるため、熱運動する分子によって乱雑にこづき回される熱と同じような効果が、間接的にもたらされると考えることもできる。

<sup>9</sup> ただし、13 ページの脚注に書かれた断熱自由膨張では仕事をしないから、内部エネルギーは一定に保たれる。したがって理想気体では温度も変わらない。理想気体でない実在気体では、体積の膨張により分子間の平均距離が長くなるから分子間引力の位置エネルギーが増え、その分だけ運動エネルギーが減ることにより、一般には温度が下がる。

## 2

# 熱力学第二法則とエントロピー

前章で学んだ熱力学第一法則は、熱による内部エネルギーの移動を含めれば、エネルギー保存則が成り立つことを述べるものであった。熱現象においてもう一つ重要なのは、非可逆現象である。熱いコーヒーを部屋の中に放置するとさめてしまう。あるいは工場から排気された  $\text{CO}_2$  ガスは大気の中に拡散していく一方である。このように巨視的な系で起きる変化は、ほとんどの場合ある方向性をもっており、エネルギー保存則には反しないにもかかわらずその逆の変化は絶対に起きないのである。このことを述べるのが熱力学第二法則である。ここではエントロピーといわれる新しい状態量が重要な役割を果たす。すでに確率論や情報科学でエントロピーのことを学んだかもしれないが、ここでは「元祖」熱力学エントロピーを説明する。

## 2.1 エントロピー

前章で準静的仕事という概念を導入した。シリンダ内の気体をほとんど釣り合いを保ちながらピストンで押し込むような場合、外力のする仕事  $dW$  は系（気体）の状態を表す量、 $P$  と  $V$  を用いて以下のように表せた：

$$dW = -PdV$$

外から受け取る熱  $dQ$  はこのように書けないのだろうか？前章で何度も強調したように、系（気体）が熱  $Q$  をもっていて、これが増えたり減ったりするのではない。結論を急げば、熱の場合にもほとんど熱平衡を保ちながら、すなわち準静的に熱のやりとりが行われる場合には、同じような表し方ができるのである。エントロピーと呼ばれる新たな状態量  $S$  があって、外部とやりとりする熱  $dQ$  は、系の状態を表す量、 $T$  と  $S$  を用いて

$$dQ = TdS$$

と書くことができる。これを用いると、等温変化が「 $T = \text{一定}$ 」と表せたように、断熱変化（ $dQ = 0$ ）は「 $S = \text{一定}$ 」と表すことができる。

## 2.2 サイクル

これからいろんな場所にサイクルという概念が出てくる。注目している系における熱的变化の過程で、外部には変化の痕跡が残ってもよいが、系の状態そのものは一巡して完全に元の状態にもどるような変化の過程を、サイクル（または循環過程）という。熱を利用して動力を取り出す蒸気機関や車のエンジンなどの熱機関をモデル化、抽象化した概念と思えばよい。熱機関はピストンの往復運動やロータリエンジンの回転のように、必ず基本過程をくり返し利用するサイクル構造をもつ。熱力学は、近代科学における物理化学の研究とともに、産業革命以降の熱機関の工学的研究から発展した歴史をもっている。

**定積-定圧サイクル** 定圧変化では、 $dW = -PdV$  において  $P$  は定数であるから、体積変化が  $\Delta V$  のとき、 $W = -P\Delta V$ （受け取る仕事）である。したがって、この場合、1 サイクルで外に対してする正味の仕事  $|W|$  は、図の BC 間で外にする仕事と DA 間で受け取る仕事の差し引きで

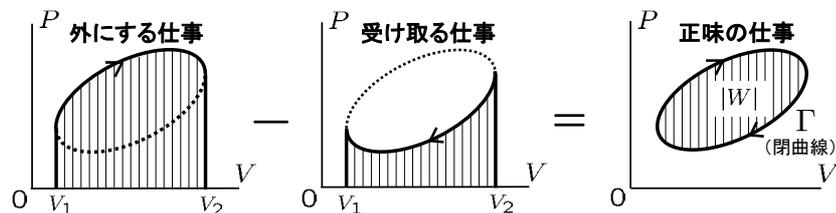
$$|W| = P_2(V_2 - V_1) - P_1(V_2 - V_1) = (P_2 - P_1)(V_2 - V_1) \quad (2.1)$$

であるから、 $P$ - $V$  平面に描かれたサイクルを表す長方形の面積で表される。

一般の準静的サイクルも閉曲線で表され、この閉曲線で囲まれた面積が 1 サイクルで外にする正味の仕事を表す。これを以下のように書く：

$$|W| = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{upper}} dV - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{lower}} dV = \oint_{\Gamma} PdV \quad (2.2)$$

最後の積分記号は、微小量を足し合わせるという意味で普通の積分記号と同じであるが、閉曲線  $\Gamma$  (ガンマ)<sup>\*</sup> を 1 周して積分することを意味しており、この場合は  $\Gamma$  が囲む面積を表す。この面積（積分）は、閉曲線を時計回りに回るサイクルでは差し引きで外に対して行う正の仕事を、反時計回りのときは負の仕事、すなわち差し引きで外から受け取る仕事を表す。



## 2.3 カルノーサイクル

異なる温度の 2 つの熱源との間で準静的に、すなわち常に熱的釣り合いを保ちながら熱のやりとりをし一巡するサイクルをカルノーサイクル<sup>1</sup>と

<sup>1</sup> カルノーは 19 世紀のフランスの天才的物理学者の名前である。

いう。高温の熱源から熱を受け取り、冷却装置に余った熱を排出しながら作動する熱機関を単純化し理想化したモデル系である。

カルノーサイクルの実例は、理想気体を用いて以下のような準静的等温過程と準静的断熱過程を組み合わせたもので実現される：

過程 1	状態 A	状態 B	準静的等温膨張 (温度 $T$ )
過程 2	状態 B	状態 C	準静的断熱膨張
過程 3	状態 C	状態 D	準静的等温圧縮 (温度 $T'$ )
過程 4	状態 D	状態 A	準静的断熱圧縮

過程 1 等温変化  $A \rightarrow B$  では内部エネルギーは変化しないから、(1.35) より

$$\text{受け取る熱 } Q = \text{外にする仕事 } |W_1| = nRT \log(V_B/V_A) \quad (2.3)$$

過程 2 断熱膨張  $B \rightarrow C$  では、外にする仕事は内部エネルギーの減少量に等しく

$$\text{外にする仕事 } |W_2| = U_B - U_C = \frac{3nR}{2}(T - T') \quad (2.4)$$

また、 $T_B = T$ 、 $T_C = T'$  であるから、断熱関係式「 $TV^{2/3} = \text{一定}$ 」(1.50) は

$$TV_B^{2/3} = T'V_C^{2/3}, \text{ よって } \frac{V_B}{V_C} = \left(\frac{T'}{T}\right)^{3/2} \quad (2.5)$$

過程 3  $C \rightarrow D$  は等温圧縮であるから過程 1 と同様に計算できる：

$$\text{排出する熱 } |Q'| = \text{受け取る仕事 } W_3 = nRT' \log(V_C/V_D) \quad (2.6)$$

過程 4  $D \rightarrow A$  は断熱圧縮だから過程 2 と同様にして

$$\text{受け取る仕事 } W_4 = U_A - U_D = \frac{3nR}{2}(T - T') (= |W_2|) \quad (2.7)$$

$$T'V_D^{2/3} = TV_A^{2/3}, \text{ よって } \frac{V_A}{V_D} = \left(\frac{T'}{T}\right)^{3/2} \quad (2.8)$$

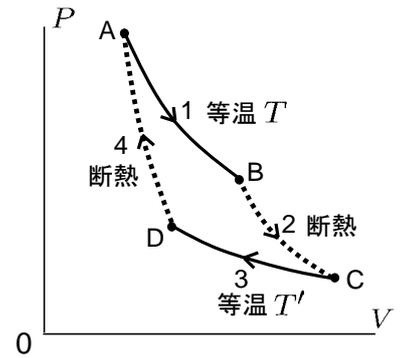
(2.5), (2.8) より以下の関係が成り立っていることがわかる：

$$\frac{V_B}{V_C} = \frac{V_A}{V_D}, \text{ したがって } \frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D} \quad (2.9)$$

サイクルあるいは熱機関で重要となるのは、1 サイクルで取り出せた正味の仕事と高温の熱源から受け取った熱の比、熱効率である。いわばエンジンという燃費である。(1 サイクルで受け取った正味の熱とすると、第一法則によりこの比はいつでも 1 であり、意味がないことに注意せよ。) 2 つの断熱過程における仕事は等量でキャンセルするから、1 サイクルで外に対して行う正味の仕事は、等温過程における仕事の差、 $|W_1| - W_3$  である。ここで (2.9) の等式を考慮すれば、カルノーサイクルの熱効率は

$$\eta_0 \text{ (イータ)}^\ddagger = \frac{|W_1| - W_3}{Q} = \frac{T - T'}{T} \quad (2.10)$$

となる。



さらに、2つの等温過程でやりとりした熱  $Q (= |W_1|)$ ,  $Q' (= -W_3)$  は、同様にして (2.9) を用いれば以下の関係をみることが示される：

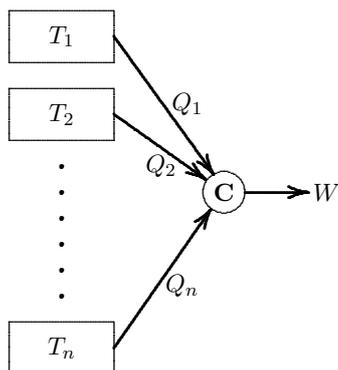
$$\frac{Q}{T} = \frac{|Q'|}{T'} \quad (2.11)$$

あるいは、 $Q' < 0$  (排出) に注意すれば、カルノーサイクルでは

$$\frac{Q}{T} + \frac{Q'}{T'} = 0 \quad (2.12)$$

が成り立っている。こうして対称な形に書いてしまえば、 $T$  と  $T'$  のどちらが高温だったかを忘れてもよい。

この最後の等式 (2.11), (2.12) は、準静的でさえあれば、この理想気体サイクルに限らず、2つの熱源の間で働く任意のカルノーサイクルで成り立つことを示すことができる (→25 ページ)。実在気体でももちろん上の準静的等温変化、準静的断熱変化の組み合わせは可能であるし、気体でない物質を用いた準静的な仕組みを考えることもできよう。(2.11) により、理想気体に頼らない絶対温度を定義できる (熱力学的絶対温度)。



一般の準静的サイクル 次に温度が刻々と変化する準静的サイクルを考えよう。温度の異なる熱源を次々に取り替え、各瞬間にはほとんど熱平衡が成り立っているようにゆっくりと変化させればよい。このとき、 $i$  番目の熱源の温度を  $T_i$ , そこから受け取る熱を  $Q_i$  とすると、2つの熱源の場合に成り立つ (2.12) を組み合わせることにより、一般化した

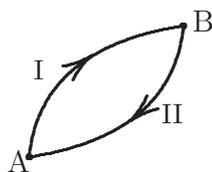
$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0 \quad (2.13)$$

が成り立つことを示すことができる。どこかで1ヶ所でも  $Q_i < 0$  (排熱, 冷却) の部分がないと、この等式は成り立たないことに注意しよう。

変化が連続とみなせるときは、これを「サイクル C を一周する積分」、

$$\oint_C \frac{dQ}{T} = 0 \quad (2.14)$$

と書く。 $T$  は刻々と変化する各瞬間の温度 (熱源の温度, かつこれと常に釣り合っている, 系の温度),  $dQ$  は各瞬間に受け取る微小な熱である。



2つの状態 A, B の間を、経路 I: A → B, 経路 II: B → A と準静的にたどってもどる準静的サイクルを考えよう。このとき (2.14) の積分は2つに分けて

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} \Big|_I + \int_B^A \frac{dQ}{T} \Big|_{II} = 0 \quad (2.15)$$

と書くことができる。添え字の I, II はそれぞれの経路に沿って足し合わせることを指示している。

ここで準静的変化の重要な性質、『準静的変化は逆行可能である』を用いる。—— 準静的に熱を与えるには熱源の温度を系の温度より、わずかに高くする。これを逆に設定すれば準静的に熱が排出され、そっくり逆の変化（逆経路）を実現することができる。気体を準静的に圧縮（膨張）するときも同様である。—— この逆行過程をたどるとき、各瞬間の熱のやりとりが逆になるから

$$\int_B^A \frac{dQ}{T} \Big|_{\text{II}} = - \int_A^B \frac{dQ}{T} \Big|_{\text{II}} \quad (2.16)$$

が成り立つ。これを用いれば (2.15) は以下のように書き換えられる：

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} \Big|_{\text{I}} = \int_A^B \frac{dQ}{T} \Big|_{\text{II}} \quad (2.17)$$

これは、状態 A から状態 B まで変化するとき、それが準静的である限り、どの経路をたどってもこの積分量は同じであることを示している。

ここで力学における保存力と位置エネルギーの関係を思い出そう。（『物理入門』73 ページ）力学では、質点に重力のような外力  $F(r)$  が働いているとき、この外力に抗して質点を任意の点  $r_1$  から別の点  $r_2$  へ移動する際に要する仕事の量

$$W_{1 \rightarrow 2} = - \int_{r_1}^{r_2} \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r}$$

が移動の径路によらないならば、位置  $r$  のみの関数である位置エネルギー（ポテンシャル）が存在し、外力はその勾配で表された。

これに対応して、ここでは熱的なポテンシャル「状態が決まれば決まるある状態量」が存在することになる。この状態量をエントロピーといい、記号  $S$  で表す。すなわち、経路によらず

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} = S_B - S_A \quad (2.18)$$

となるような状態量  $S$  が定義できるのである。あるいは微小変化では

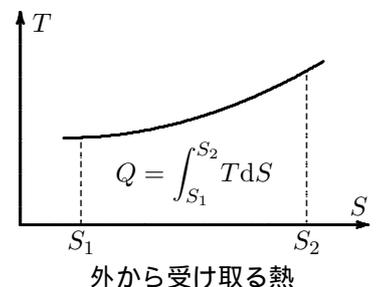
$$\frac{dQ}{T} = dS \quad (2.19)$$

と定義される。<sup>2</sup>

以上により、準静的仕事の  $dW = -PdV$  と同様に、準静的な熱のやりとりは系の状態を表す 2 つの変数、温度  $T$  とエントロピー  $S$  を用いて

$$dQ = TdS \quad (2.20)$$

と表せたことになる。エントロピーは次節で見ると熱現象の方向性（非可逆性）と密接な関係をもつ、重要な量である。



<sup>2</sup> 11 ページの脚注でふれた少し難しい言い方をすれば、「微小な熱  $dQ$  はある量の微小変化ではない、すなわち全微分ではないが、これを温度  $T$  で割った量は全微分であり、状態量  $S$  の微小変化量に等しい。」

こうして導入されたエントロピーは状態量であるから、系の状態を決める変数、例えば温度  $T$  と体積  $V$  の 2 変数の関数  $S(T, V)$  として表せる。関数  $S(T, V)$  は、以下の例のように準静的変化を利用して計算できる。

理想気体のエントロピー 関数  $S(T, V)$  の体積依存性を準静的等温膨張で計算してみよう。等温に保つには、外にする仕事の分だけ熱源から熱を補給して内部エネルギーを一定に保たなくてはならないから、

$$dQ = PdV = \frac{nRT}{V} dV, \quad \text{よって} \quad dS = \frac{dQ}{T} = nR \frac{dV}{V} \quad (2.21)$$

である。 $T = \text{一定}$  のまま、これを積分することにより以下が得られる：

$$\Delta S = nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nR(\log V_2 - \log V_1) = nR \log \frac{V_2}{V_1} \quad (2.22)$$

この計算結果そのものは、途中が準静的でない場合にも適用できる。

## 2.4 エントロピー増大則

準静的な変化は、非常に厳しい熱的釣り合いの条件下での特別な変化である。一般の非準静的サイクルでは、等式 (2.13) ではなく、次節のクラウジウスの原理により不等式 (クラウジウスの不等式)

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad (2.23)$$

あるいは連続変化とみなせる場合、

$$\oint_C \frac{dQ}{T_e} \leq 0 \quad (2.24)$$

が成り立つ。分母の温度に添え字  $e$  をつけたのは、元々ここにあったのは「熱  $dQ$  を提供する外部 (external) 熱源の温度」であって、熱的釣り合いのない非準静的過程ではこれは系自体の温度とはみなせないからである。

ここで前節と同じように任意の 2 つの状態  $A, B$  を通過するサイクルを考え、経路 II だけは準静的とする。このとき上の不等式は (2.17) に対応する形に書き換えれば

$$\int_A^B \frac{dQ}{T_e} \leq \int_A^B \frac{dQ}{T} \Big|_{\text{準静的変化 II}} = S_B - S_A \quad (2.25)$$

となる。一般の変化である第一式では添え字  $I$  は省略した。経路 II は熱的釣り合いを保つ準静的変化だから、前節と同様に分母の温度は系の温度としてよい。また最後の等式は、エントロピーの定義 (2.18) である。

$A, B$  が非常に近い微小変化では

$$\frac{dQ}{T_e} \leq dS \quad (2.26)$$

と書くことができる。断熱変化では、準静的であれ非準静的であれ、ともかく  $dQ = 0$  であるから、

$$dS \geq 0 \quad (2.27)$$

となる。すなわち断熱変化、言い換えれば熱のやりとりのない孤立系で起きる変化では一般にエントロピーは増大する。これをエントロピー増大則という。あるいは

孤立系ではエントロピーが減少する方向の変化は起きない  
ということもでき、自然界で起きる変化の方向性を示している。

等号が成り立つのは準静的断熱変化の場合である。つまり準静的断熱変化は等エントロピー変化である。準静的等温変化（あるいは等温曲線）が文字通り「 $T = \text{一定}$ 」と表されるのに対して、準静的断熱変化（あるいは断熱曲線）は「 $Q = \text{一定}$ 」ではなく、「 $S = \text{一定}$ 」で表されるのである。

問1 理想気体カルノーサイクルを、 $P$ - $V$  平面ではなく、横軸を  $S$ 、縦軸を  $T$  とする  $T$ - $S$  平面上で表したら、どういう曲線（閉曲線）になるか？この閉曲線で囲まれた面積  $\oint_C TdS$  は何を表すか？

## 2.5 熱力学第二法則

可逆変化 系で起きた変化が、（別の経路をたどってでもよいから）外界にもたらした変化を含めて完全に元の状態にもどせるとき、可逆変化という。すでに述べた準静的変化は、少なくとも同じ経路を逆行可能であるから、可逆変化の特別な場合である。しかしながら、後でふれるように準静的ではないが可逆である実例はなく、可逆変化と準静的変化は定義は異なるが中身は同じと考えてよい<sup>3</sup>。

可逆でない変化が非可逆変化である。非可逆変化はいったん起きてしまうと取り返しが見つからない。何らかの形で落とし前をつけないことには極秘のうちにこっそりと元にもどすわけにはいかないのである。そればかりが生命体のように少し複雑な系になると、どうやっても元に戻せない「致命的な」場合さえある。

クラウジウスの原理 熱い湯を入れたカップを部屋の中に放置しておくのと冷めてしまう。何もしないのにこれが再び沸騰することは絶対に起きないと、誰しも確信できるであろう。熱現象におけるこのありふれた事実を、自然界の摂理、基本原理としてトップダウン的に認めて、そこから熱力学の体系の構築を始めようというのがクラウジウスの原理である：

高温から低温へ正の熱が移るだけの現象は非可逆である

<sup>3</sup> テキストによっては、準静的変化をもう少し緩やかな条件（部分的あるいは局所的な熱平衡）で定義してあるため、「可逆でない準静的変化」が出てくることもあるから注意を要する。

あるいは、非可逆の定義より

外界に何の変化も残さずにこっそりと、低温から高温へ  
正の熱を移すことはできない

と表現することもできる。

トムソンの原理 熱機関（エンジン）が発明され実用化されてくると、その熱効率（燃費）を上げる課題に直面する。金を払って石炭を買った以上、そのエネルギーを最大限に利用したい——この改良の過程で人類が思い知らされたのは、熱機関は冷却部分がないと働き続けることはできないという厳然たる壁であった。冷却、すなわち放熱するという事は、せっかく燃料を燃やして得られた熱のうち、一部分は外界に捨てなければならず、仕事として取り出せるのはその一部分だけであることを意味する。初期の蒸気機関の熱効率は数%であり、実際には大部分が捨てられた。つまり、熱効率を絶対に1にはできないという宿命にあったのである。

これを抽象化してサイクルで表現するのがトムソンの原理である。（トムソンは絶対温度の単位名になったケルビンと同一人物）

ただ1つの熱源から受け取った正の熱を全部仕事に変える  
サイクルは存在しない

以上の2つの原理は、たがいに「もし一方が正しくなければ他方も正しくない」という形式の論理方法（背理法）を用いて、全く同等の内容をもっていることが示される（証明略）。前節の孤立系におけるエントロピー増大則も、以下でクラウジウスの原理から導かれるクラウジウスの不等式と等価であった。その他の同等な内容の表現もあわせて、熱現象のかわる変化の方向性を示すこれらの原理を、熱力学第二法則という。

クラウジウスの不等式\* 熱源が2つだけの場合の一般のサイクルCについて不等式(2.23)を導いてみよう。この程度の証明が使われているという雰囲気を知るだけでよい。

図のように、必ずしも可逆でないサイクルCが外に対して行う仕事|W|を受け取ってちょうど1周するような、理想気体カルノーサイクルC<sub>0</sub>を補助的に用いる。熱源の温度はT > T'とし、熱の流れはすべて矢印の方向を正とする。

第一法則により、各サイクルにおいて

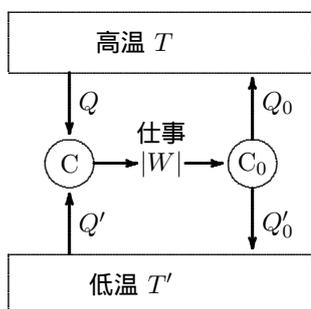
$$Q + Q' = |W| = Q_0 + Q'_0 \quad (2.28)$$

サイクルCについて、符号を調べたい量は

$$\frac{Q}{T} + \frac{Q'}{T'} = \frac{Q}{T} + \frac{|W| - Q}{T'} = -\frac{T - T'}{TT'}Q + \frac{|W|}{T'} \quad (2.29)$$

である。一方、C<sub>0</sub>は理想気体カルノーサイクルだから等式(2.12)が成り立ち

$$0 = \frac{Q_0}{T} + \frac{Q'_0}{T'} = \frac{Q_0}{T} + \frac{|W| - Q_0}{T'} \quad (2.30)$$



C<sub>0</sub> = 理想気体カルノーサイクル

これより

$$\frac{|W|}{T'} = \frac{T - T'}{TT'} Q_0 \quad (2.31)$$

これを (2.29) に代入すれば、求める不等式

$$\frac{Q}{T} + \frac{Q'}{T'} = \frac{T - T'}{TT'} (Q_0 - Q) \leq 0 \quad (2.32)$$

が導かれる。 $Q_0 - Q (= Q' - Q'_0)$  は 2 つのサイクルをあわせたサイクルの結果として低温の熱源  $T'$  から高温の熱源  $T$  へ移る熱であるから、クラウジウスの原理により  $T > T'$  の場合には正ではあり得ず、最後の不等式が成り立つ。等号が成り立つのは、2 つの熱源の間で結果的に熱の移動がない ( $Q_0 - Q = 0$ )、可逆 (準静的) な場合である。したがって、サイクル C が理想気体でない一般のカルノーサイクルの場合にも等式 (2.12) が成り立つことが、あわせて示された。

例 1 熱機関の熱効率 温度の異なる 2 つの熱源 (熱源と冷却部) の間で働く熱機関の熱効率は、不等式 (2.32) (および右の図) において  $Q' < 0$  (冷却) であることを考慮すると (注・仕事も熱も 受け取る 方向が正)

$$\frac{Q}{T} \leq \frac{-Q'}{T'} = \frac{|Q'|}{T'}, \quad \text{よって} \quad \frac{|Q'|}{Q} \geq \frac{T'}{T} \quad (2.33)$$

これから

$$\text{熱効率} \quad \eta = \frac{|W|}{Q} = \frac{Q - |Q'|}{Q} \leq \frac{T - T'}{T} = \eta_0 \quad (2.34)$$

となる。 $\eta_0$  はカルノーサイクルの熱効率 (2.10) であり、これより大きくすることはできない。

例 2 エアコン (ヒートポンプ) 冷房装置として使うときは、室内から室外へ向かって熱を除去し、室内を低温に保つ。(暖房の場合は逆である。) いずれにせよ「熱をくみ上げる」という意味でヒートポンプという。

この場合、 $Q < 0$  (排熱) だから、クラウジウスの不等式は

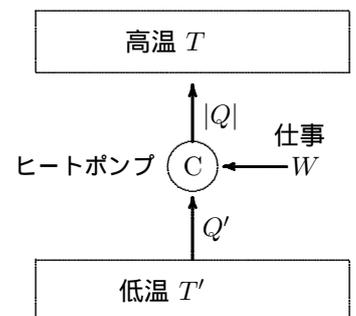
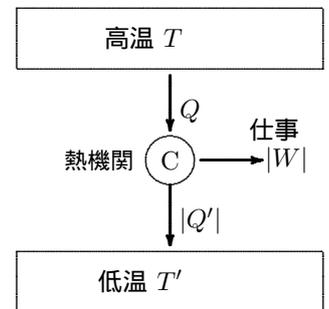
$$\frac{Q'}{T'} \leq \frac{-Q}{T} = \frac{|Q|}{T} \quad (2.35)$$

これより

$$W = |Q| - Q' \geq \left( \frac{T}{T'} - 1 \right) Q' > 0 \quad (2.36)$$

となる。つまり、冷房装置では単にエネルギーを室内から室外へ移動させるだけであるにもかかわらず、外から正の仕事をしなければならず、必ず余計なエネルギーを消費するのである。これは冷媒ガスの圧縮 (液化) のためにコンプレッサを働かせる電気モーターの仕事であり、これに対して我々はわざわざ電気料金を払わなければならない。

ヒーターとして使うときには、室内に供給される熱  $Q$  は、仕事による電気的エネルギーの消費量  $W$  よりも、室外の大気から取り込んだ熱  $Q'$  の分だけ多くなる。つまり、消費した電気エネルギー分の熱しか得られな



い直熱型のヒーターに比べて、きわめて効率がよい賢い使い方である。最近ではエアコンだけでなく、家庭用の給湯器にも応用されている。

問2 「空気でお湯をわかすエコキュート」はどのメーカーでも「環境にやさしい」とうたっている。何でやさしいのだろうか？空気から熱を取り込んで地球を冷やすことで、温暖化を多少は防いでいるともいうのだろうか？

## 2.6 非可逆変化

歴史的にはクラウジウスの原理やトムソンの原理は、ある変化が可逆か非可逆かを示したいときに、「もし可逆だと仮定すれば、いずれかの原理に反する結論が導かれてしまうから非可逆である」という形（背理法）で、規範として用いられた（→p.27, 問3）。しかしながら、すでに2.4節で述べたように、エントロピーの導入により、これらの原理は「エントロピー増大則」という形に整理された。すなわち、熱的に外部から遮断された孤立系（断熱系）では、変化は決してエントロピーが減少する方向には起きない。変化が可逆か、非可逆かを知らうと思えば、その変化にともなうエントロピー変化量  $\Delta S$  が、 $\Delta S = 0$  であるか（可逆）、 $\Delta S > 0$  であるか（非可逆）を調べればよいのである。

熱の移動（熱伝導） 温度  $T_1$  の物体1から  $T_2$  の物体2に向かって熱  $Q$  が移るとする。それぞれにおけるエントロピー変化は、符号を含めて

$$\Delta S_1 = -\frac{Q}{T_1}, \quad \Delta S_2 = \frac{Q}{T_2} \quad (2.37)$$

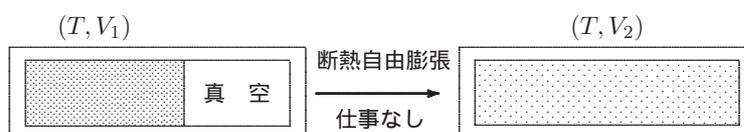
である。両者をあわせると、

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -\frac{Q}{T_1} + \frac{Q}{T_2} = \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} Q \quad (2.38)$$

したがって、 $\Delta S > 0$  であるためには、 $T_1 > T_2$  のとき  $Q > 0$  でなければならない。つまり、接触させる以外に何もしないなら、熱は高温から低温に向かって移るしかなく、その逆は起こらない。（クラウジウスの原理）

この場合、熱を少しずつ、いかにゆっくりと移しても（= 23 ページの脚注の広義の準静的変化）エントロピーは増大してしまう。言い替えれば、有限の温度差のもとで熱を可逆的に移動させるためには、必ずその一部を仕事として取り出すことで釣り合いを保ちながらでしか、実現できないのである。圧力の釣り合いを保つため仕事をしながら行われる準静的体積膨張と似ていよう。

気体の断熱自由膨張 図のように断熱容器に仕切りを入れ、一方だけに理想気体を入れておき、他方は真空にしておく。



仕切りを取り払うと気体は真空に向かってやみくもに広がっていくが、相手 (= 真空) が抵抗しないから気体はこの間に仕事はしない(「のれんに腕押し」の自由膨張)。途中の状態は、気体が非一様に分布して渦巻き乱れた、圧力も温度も定義できない無茶苦茶な非平衡状態であるが、熱も仕事もなしだから、結果的には内部エネルギーの変化はない。したがって、しばらく放置して乱が静まり一様になれば、温度も元の温度と同じになるはずである。(注: 準静的断熱膨張では外にした仕事の分だけ内部エネルギーが減り温度が下がる。) 変化の途中は無茶苦茶であっても、初期状態と終状態では、熱平衡状態である限り状態量であるエントロピーは決まる。温度は変わっておらず、体積は  $V_1$  から  $V_2$  に増加しているから、エントロピーの変化量は、(2.22) で求めたものが適用できて

$$\Delta S = S(T, V_2) - S(T, V_1) = nR \log \frac{V_2}{V_1} \quad (> 0) \quad (2.39)$$

である。つまり、 $\Delta S > 0$  であることがわかったから

気体が仕事もせず自由きままに膨張する過程は非可逆である。

ここでは一方を真空(圧力ゼロ)として考えたが、有限の圧力差のもとで非準静的断熱変化するときも、必ずエントロピーは増大する。

問3 断熱自由膨張が可逆(=外部に変化をもたらすことなく元に戻す手段がある)としたら、トムソンの原理に反する結論が導かれることを論じてみよ。

混合 最初に一方が真空ではなく種類の異なる別の気体であった場合にも、両気体は自然に混合する。これも典型的な非可逆現象である。このときのエントロピー差を混合エントロピーという。2種類の気体 A, B, それぞれ  $n_A, n_B$  モルを、温度と圧力は共通にして仕切っておく。仕切りをとって混合しても温度、圧力、内部エネルギーは変わらない(→p.42)が、エントロピーの変化は以下で与えられ(→p.65)、必ず正である:

$$\Delta S = R \left( n_A \log \frac{n}{n_A} + n_B \log \frac{n}{n_B} \right), \quad n = n_A + n_B \quad (2.40)$$

問4 (2.40) は、それぞれの気体が別々に容器全体の体積まで自由膨張したとして(2.39)から計算して足しあわせたものになっていることを確かめよ。

準静的変化と可逆変化\* 典型的な2つの非可逆現象の例、有限の温度差のもとで熱が自由に移る現象、あるいは有限の圧力差のもとで気体が膨張する現象は、いずれも釣り合いが保たれていない非準静的変化である。一般に、準静的でないが可逆であるという実例は見あたらない。したがって、準静的変化と可逆変化は定義は異なるが、同一の内容と考えて差し支えない。<sup>4</sup>

<sup>4</sup> ただし、23ページの脚注でふれたように、準静的変化の定義次第では、準静的ではあるが可逆ではない例が扱われていることがある。例えば熱伝導の例では、2つの物体は温度が異なるからたがいに熱平衡にはないが、熱のやりとりがきわめてゆっくりしていて、それぞれの物体の内部では常に温度が一様に保たれていて熱平衡(部分平衡または局所平衡)とみなせるような場合も準静的過程に含めているテキストもある。

## 3

# 熱力学関数とその応用

実際の熱現象を扱うには、条件に応じて便利な状態量がいくつか定義されており、使い分ける必要がある。すでに1章で出てきた内部エネルギーとエントロピーに加えて、2種類の自由エネルギーが定義され、これらをあわせて熱力学関数という。もともと単純な系は2つの変数、例えば温度と圧力を指定すれば状態が決まった。このことを「熱力学的自由度が2である」という。そこにたくさんの状態量を導入するのであるから、それらの量は独立ではなく、関数だけでなくその導関数もたがいに関係づけられる。導関数の間に成り立つ関係をマクスウェル関係式といい、これを用いることにより物理量の間意外と思えるような種々の関係が成り立つ。さらに、自由エネルギーはエントロピーと同様にある種の条件のもとでの熱力学第二法則の表現にも用いられる。

### 3.1 熱力学関数

まずこれらの熱力学関数を定義しておく。しばらくの間は、物質の種類は1種類だけの純粋系を考え、分子数は1モルで一定であるとする。

内部エネルギー 1章と2章で求められた準静的な仕事および準静的な熱のやりとりの場合に成り立つ

$$dQ = TdS, \quad dW = -PdV$$

を、熱力学の第一法則 (1.28)

$$dU = dQ + dW \tag{3.1}$$

に代入すると、

$$dU = TdS - PdV \tag{3.2}$$

が得られる。これは、内部エネルギーを2つの状態量  $S, V$  の関数  $U(S, V)$  とみなしたときの微小変化量の間関係式（微分形）である。1章8ペー

ジで述べた (1.20) 式の形,

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \quad (3.3)$$

と比較すれば, 導関数が

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P \quad (3.4)$$

で与えられることがわかる。

エンタルピー 1章ですでに導入したように内部エネルギーを用いて

$$H = U + PV \quad (3.5)$$

で定義される。関数の積に対する微分公式,  $d(PV) = PdV + VdP$  を用いれば

$$dH = dU + PdV + VdP \quad (3.6)$$

となるが, さらに (3.2) を代入すれば

$$dH = TdS + VdP \quad (3.7)$$

が得られる。これはエンタルピーを  $S, P$  の関数  $H(S, P)$  とすれば便利であることを意味している。このとき微係数は簡単な物理量で表され

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V \quad (3.8)$$

である。このような変数 (独立変数と従属変数) の変換を, ルジャンドル変換と呼ぶ。

ヘルムホルツ自由エネルギー 独立変数を  $(S, V)$  から  $(T, V)$  に変え, 従属変数を

$$F = U - TS \quad (3.9)$$

と定義するものである。このときエンタルピーの場合と同様にして

$$dF = dU - TdS - SdT = -PdV - SdT \quad (3.10)$$

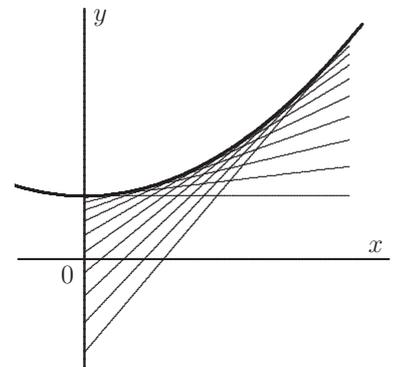
となり,  $F(T, V)$  の微係数は

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P \quad (3.11)$$

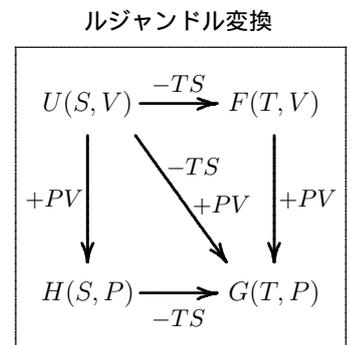
である。

ギブス自由エネルギー 独立変数を  $(S, V)$  から  $(T, P)$  と変え, 従属変数を右図のように

$$G = U - TS + PV \quad (= F + PV = H - TS) \quad (3.12)$$

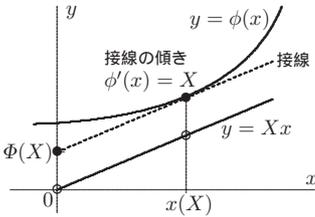


滑らかな凸曲線は接線の集合で表せる。接線は (傾きと  $y$  切片) の組で決まる。  
— これがルジャンドル変換? (→ p.30)



熱力学第二法則により、エントロピー  $S(U, V)$  が2変数の上に凸な関数であることが直接導かれる。その結果として、内部エネルギー  $U(S, V)$  は2変数の凸関数になる。

(1変数関数のルジャンドル変換)



接線  $y = Xx + b$  は、 $x = x(X)$  で  $y = \phi(x(X))$  により  $y$ -切片が決まり、 $b = \phi(x(X)) - Xx(X) = \Phi(X)$

曲線  $y = \phi(x)$  は各点  $(x, \phi(x))$  を通る接線  $y = Xx + \Phi(X)$  の集合で表せる。曲線が凸関数の場合、各点  $(x, \phi(x))$  に、接線の傾きと  $y$ -切片の組  $(X, \Phi(X))$  が1対1に対応する。これは逆変換でも同様である。

傾き  $X = d\phi/dx$  は、 $dX/dx = \phi''(x) > 0$  より、 $x$  の単調増加関数だから、逆に  $X$  を与えると  $x$  が一意的に決まる。このとき  $\phi(x) - Xx$  は  $X$  の関数となり、これを  $\Phi(X)$  として、 $d\Phi = d\phi - Xdx - x dX = -x dX$ 、 $d\Phi/dX = -x$  を満たす。

図で分かるように、 $\Phi(X)$  は  $X$  を与えたとき  $\phi(x) - Xx = 0$  で決まる、 $\phi(x) - Xx$  の最小値になっており

$$\Phi(X) = \min_x [\phi(x) - Xx]$$

また、 $\Phi''(X) = -dx/dX < 0$  により  $\Phi(X)$  は上に凸となり、逆変換は

$$\phi(x) = \max_X [\Phi(X) - (-xX)]$$

と定義するものである。同様にして

$$dG = VdP - SdT \quad (3.13)$$

したがって、 $G(T, P)$  の微係数は以下ようになる：

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad (3.14)$$

(参考) ルジャンドル変換は接触変換と呼ばれる変換の例である。左図は1変数の凸関数の場合の変換の幾何学的な説明である。関数関係が別の形に書き替えられるだけで、変数や関数が増えても熱力学的自由度が増えるわけではない。

以上のように関数と独立変数の組を選んでルジャンドル変換すれば、すべて関数の微係数(微分形の係数)が、簡単に単独の状態量で書けることに注意しよう。例えば、自由エネルギー  $F$  ではなく内部エネルギー  $U$  を  $(T, V)$  の関数と見なしてみよう。このとき微分形

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (3.15)$$

において、第一項の係数は定積比熱  $C_V$ (1.36) であるが、第二項の係数は、これに相当する、先ほどのような簡単な物理量はない(→3.4)。なお、この式の右辺第二項の「 $U$  の  $V$  についての偏微分」と(3.2)に出てきた

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S (= -P)$$

は全く異なる量であり、区別しなければならない。これが第1章8ページでふれた、熱力学では「一定に保った残りの変数を必ず右下に書きそえる」ことの重要性である。

ギブス-ヘルムホルツの関係式\* (3.11) の第一式を用いると

$$U = F + TS = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{F}{T}\right)_V \quad (3.16)$$

同様にして(3.14)を用いて

$$H = G + TS = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{G}{T}\right)_P \quad (3.17)$$

が得られる。このように熱力学関数はエントロピーを介さずに関係づけることができる。

## 3.2 エントロピー

エントロピーは普通、熱力学関数とは言わないが、以上で出てきたものと同様の偏微分と熱力学変数の間の関係は、よく用いられる。(3.2)を

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV \quad (3.18)$$

と書き換えれば、エントロピー  $S$  は  $(U, V)$  の関数となり、導関数は

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{P}{T} \quad (3.19)$$

となる。

エントロピーと比熱 エントロピーは第2章で準静的な熱の出入りと

$$dQ = TdS$$

で関係づけて定義された量である。この両辺を、体積一定 ( $dV = 0$ ) の条件のもとで  $dT$  で割れば

$$\left.\frac{dQ}{dT}\right|_{V=\text{一定}} = T \left.\frac{dS}{dT}\right|_{V=\text{一定}} \quad (3.20)$$

となる。左辺は定積比熱  $C_V$  そのものである。右辺はエントロピー  $S$  を  $(T, V)$  の関数と見たときの、 $T$  についての偏微分の定義であるから

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \quad (3.21)$$

と表すことができる。これは、内部エネルギー  $U(S, V)$  の微分形、 $dU = TdS - PdV$  において、 $V = \text{一定}$ 、すなわち  $dV = 0$  とおいて両辺を  $dT$  で割り算したと思ってもよい。同様に  $P = \text{一定}$  とすれば（あるいはエンタルピーを用いれば）

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \quad (3.22)$$

が得られる。ここでも偏微分の表現で右下に一定に保つ変数を書き添えなければならない理由は明白である。書いておかないとどちらを表すか区別がつかないであろう。

媒介変数\* 偏微分にも慣れてきたと思うので、エントロピーを例にして、もう一つの公式を追加しておこう。

$S(T, V)$  は、体積  $V$  が  $(T, P)$  の関数である（状態方程式）ことを考えれば、 $S(T, V(T, P))$  の形で  $(T, P)$  の関数とみなすこともできる。この場合、温度  $T$  は2ヶ所に入ってくるため、 $T$  に関する偏微分は

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (3.23)$$

となる。第一項は第一変数として直接  $T$  に依存していることによる項、第二項は第二変数の  $V$  を介して  $T$  に依存していることによる項である<sup>1</sup>。

<sup>1</sup> 第二項は、1変数の関数の場合、 $y = f(x)$  において  $x$  が  $t$  の関数  $x(t)$  のとき

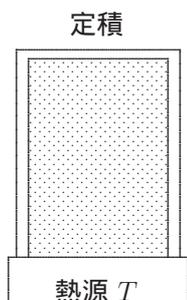
$$\frac{dy}{dt} = \frac{dy}{dx} \frac{dx}{dt}$$

と分数計算のように書けたのと同様である。

これと上の比熱の式をあわせれば、両比熱の差が以下のように書ける：

$$C_P - C_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \beta V T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \quad (3.24)$$

最後の等式は、熱膨張率  $\beta$  の定義 (1.22) を用いた。この式は次節の例 2 で使用される。



### 3.3 熱力学関数の物理的な意味

内部エネルギーとエンタルピー 仕事の出入りはない定積変化 ( $dV = 0$ ) では、(3.1) は

$$dU = dQ \quad (3.25)$$

となる。

同様に定圧変化 ( $dP = 0$ ) では

$$dH = dQ \quad (3.26)$$

が成り立つ。第 1 章ではこれらから両比熱を導いた：

$$\text{定積比熱 } C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad \text{定圧比熱 } C_P = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

このようにエンタルピーは、圧力一定のもとで外に対してする仕事の分まで含めて、温度を上げるのに必要な熱を表す。左の図で、圧力一定に保つための「おもりの位置エネルギー」と気体のもつ内部エネルギーをあわせたエネルギーであるとも考えることもできる。化学反応においては、大気圧のもとで起きる反応の際に発生（または吸収）する反応熱は、エンタルピー差を用いて (3.26) で表すことができるなど、重要な量である。

内部エネルギーと自由エネルギー これに対して断熱変化 ( $dQ = 0$  または  $dS = 0$ ) では、外からなされる仕事は内部エネルギーの変化に等しく

$$dU = -PdV = dW \quad (3.27)$$

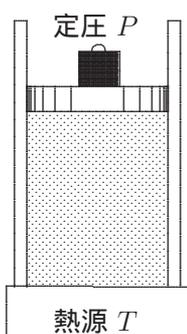
である。

次に等温変化 ( $dT = 0$ ) を考えてみよう。この場合は温度を独立変数とするヘルムホルツの自由エネルギー  $F(T, V)$  が便利である。(3.10) で  $dT = 0$  とおけば、

$$dF = -PdV = dW \quad (3.28)$$

となる。つまり等温変化で温度を一定に保つためには、熱の出入りで調整しなければならず、この分まで含めて変化に必要な仕事量を表すのがヘルムホルツ自由エネルギーである。定義式 (3.9) を

$$U = F + TS \quad (3.29)$$



と書き換えたとき，系に含まれている内部エネルギー  $U$  のうち，温度一定の条件で仕事として（自由に）外に取り出せる部分が  $F$ ，温度を維持するために必要でどうしても取り出すことができない部分が  $TS$  である，と読むこともできよう。現在では用いられないが後者は束縛エネルギーと言われたこともある。エントロピーが発見された後は，相方の自由エネルギーだけが生き残った。

### 3.4 マクスウェル関係式

熱力学関数はルジャンドル変換によってお互いに関係づけられている。その微係数（微分形の係数）がすべて簡単な物理量で表されており，この物理量の間にも別の関係式が導かれる。

1章で述べたように，一般に変数  $z$  が2変数  $x, y$  の関数， $z = f(x, y)$  で与えられるとき，それらの微小変化すなわち微分は一次式

$$dz = A dx + B dy$$

で表され，係数  $A, B$  は

$$A = \frac{\partial f}{\partial x}, \quad B = \frac{\partial f}{\partial y}$$

で与えられた。このとき係数  $A, B$  は (1.16) により

$$\frac{\partial A}{\partial y} = \frac{\partial B}{\partial x} \quad \left( = \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} \right) \quad (3.30)$$

をみたさなければならない。3変数以上でも同様である。

これを 3.1 で導入された熱力学関数の微分形に適用すれば，係数の物理量の間にも種々の関係が成り立つことになる。これをマクスウェル関係式という。

$$(1) \quad dU = TdS - PdV \rightarrow \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left( \frac{\partial P}{\partial S} \right)_V \quad (3.31)$$

$$(2) \quad dH = TdS + VdP \rightarrow \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_P \quad (3.32)$$

$$(3) \quad dF = -SdT - PdV \rightarrow \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (3.33)$$

$$(4) \quad dG = -SdT + VdP \rightarrow \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (3.34)$$

特に後ろの2つは，右辺が  $(P, V, T)$  の間の関係，すなわち状態方程式  $V = V(T, P)$ ，または  $P = P(T, V)$  が与えられれば計算できる形をしており，有用である。これによりエントロピーの体積および圧力依存性がわかる。3.3 の比熱の式 (3.21), (3.22) とあわせれば，状態方程式と比熱の測定により，エントロピーの関数形が求められることになる。

応用例1 理想気体のジュールの法則 内部エネルギーの微分形,  $dU = TdS - PdV$  の両辺を  $T = \text{一定}$  ( $dT = 0$ ) の条件のもとで  $dV$  で割れば

$$\left. \frac{dU}{dV} \right|_{dT=0} = T \left. \frac{dS}{dV} \right|_{dT=0} - P \quad (3.35)$$

偏微分の定義を用いれば

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - P \quad (3.36)$$

となる。右辺第一項はマクスウェル関係式 (3) を用いて書き換えれば,

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \quad (3.37)$$

となる<sup>2</sup>。

ここで理想気体のボイル-シャルルの法則  $P = RT/V$  を用いれば右辺は0となり,

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \quad (3.38)$$

すなわち,

理想気体の内部エネルギーは体積にはよらず温度だけで決まる。

これを理想気体のジュールの法則という。( 1章 14 ページ)

問1 状態方程式が  $V = f(P/T)$  の形をしておればジュールの法則が成り立つことを示せ。

応用例2 定圧比熱と定積比熱の差 3.2 の最後で導いた (3.24) にマクスウェル関係式 (3) を用いれば

$$C_P - C_V = \beta TV \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (3.39)$$

となる。右辺の偏微分は1章問2の圧力係数であり,  $\beta/\kappa$  に等しい。 $\kappa$  は等温圧縮率であり, 常に  $\kappa > 0$  である。(  $\kappa < 0$  は「圧縮すると体積がどんどん増える」という不安定な変化であり, 実現されることはない。)したがって, 理想気体でなくても, あるいは気体に限らず液体・固体でも

$$C_P - C_V = \frac{\beta^2 TV}{\kappa} > 0 \quad (3.40)$$

が成り立つ。理想気体ではボイル-シャルルの法則を用いて (3.39) を計算すれば, 右辺は気体定数  $R$  に等しい。<sup>3</sup> (→p.15)

<sup>2</sup> この式は一般的な関係式であり, 何にでもあてはまる。6章において光子気体(温度が一定に保たれた空洞内の電磁波)に適用することにより, 光子気体の体積あたりのエネルギー密度(および小さい穴から放射されるエネルギー量)が  $T^4$  に比例すること(シュテファン・ボルツマンの法則)が導かれる

<sup>3</sup> 理想気体, すなわちボイル-シャルルの法則が成り立っておれば, 比熱は p.15 の (1.52) のように定数ではなく温度に依存していてもよく, 以下のように書くことができる:

$$C_P(T) - C_V(T) = R$$

固体や液体では定積比熱の測定は難しい。温度を上げると普通は体積が増える（熱膨張）ので、体積を一定に保とうと思って容器に入れておいても、容器が同じ程度に熱膨張するためである。この場合、上の式を使えば定圧比熱（これは大気圧のもとで測定できる）、熱膨張率、等温圧縮率を測定することにより定積比熱が求められる。

応用例3 ジュール-トムソン係数\* 図のように有限の圧力差（ $P_1 > P_2$ ）のもとで気体が移動して低圧側に噴出するとき、温度がどう変わるかを考えてみよう。両側の圧力差が一定に保たれるよう、途中のパイプには細孔のある堅い栓がしてあり、全体は断熱材で囲まれている。

左側にあった体積  $V_1$  の気体が右側に噴出して体積  $V_2$  になったとしよう。この部分は、左から圧力  $P_1$  で体積  $V_1$  だけ押し込まれる際に仕事  $P_1 V_1$  を受け取り、圧力  $P_2$  の右側に押し入る際に  $P_2 V_2$  の仕事をする。断熱変化であるから内部エネルギーの変化は仕事の出入りによる分だけであり

$$U_2 - U_1 = P_1 V_1 - P_2 V_2 \quad (3.41)$$

で与えられる。これより

$$U_1 + P_1 V_1 = U_2 + P_2 V_2, \quad \text{よって } H_1 = H_2 \quad (3.42)$$

となる。したがって、この変化は等エンタルピー変化であり、圧力変化に伴う温度変化はジュール-トムソン係数

$$\lambda \text{ (ラムダ)}^* = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \quad (3.43)$$

「エンタルピー一定で圧力を変えたときの温度の変化率」の符号を調べることでわかることになる。この量は、 $H$  を  $(P, T)$  の関数と見て、微分形

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP + \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT = \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP + C_P dT \quad (3.44)$$

の左辺を  $dH = 0$  とおき、 $dT$  と  $dP$  の比を求めれば

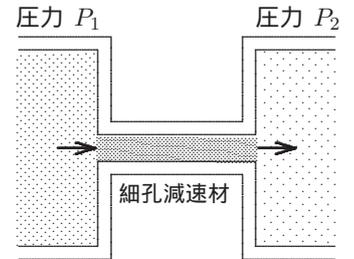
$$\left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = \frac{dT}{dP} \Big|_{dH=0} = -\frac{1}{C_P} \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \quad (3.45)$$

と表される。あとは応用例1と同様にして、 $dH = TdS + VdP$  およびマクスウェル関係式(4)より

$$\left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = T \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T + V = -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + V = -V(\beta T - 1) \quad (3.46)$$

$$\lambda = \frac{V(\beta T - 1)}{C_P} \quad (3.47)$$

となる。 $\beta$  は熱膨張率である。理想気体ではボイル-シャルルの法則を代入すれば常に  $\lambda = 0$  となる。ジュールの法則は実験的にこれを調べる



ことで確認された。エンタルピーが圧力によらず温度だけで決まるなら， $U = H - PV = H(T) - RT$  により，内部エネルギーも温度だけで決まることになる。

$\lambda > 0$  のときは圧力が上がると温度が上り，逆に圧力の低い方へ噴出すると温度が下る（ジュール-トムソン効果）。これが冷蔵庫やエアコンで利用されている冷暖房の原理である。実在気体では普通，低温では  $\lambda > 0$  であるが，ある温度（逆転温度）で負に転じる。冷媒として，逆転温度が常温より高い（代替）フロンガス，炭酸ガス，アンモニアなどが用いられる。

### 3.5 粒子数（モル数）変数

ここまでは，系を構成する物質（モル数）は一定としてきた。純粋系では 1 モルのことがわかれば十分で，物質は重要な変数ではない。しかしながら一般には，混合物のように組成によって性質が異なる場合や，純粋系でも液相・気相の共存のように各相の間で分子のやりとりが行われることもある。さらに化学反応系のように，反応によって反応にかかわる各分子の数が変化する場合がある。このような場合はモル数も重要な変数になる。気体の化学反応への応用は付録 B で詳しく紹介してある。

化学ポテンシャル 純粋系の物理化学的性質は  $(T, P)$  を与えれば決まり，全体の量にはよらない。したがってモル数  $n$  を新たに変数に加えても

$$G(T, P, n) = nG(T, P, 1) \quad (3.48)$$

の形で  $n$  が入るだけである。これを巨視系の加法性という。このとき

$$\mu \text{ (ミュー)}^\# = \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T, P} = G(T, P, 1) \quad (3.49)$$

を化学ポテンシャルという。したがって  $G(T, P, n)$  の微分形は

$$dG = -SdT + VdP + \mu dn \quad (3.50)$$

と書ける。一方で加法性の条件 (3.48) より， $G = n\mu$ ， $dG = nd\mu + \mu dn$  だから，(3.50) と比較して

$$-SdT + VdP - nd\mu = 0 \quad (3.51)$$

でなければならない。これをギブス-デュエム (Duhem) の関係という。要するに，純粋系ではモル数を変数として加えても熱力学的な自由度（独立な変数の数）は増えないということの意味している。

他の熱力学関数については，例えば  $F(T, V, n) \neq nF(T, V, 1)$  である<sup>4</sup>が，

$$dF = -SdT - PdV + \mu dn, \quad \mu = \left( \frac{\partial F}{\partial n} \right)_{T, V} \quad (3.52)$$

<sup>4</sup> この場合は， $F(T, V, n) = nF(T, V/n, 1)$  が成り立つ。

$$dU = TdS - PdV + nd\mu, \quad \mu = \left( \frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S,V} \quad (3.53)$$

は成り立つ。(例えば,  $F = G - PV$  の微分形を求めてみよ。)

多成分系 モル組成が  $\{n_1, n_2, \dots, n_\alpha\}$  の,  $\alpha$ -成分系 ( $\alpha = 1, 2, 3, \dots$ )

$$G(T, P, n_1, n_2, \dots, n_\alpha) \quad (3.54)$$

を考えよう。このとき「第  $k$  成分の化学ポテンシャル」をやはり導関数

$$\mu_k = \left( \frac{\partial G}{\partial n_k} \right)_{T,P, \{n_k\}'} \quad (3.55)$$

で定義する。 $\{n_k\}'$  は「 $n_k$  以外は一定」の意味である。この場合の加法性は, 各成分を  $x$  倍したときに, 全体が元の  $x$  倍, すなわち

$$G(T, P, xn_1, xn_2, xn_3, \dots) = xG(T, P, n_1, n_2, \dots)$$

が成り立つことである。両辺を  $x$  で微分してから  $x = 1$  とおくと,  $G = n\mu$  を一般化した

$$G = \sum_{k=1}^{\alpha} n_k \mu_k \quad (3.56)$$

が得られる。また, 1成分の場合と同様に

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{k=1}^{\alpha} \mu_k dn_k = \sum_{k=1}^{\alpha} \mu_k dn_k + \sum_{k=1}^{\alpha} n_k d\mu_k \quad (3.57)$$

より, ギブス-デュエムの関係

$$-SdT + VdP - \sum_{k=1}^{\alpha} n_k d\mu_k = 0 \quad (3.58)$$

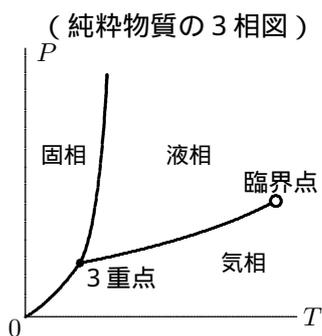
が成り立つ。前と同様に, この関係式が 1つあることにより, 独立な変数の数は,  $(T, P, \{n_k\})$  の  $(\alpha + 2)$  個より 1個少なくなる。2成分系で考えれば明かであろう。2成分系の性質は, 各成分のモル数  $(n_1, n_2)$  ではなく濃度  $n_2/n_1$  または  $n_2/(n_1 + n_2)$  と  $(T, P)$  の, 計 3 個で決まる。

ギブスの相律\* このことと, 次節で扱う相の共存条件を用いれば,  $\alpha$ -成分系において,  $\beta$ -種類の相が共存している場合, 自由度すなわち自由に値を変えられる独立な変数の数 (かず) は

$$f = 2 + \alpha - \beta \quad (\geq 0) \quad (3.59)$$

となることを導くことができる<sup>5</sup>。これをギブスの相律という。

<sup>5</sup> 相の共存条件「各成分の化学ポテンシャルが相の間で共通」(次節)を表す関係式が 1成分につき  $\beta - 1$  個, 加法性を表すギブス-デュエムの条件が各相につき 1個ずつ, したがって独立な変数の数 (自由度) は,  $f = 2 + \alpha\beta - \alpha(\beta - 1) - \beta = 2 + \alpha - \beta$  となる。



例えば純粋な系 ( $\alpha = 1$ ) では

$$f = 3 - \beta \geq 0 \quad (3.60)$$

となり、共存できるのは高々3相までである。さらに

$\beta = 1 \rightarrow f = 2$ : ( $T, P$ ) はある範囲内で独立に与えることができる。

$\beta = 2 \rightarrow f = 1$ : 曲線 (相の境界線, 共存曲線) が決まる。

$\beta = 3 \rightarrow f = 0$ : 点になってしまう。すなわち「3重点」が決まる。

これに対して2成分系 ( $\alpha = 2$ ) では,  $\beta = 1$  のとき  $f = 3$ , すなわち ( $T, P$ ) に加えて濃度も (ある範囲内で) 自由にとることができる。その日の天候にかかわらず, いろんな濃度の酒が可能になる。

### 3.6 熱現象の変化の方向と熱平衡の条件

第2章で, クラウジウスの原理から熱的变化において成り立つ不等式

$$\frac{dQ}{T_e} \leq dS \quad (\text{等号は可逆変化のとき}) \quad (3.61)$$

が導かれた。 $T_e$  は熱  $dQ$  を提供する熱源の温度である。これにより断熱変化 ( $dQ = 0$ ) では,

$$dS \geq 0 \quad (\text{等号は可逆変化のとき}) \quad (3.62)$$

となり, これを「エントロピー増大則」と呼んだ。他の条件, 例えば等温変化 ( $dT = 0$ ) ではどうであろうか?

この場合, 温度を一定に保っている熱源の温度  $T_e$  は系の温度  $T$  と同じとしてよい。第一法則  $dQ = dU - dW$  を用いれば, 不等式は

$$dU - dW \leq TdS \quad (\text{等号は可逆変化のとき}) \quad (3.63)$$

となるが, 今の場合,  $T$  は定数だから

$$dW \geq d(U - TS) = dF \quad (\text{等号は可逆変化のとき}) \quad (3.64)$$

と書くことができる。

等温定積変化 定積変化 ( $dV = 0$ ) では仕事をしないから  $dW = 0$ , したがって不等式は以下となる:

$$dF \leq 0 \quad (\text{等号は可逆変化のとき}) \quad (3.65)$$

等温定圧変化 圧力を一定に保って準静的に仕事を行う場合には  $dW = -PdV$ , また  $dF + PdV = d(F + PV) = dG$  だから, 同じく以下となる:

$$dG \leq 0 \quad (\text{等号は可逆変化のとき}) \quad (3.66)$$

熱平衡条件 これらの不等式はいずれも熱力学第二法則の表現であり、「与えられた条件のもとで実際に変化が起きるとすれば、これらの不等式をみたす方向にしか起きない」ことを主張しているのである。そうすると、熱平衡状態は「それ以上変化が起きなくなった終状態」であるから、「これらの不等式をみたして変化する方向がない」のが熱平衡状態であるということになる。例えば断熱系（孤立系）では、エントロピーが極大になっておれば、少なくともその近辺へ向かえば必ずエントロピーが減るから、変化は起きない。したがって熱平衡状態は、与えられた条件に対して

$$\begin{aligned} \text{断熱系 (孤立系):} & \quad S \text{ 極大} \\ \text{等温定積系:} & \quad F \text{ 極小} \\ \text{等温定圧系:} & \quad G \text{ 極小} \end{aligned}$$

となる。

例 2相共存条件 純粋系で等温定圧条件のもとで液相・気相の2相が共存し、平衡状態になっている場合を考えよう。各相の1モルあたりのギブス自由エネルギーすなわち化学ポテンシャルを、 $\mu^{(1)}(T, P)$ 、 $\mu^{(2)}(T, P)$  とする。

各相のモル数が  $n^{(1)}$ 、 $n^{(2)}$  で共存しているとしよう。このとき、全系のギブス自由エネルギーは

$$G(T, P, n^{(1)}, n^{(2)}) = n^{(1)}\mu^{(1)}(T, P) + n^{(2)}\mu^{(2)}(T, P) \quad (3.67)$$

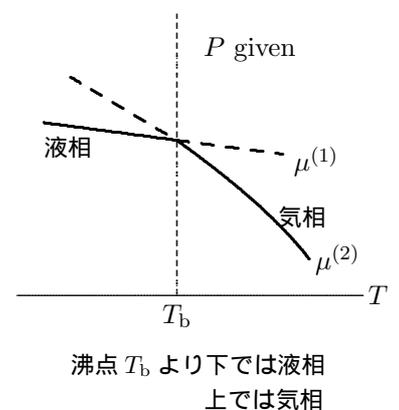
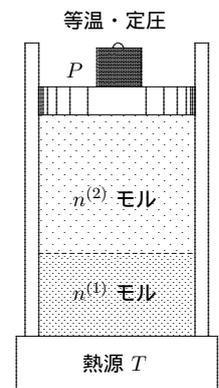
で与えられる。いま仮に  $n^{(1)}$  が微量  $\delta n^{(1)}$  だけ変化したとしよう。（実際に起きる変化ではなく、仮に起きたらという仮想的な微小変化量には記号  $\delta$  を用いる。）分子は各相の間でやりとりされるが、全体では  $n^{(1)} + n^{(2)} =$  一定に保たれるから、 $\delta n^{(2)} = -\delta n^{(1)}$  である。また、 $T, P$  一定だから  $\mu^{(1)}(T, P)$ 、 $\mu^{(2)}(T, P)$  も一定であり、ギブス自由エネルギーの変化は

$$\delta G = [\mu^{(1)}(T, P) - \mu^{(2)}(T, P)] \delta n^{(1)} \quad (3.68)$$

となる。極小であるためには、少なくとも任意の微小変化量  $\delta n^{(1)}$  に対して  $\delta G = 0$  でなければならない（極値条件）から、2相共存の平衡条件は以下で与えられる：

$$\mu^{(1)}(T, P) = \mu^{(2)}(T, P) \quad (3.69)$$

ここまででは、まだ極小か極大かはわからない。この例の場合の極小条件は、あまりわかりやすい量では表せない。他の例の極小（または極大）条件から、比熱や圧縮率が正でなければならないことが導かれる。「熱を与えれば温度が上がる」、「圧縮すれば体積が減る」といった、あたりまえ



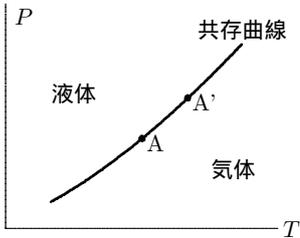
だと思っていることは、実は熱力学第二法則の結論なのである。これまでの結論とあわせると、一般に

$$C_P > C_V > 0, \quad \kappa > \kappa_{\text{ad}} > 0 \quad (3.70)$$

である。なお、これらの量の間には理想気体における (1.55) に限らず、一般に以下の関係が成り立つ：

$$\frac{\kappa}{\kappa_{\text{ad}}} = \frac{C_P}{C_V} = \gamma (\text{比熱比}) > 1 \quad (3.71)$$

2相共存 条件式 (3.69) により、温度  $T$  と圧力  $P$  の間にはある関数関係が成り立つことになり、自由度は 1 となる。これが 3 相図における液相と気相の境界線（共存曲線）を表す方程式を与え、圧力を決めれば温度が決まることになる。これを沸点という。逆に温度を与えれば決まる圧力のことを、飽和蒸気圧という。



気相-液相共存曲線の上で隣接した 2 つの点  $A(T, P)$ ,  $A'(T+dT, P+dP)$  を考えよう。点  $A'$  も共存条件をみたしていなければならないから、

$$\mu^{(1)}(T+dT, P+dP) = \mu^{(2)}(T+dT, P+dP)$$

である。これを展開して微分形にすれば、(3.69) とあわせて

$$\left(\frac{\partial \mu^{(1)}}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \mu^{(1)}}{\partial P}\right)_T dP = \left(\frac{\partial \mu^{(2)}}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \mu^{(2)}}{\partial P}\right)_T dP$$

となり、 $\mu^{(1)}$ ,  $\mu^{(2)}$  が 1 モルあたりのギブス自由エネルギーであったことを思い出せば、熱力学の関係式

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

を各相について適用でき、整理すれば

$$(S^{(1)} - S^{(2)})dT = (V^{(1)} - V^{(2)})dP$$

となる。これを用いて  $dP$ ,  $dT$  の比を求めることにより、共存曲線の傾きを表す方程式

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S^{(1)} - S^{(2)}}{V^{(1)} - V^{(2)}}$$

が得られる。分母は相の変化にともなう体積の不連続変化量  $\Delta V$  である。温度は両相で共通で今の場合、沸点温度  $T_b$  である。さらに、 $T_b \Delta S = \Delta Q = \Delta H$  を用いると、分子は潜熱（今の場合、気化熱） $L$  と関係づけられる：

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T_b} = \frac{L}{T_b}$$

以上の量を用いると，共存曲線の傾きは

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T_b \Delta V} \quad (3.72)$$

をみたさなければならないことになる。これをクラペイロン-クラウジウスの関係という。

このように相の変化に際してギブス自由エネルギーの1階微分であるエントロピーやモル体積が不連続に変化する場合を，一次相転移という。

### 3.7 理想気体の性質 (まとめ)

(1) ボイル-シャルルの法則：  $PV = f(T)$

(2) ジュールの法則：  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$

この両法則を満たすのは  $f(T) \propto T$  の形のときだけである。

(3) 熱力学関数 比熱  $C_V, C_P$  は定数とする。

$$\frac{dU}{dT} = C_V \text{ より } U(T) = U_0 + C_V \int_{T_0}^T dT' = U_0 + C_V(T - T_0) \quad (3.73)$$

$$\frac{dH}{dT} = C_P \text{ より } H(T) = H_0 + C_P \int_{T_0}^T dT' = H_0 + C_P(T - T_0) \quad (3.74)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T} \text{ より } S(T, P) = S_0(P) + C_P \log \frac{T}{T_0} \quad (3.75)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\frac{R}{P} \text{ より } S_0(P) = S_0 - R \log \frac{P}{P_0} \quad (3.76)$$

以上より

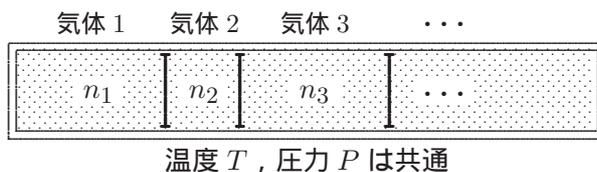
$$S(T, P) = S_0 - R \log \frac{P}{P_0} + C_P \log \frac{T}{T_0} \quad (3.77)$$

同様にして

$$S(T, V) = S_0 + R \log \frac{V}{V_0} + C_V \log \frac{T}{T_0} \quad (3.78)$$

$$\begin{aligned} G(T, P) &= H - TS = H_0 - TS_0 + C_P(T - T_0) \\ &+ T \left( R \log \frac{P}{P_0} - C_P \log \frac{T}{T_0} \right) \end{aligned} \quad (3.79)$$

(4) 混合気体のドルトンの法則：それぞれ  $\{n_k\}$  モルの理想気体，気体 1, 2, 3, ... から成る混合気体を考える。最初に図のように可動で透熱的な仕切りで隔離され，温度  $T$ ，圧力  $P$  は共通に保たれていたとする。



このとき、各気体の占める体積を  $\{V_k\}$  として、各気体についてボイル・シャルルの法則が成り立っていたとする：

$$PV_k = n_k RT \quad (3.80)$$

この後、 $T$  を一定に保ったまま仕切を取り除いて混合しても、圧力は不変ということが、実験事実として知られている<sup>6</sup>。そうすると、 $\sum_k V_k = V$  として混合理想気体の状態方程式は以下のように書ける：

$$PV = P \sum_k V_k = \sum_k n_k RT = nRT, \quad n = \sum_k n_k \quad (3.81)$$

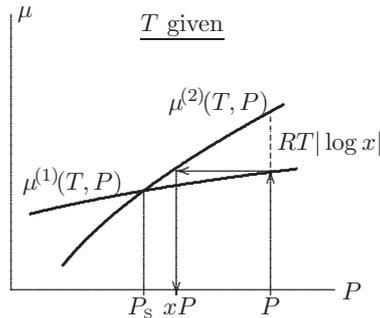
すなわち、全モル数  $n$  を用いて純粋気体と同様に扱ってよいことになる。

分圧 仮に各気体が単独で容器の全体積  $V$  を占めたときの圧力、

$$P_k = \frac{n_k RT}{V} = x_k P, \quad x_k = \frac{n_k}{n} \quad (3.82)$$

を分圧という。このとき  $\sum_k P_k = P$  であるから、「各成分がモル濃度（組成比） $x_k$  に比例して圧力  $P$  を  $P_k$  ずつ分担している」という見方をすることができ、混合気体の現象・性質を直感的に理解する上で便利である。

例 水と純粋な水蒸気が共存する温度を水の沸点といい、沸点以下では液相が安定である（p.40）。1 atm のもとで沸点は 100 であるにもかかわらず、実際には常温の大気中にも水蒸気が存在している。これは、大気中の水蒸気の濃度  $x$  に対応する分圧の水蒸気と 1 atm の水の共存条件、 $\mu^{(1)}(T, P) = \mu^{(2)}(T, xP) = \mu^{(2)}(T, P) + RT \log x$  を考えれば理解できる。(1) が水の液相、(2) が気相。



$P_s$  は、温度  $T$  のときの飽和蒸気圧。 $P > P_s$  では、 $\mu^{(1)} < \mu^{(2)}$  である。上のように、平衡状態での水蒸気の濃度  $x$ （飽和水蒸気量）が決まる。圧力  $P$  が下がって  $P_s$  に近づくと  $x \rightarrow 1$  で、どんどん蒸発し沸騰する。

(5) 混合エントロピー\* (2.40) を次のように一般化できる：

$$\Delta S = -R \sum_k n_k \log \frac{n_k}{n} = -R \sum_k n_k \log x_k \quad (3.83)$$

ただし  $\log$  の中は逆数になっている。これを用いれば、ギブス自由エネルギーは

$$G = \sum_k n_k \left[ \mu_k^0(T, P) + RT \log x_k \right] \quad (3.84)$$

と書くことができ、 $k$  成分の化学ポテンシャルは

$$\mu_k = \mu_k^0(T, P) + RT \log x_k \quad (3.85)$$

となる。 $\mu_k^0(T, P)$  は、混合する前の純粋な  $k$  成分の化学ポテンシャルである。 $x_k = n_k/n < 1$  であるから  $\mu_k < \mu_k^0(T, P)$ 、すなわち相互作用のない理想気体であっても、混合した方が化学ポテンシャル、したがって全体のギブス自由エネルギーが低くなるため、必ず混合の方向に向かう。

この混合気体のギブス自由エネルギー、あるいは化学ポテンシャルは、気体状態での化学反応の化学平衡の問題に応用される。（付録 B）

<sup>6</sup> 実際は、圧力  $P$  も一定に保っておけば総体積  $V$  が不変という事実で確かめられる。

## 4

# 気体分子運動論

これまで学んできた巨視的な系における熱現象の背景として、物質を構成している分子の熱運動を想定してきた。しかしこの分子運動がどのようなものかについては、熱力学では何もわからない。おそらく各分子は非常に激しくて無茶苦茶な運動をしているだろうという、漠然としたイメージしかまだもちあわせていない。この章ではこの問題に立ち入る。これによりはじめて内部エネルギーや絶対温度と分子運動との関係がわかる。さらに分子の速度の様子を表すマクスウェル-ボルツマン分布を求める。これが次章の統計力学に発展し、物質を構成する分子のミクロな法則と巨視的物質全体の熱的性質を関係づけることが可能になる。

### 4.1 ブラウン運動と分子論

分子説が信じられるようになった根拠には、1章でふれたように化学反応における定量比や気体の諸法則があげられるが、分子の実体についてその運動まで含めて確信をもたらしたのは、ブラウン運動の発見である。ブラウンは、水に浮かべられた花粉の中から飛び出した微粒子が、まるで生きているかのように顕微鏡の視界の中で激しく乱雑な運動をすることを発見した(1828~1829)。実験は石炭の中の微粒子にまで及んだというから徹底している。その結果、この運動は花粉の微粒子の生命活動によるものではなく、無機物質にも含まれる微粒子(「モレキュール」)の性質であると結論した。その後、微粒子は分子そのものではなく、乱雑な運動は、微粒子が周りの水分子によって絶え間なくこづきまわされているためであると推定されるようになった。1905年、アインシュタインによってこの運動の理論的な解析が行われ、その予想はすぐにペランの実験で実証された。その結果、20世紀初頭になってようやく分子や原子の存在とその運動というものを、多くの人々が確信するようになったのである。

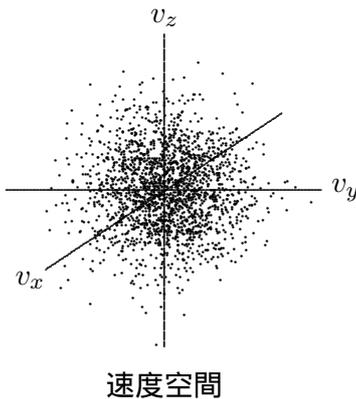
分子説に基づけば、熱力学的な内部エネルギーは分子の運動のエネルギーであると理解され、比熱に関するデータと、その後わかった分子数(アボガドロ数)に関する知識を合わせれば、分子1個あたりの運動エネ

ルギーを計算することが可能になる。これによれば、常温の気体中の分子運動の速さは、毎秒数百メートルに達することがわかった。もし分子がこのような速さでいっせいに方向を揃えて運動するとすれば猛烈な暴風となり、およそ身の回りの気体の実態とはかけ離れた存在になる。そこで、気体中の分子は互いに激しく衝突しあい、刻々速度の方向を変える乱雑な運動をしていると考えられるようになった。

問1 単原子理想気体の内部エネルギーが  $U = C_V T$  で与えられるとき、モル比熱  $C_V$  と分子量  $M$  から分子の速度の2乗平均はどのように計算されるか？

## 4.2 速度分布

このように、気体中の個々の分子は刻々位置を変えると同時に、衝突によって速度もほとんど不連続と言っていいほど激しく変化している。しかしながら気体全体という見方をすれば、逆にこの激しい衝突のおかげで空間的にも速度空間においても、時間的に変化しない定常な分布が成立していると考えることが可能になる。そこで、気体の平衡状態においては、空間的には容器の中で一様で、速度空間では等方的な定常分布が成り立っていると仮定する。等方的というのは、分子の速度が特別な方向に偏っていないという意味である。



速度分布 分子の速度の成分  $(v_x, v_y, v_z)$  を座標とする空間を速度空間という。すべての分子のある瞬間の速度をこの空間の点で表すと、図のような速度の分布図が得られる。速度空間を適度の大きさの小領域、セルに分割してこれに番号  $i$  を付し、速度  $v_i$  で代表されるセル  $i$  に属する分子の数を  $N_i$  とする。 $i$  は 分子の番号ではない ことに注意しよう。ここで、分子数が一定に保たれている場合には

$$\sum_i N_i = N \quad (4.1)$$

である。後には連続的な見方をし、セルを速度空間の体積要素  $dv_x dv_y dv_z$  にとって、これを

$$\frac{N_i}{V} = f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z \quad (4.2)$$

と書いて速度分布関数と呼ぶ。この場合、全粒子数の条件 (4.1) は

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = n \quad (= N/V) \quad (4.3)$$

となる。等方性は、関数  $f(v_x, v_y, v_z)$  が速さ  $v = |\mathbf{v}| = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$  だけで決まる関数であることを意味する。

理想気体や希薄な気体のように各分子がほとんど独立に運動しているとみなせる場合には、 $N_i/N$  (または  $f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$ ) は、個々の分子の速度が  $v_i$  となる、速度の実現確率を表すと考えてよい。

速度成分の平均 等方的, すなわち速度の方向に偏りがなく, 速度の  $x, y, z$  成分は平等である。例えば

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} \quad (4.4)$$

が成り立つ。上線は速度分布を用いた平均

$$\overline{X} = \frac{1}{N} \sum_i N_i X_i \quad (4.5)$$

を意味する。まず,  $v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = v^2$  により, 何も計算しなくても

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2} \quad (4.6)$$

であることがわかる。一方, 速度成分そのものについては, こう簡単にはいかないが

$$\overline{|v_x|} = \overline{|v_y|} = \overline{|v_z|} = \frac{1}{2} \overline{v} \quad (4.7)$$

である。絶対値としたのは, 各成分とも正負の方向にも偏りがなく,  $\overline{v_x} = \overline{v_y} = \overline{v_z} = 0$  だからである。 $|v| = \text{一定}$  の下で方向について平均すれば係数  $1/2$  が導かれることは, 右図または次の間で確かめてほしい。

問 2 半径  $r$  の球面で  $|z|$  の平均値を求めてみよ。

$$\left[ \overline{|z|} = \frac{1}{4\pi r^2} \int_{-r}^r |z| \times 2\pi r dz = \frac{1}{r} \int_0^r z dz = \frac{r}{2}, \text{ 一般に } \overline{|z|^n} = \frac{r^n}{n+1} \right]$$

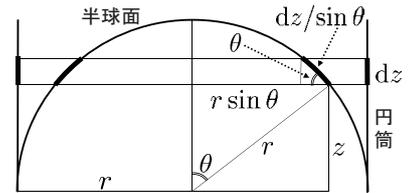
### 4.3 気体分子運動論

高等学校で物理を学んだ人は, (1) 分子が容器の壁に衝突して跳ね返るとき壁にどれだけの力積を与えるか, (2) 各分子は壁と壁の間を 1 秒間に何往復するか, を用いて気体が壁に及ぼす圧力を求めたことを覚えているだろう。しかしながら, (1) はともかく, 分子はたがいに激しく衝突しあっていると予想している以上, (2) は矛盾している。分子が容器の端から端まで直進することはあり得ないからである。ここではもう少し大学生らしい考察をしてみよう。

衝突数  $x$  軸に垂直な壁の微小面積  $dA$  に, 微小時間  $dt$  の間に衝突する速度  $v_i$  の分子は, 底面積が  $dA$ , 高さが  $v_{ix} dt$  の, 体積  $v_{ix} dt dA$  の柱状部分 (陰影部) に入っていなければならない。逆に, この中にいる速度  $v_i$  の分子は必ず  $dt$  の間に  $dA$  に衝突する<sup>1</sup>。速度  $v_i$  の分子の体積あたりの数密度は  $N_i/V$  だから, 壁の単位面積に単位時間に衝突する総分子数を  $\nu$  (にゆ) とすると, 衝突数は様々な速度の分子についての総和

$$\nu dA dt = \sum'_{v_{ix} > 0} \frac{N_i}{V} v_{ix} dt dA \quad (4.8)$$

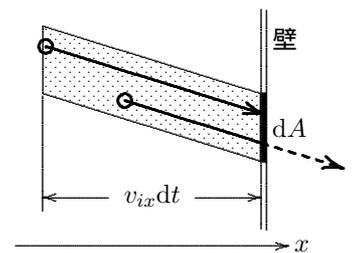
<sup>1</sup> この高さが後で求める平均自由行程 (分子が衝突と衝突の間に進む平均距離) よりも十分短いなら, 分子はこの中では他の分子と衝突することなく直進するとみなせる。



半球面の面積は円筒の面積に等しい: 半球面を厚さ  $dz$  で水平にスライスしたら, 面積は

$$2\pi r \sin \theta \times \frac{dz}{\sin \theta} = 2\pi r dz$$

となり, 高さ  $z$  によらず, これを包む円筒の場合と同じである。したがって重心の高さ, つまり  $|z|$  の平均は円筒と同じで,  $r/2$  である。



で与えられる。 $x$  軸の負の方向を向いた壁に衝突するのは  $v_x > 0$  の分子に限るから、和にはその制限をつけてある。しかしながら、等方性により  $x$  の正の向きと負の向きに速度分布の偏りはないので、この制限をはずし、代わりに 2 で割っておけばよく、

$$\nu = \frac{1}{2} \sum_i \frac{N_i}{V} |v_{ix}| = \frac{N}{2V} \frac{1}{N} \sum_i N_i |v_{ix}| = \frac{n}{2} \overline{|v_x|}, \quad \left( n = \frac{N}{V} \right) \quad (4.9)$$

となる。(注. この章では,  $n$  はモル数ではなく分子数密度である。) 前節の速度成分に関する公式 (4.7) を用いれば、以下の結論が得られる:

$$\text{壁への衝突数 } \nu = \frac{n}{4} \bar{v} \quad (4.10)$$

圧力 速度  $v_i$  の分子がもつ運動量を  $p_i$  とし、壁との衝突は弾性衝突であるとする。この分子は衝突して跳ね返る際の運動量変化の反作用として、壁に  $2p_{ix}$  の力積を与える。したがって圧力を  $P$  とすると、面積  $dA$  が  $dt$  の間に受ける力積 (= 力  $\times$  時間) は、先ほどと同様にして

$$\begin{aligned} (PdA) dt &= \sum_{v_{ix} > 0} 2p_{ix} \times \frac{N_i}{V} v_{ix} dt dA \\ &= \frac{N}{V} \frac{1}{N} \sum_i N_i p_{ix} v_{ix} dt dA = n \overline{p_x v_x} dt dA \quad (4.11) \end{aligned}$$

となる。最後の式は気体内の任意の面での圧力の定義 (運動量の出入りによる反跳) を与えており、等方性  $\overline{p_x v_x} = \overline{p_y v_y} = \overline{p_z v_z} = \overline{\mathbf{p} \cdot \mathbf{v}}/3$  により、以下の公式が得られる:

$$\text{圧力 } P = \frac{n}{3} \overline{\mathbf{p} \cdot \mathbf{v}} \quad (4.12)$$

普通の分子気体<sup>2</sup>では、分子の質量を  $m$  として  $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$  であるから、分子の運動エネルギーを  $\varepsilon = mv^2/2$  として ( $\varepsilon$  は (えぶしるん)<sup>≠</sup>)

$$\mathbf{p} \cdot \mathbf{v} = 2\varepsilon \quad (4.13)$$

である。したがって、体積あたりのエネルギー密度を

$$u = \frac{U}{V} = \frac{N\bar{\varepsilon}}{V} = n\bar{\varepsilon} \quad (4.14)$$

として、圧力とエネルギー密度の関係

$$P = \frac{2}{3} u \quad (4.15)$$

が得られる。一方、ボイル-シャルルの法則により

$$P = \frac{1}{V} \frac{N}{N_A} RT = \frac{N}{V} \frac{R}{N_A} T = nkT \quad (\text{注. } n = N/V) \quad (4.16)$$

<sup>2</sup> 光子気体 ( $\rightarrow$  7章) では速さはそろっていて光速  $c$  であるとして、 $\mathbf{p} \cdot \mathbf{v} = cp$  である。一方、電磁気学より  $P = u/3$  が導かれ ( $\rightarrow$  6章, p.70),  $\varepsilon = cp$  となる。

( $k = R/N_A = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$  はボルツマン定数<sup>3</sup>) であるから,

$$u = \frac{3}{2} nkT \quad \text{または} \quad U = \frac{3}{2} NkT \quad (4.17)$$

となり, 温度は運動エネルギーの平均と関係づけられる。エンタルピーは

$$H = U + PV = \frac{5}{2} NkT \quad (4.18)$$

となる。以上から理想気体の (モル) 比熱の公式

$$C_V = \frac{3}{2} R, \quad C_P = \frac{5}{2} R, \quad \gamma = \frac{C_P}{C_V} = 5/3 \quad (4.19)$$

が得られる。 $\gamma$  (がんま)<sup>4</sup> は比熱比である。ただし, ここではエネルギーとして分子の並進の運動エネルギーだけを考慮しているため, これは回転の運動エネルギーをもたない単原子分子気体のみに適用される結論である。また, 1分子あたりの運動エネルギーは

$$\frac{1}{2} \overline{mv_x^2} = \frac{1}{2} \overline{mv_y^2} = \frac{1}{2} \overline{mv_z^2} = \frac{1}{3} \frac{1}{2} \overline{mv^2} = \frac{1}{2} kT \quad (4.20)$$

となり

1自由度あたり運動エネルギーが  $kT/2$  ずつ配分される

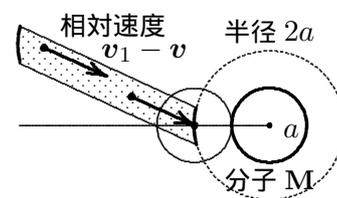
と言える。これは次章のエネルギー等分配則の一例である。2原子分子の場合, 回転の自由度2に対してやはり同じだけエネルギーが等分配されるとすれば,  $C_V = 5R/2$  となる。

問3 室温 (300 K) における酸素分子 (分子量 32) の平均の速さ  $\sqrt{\overline{v^2}}$  はおよそどれくらいか計算してみよ。[ 答: 480 m/s ]

## 4.4 平均自由行路 (mean free path)

運動エネルギーの平均値から, 気体中の各分子は常温でも毎秒数百メートルという猛烈な速さで飛び回っていることがわかるが, どの程度の距離をこの速さで直進できるのだろうか? 1つの分子が他の分子と衝突してから次に別の分子と衝突するまでに進む平均距離を平均自由行路, 平均時間間隔を衝突間時間という。これらの量は, 1つの分子が他の分子と1秒間に何回くらい衝突しているかを知ればわかる。

分子は半径  $a$  の球であるとしよう。1つの分子 M に注目すると, 単位時間にこれに対して衝突する分子数  $Z$  は, 分子 M の中心から半径  $2a$  の球の表面に中心が到達する他の分子の数だから, 1.3 で求めた単位面積あ



<sup>3</sup> 後に状態の実現確率とエントロピーの関係式で導入された定数である (→p.55)。アボガドロ数  $N_A$  は逆にこの値から精密に決めることができるようになった。ボルツマンのイニシャル B を付して  $k_B$  と書かれることが多いが, このノートでは煩雑さを避けるため単に  $k$  と書いている。たいていは温度との組み合わせで出てくるから分かると思う。

たりの衝突数  $\nu$  とこの球の表面積  $4\pi(2a)^2$  の積で与えられる。ただし、公式 (4.10) は静止した壁への衝突数である。今の場合注目した分子 M に対する相対速度、すなわち分子 M に乗った人から見た他の分子の速度  $v_1' = v_1 - v$  の大きさの平均値を用いなければならない。次節で導かれるマクスウェル分布を用いれば、これは  $\sqrt{2}\bar{v}$  で与えられ<sup>4</sup>

$$Z = 4\sqrt{2}\pi a^2 n \bar{v} \quad (4.21)$$

となる。1つの分子が単位時間に他の分子と衝突する平均回数が  $Z$  であるから、衝突間時間の目安は  $Z^{-1}$  である。平均自由行路  $\lambda$  は、平均の速さとして  $\bar{v}$  を用いれば

$$\lambda = \bar{v}Z^{-1} = \frac{1}{4\sqrt{2}\pi a^2 n} \quad (4.22)$$

となる。あくまでも目安であるから定数係数は厳密な意味をもたないが、けっこう大きな数値 (10 以上) を与えるから無視はできない。

分子の数は標準状態で  $V = 22.4\text{L}$  に  $N_A = 6.0 \times 10^{23}$  個だから

$$n = N_A/V \sim 2.7 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}, \quad \text{分子間距離} \sim n^{-1/3} \sim 3.3 \times 10^{-9} \text{ m}$$

水素分子で  $a \sim 0.5 \times 10^{-10} \text{ m}$ 、速さはおよそ  $2.0 \times 10^3 \text{ m/s}$  であるから

$$\lambda \sim 8.3 \times 10^{-7} \text{ m}, \quad Z^{-1} \sim 4.2 \times 10^{-10} \text{ s}$$

である。普通の状態の気体では、分子間の平均距離は分子半径の数 10 倍、平均自由行路は更にその数 10 倍程度になる。気体中の分子は、毎秒数百メートルないし数キロメートルの速さで好き勝手な方向に、この程度の距離を 100 億分の 1 秒くらいの間だけ、直線運動をしているのである。我々が空気中の酸素や窒素分子のこの暴走を感じないのは、このためである。

## 4.5 マクスウェル速度分布

ここまでは速度分布の形については等方性以外には何も使っていない。実際にはどのような形をしているだろうか。いろいろな考え方から導かれ (付録 C)、実験でも確かめられているのがマクスウェル分布である。 $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$  として以下のように表される：

$$f(v_x, v_y, v_z)dv_x dv_y dv_z = n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv_x dv_y dv_z \quad (4.23)$$

<sup>4</sup>  $\overline{v_1'}$  ではなく  $\sqrt{\overline{v_1'^2}}$  (2乗平均根速度) であれば、係数  $\sqrt{2}$  は等方性を用いて

$$(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v})^2 = \overline{v_1^2} - 2\overline{\mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{v}} + \overline{v^2} = 2\overline{v^2} \quad (\text{各分子は平等だから } \overline{v_1^2} = \overline{v^2})$$

と簡単に導かれる。(2つの分子の速度  $v, v_1$  の間の角を  $\theta$  とすれば、 $\mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{v} = v_1 v \cos \theta$  であり、いろんな角度で等方的に衝突するから、第2項の平均は0である。)

$m$  は分子の質量,  $n$  は分子数の密度である。指数関数  $e^X$  の変数  $X$  が複雑なときは,  $\exp(X)$  と書く。指数関数の性質,  $e^{X+Y+Z} = e^X e^Y e^Z$  により, 速度の各成分について正規分布 (ガウス分布) の形になっている。係数は積分したら分子数密度  $n$  になるように, ガウス積分公式<sup>5</sup> を使って決められている。

速さの分布 マクスウェル分布は等方的であるから, これを速さについての分布の形に書き換えることができる。速さ (速度の大きさ) が  $v \sim v + dv$  の間にある体積あたりの分子数を  $F(v)dv$  とすると, 速度空間の体積要素を  $dv_x dv_y dv_z = 4\pi v^2 dv$  ととることにより

$$F(v)dv = 4\pi n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv \quad (4.24)$$

となる。これから, 脚注の公式を用いて速さの平均値  $\bar{v}$  が求められる。

$$\bar{v} = \frac{1}{n} \int_0^\infty v F(v) dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \simeq 1.128 v_{\max} \quad (4.25)$$

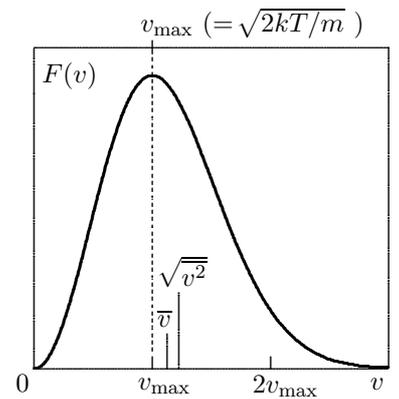
これに対して  $\sqrt{v^2}$  を 2 乗平均根速度 (r.m.s.) という。これは分布を導く際に, 温度を用いて  $mv^2/2 = 3kT/2$  となるように係数を決めるから, 計算は不要で

$$\sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3\pi}{8}} \bar{v} \simeq 1.085 \bar{v}$$

となる。さらに標準偏差を求めると

$$\sqrt{(v - \bar{v})^2} = \sqrt{v^2 - (\bar{v})^2} \simeq 0.422 \bar{v} \quad (4.26)$$

となり, 速さの分布は図のようにかなり広がったものになる。



## 4.6 マクスウェル-ボルツマン分布

大気のように, 気体分子に働いている重力などの外力の影響を無視できない場合には, 空間分布を一様と仮定するわけにはいかない。外力の位置エネルギーを  $\varphi(\mathbf{r})$  (ふあい)† としよう。今度は, 位置  $\mathbf{r} = (x, y, z)$  と速度  $\mathbf{v} = (v_x, v_y, v_z)$  を合わせた 6 次元の空間をセルに分け, 各セル  $i$  には位置エネルギーもあわせた 1 分子の力学的エネルギー

$$\varepsilon_i = \frac{1}{2} m v^2 + \varphi(\mathbf{r}) \quad (4.27)$$

<sup>5</sup> ガウス積分公式 (注.  $n = 0$  のとき  $n! = 1$ , また第一式の分子も 1 である。)

$$I_{2n}(a) = \int_0^\infty x^{2n} e^{-ax^2} dx = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2n-1)}{2^{n+1}} \sqrt{\frac{\pi}{a^{2n+1}}}, \quad I_{2n+2}(a) = -\frac{\partial}{\partial a} I_{2n}(a)$$

$$I_{2n+1}(a) = \int_0^\infty x^{2n+1} e^{-ax^2} dx = \frac{n!}{2a^{n+1}}, \quad I_{2n+3}(a) = -\frac{\partial}{\partial a} I_{2n+1}(a)$$

を対応させる。マクスウェル分布を導いた考え方（付録 C）はそのまま適用することができて、今の場合の平衡分布は

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) dx dy dz dv_x dv_y dv_z = n_0 \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left[ -\frac{1}{kT} \left( \frac{1}{2} m v^2 + \varphi(\mathbf{r}) \right) \right] dx dy dz dv_x dv_y dv_z \quad (4.28)$$

となる。これをマクスウェル-ボルツマン分布という。係数  $n_0$  は未定のまま残しておく。この分布 (4.28) は、指数関数の性質  $e^{X+Y} = e^X e^Y$  を使えば、位置  $\mathbf{r}$  と速度  $\mathbf{v}$  についての分布のかけ算で表されるから、それぞれを独立に扱うことができる。

空間分布 これを速度変数 ( $v_x, v_y, v_z$ ) について積分してしまえば、位置によって変わる空間的な分子数密度<sup>6</sup>

$$n(\mathbf{r}) = \iiint f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) dv_x dv_y dv_z = n_0 \exp \left( -\frac{\varphi(\mathbf{r})}{kT} \right) \quad (4.29)$$

が得られる。未定であった定数  $n_0$  は、位置エネルギーの基準点 ( $\varphi = 0$  となる位置) における密度であるとすればよい。

例えば、一様な重力のもとで、温度が一定とみなせる高さの範囲では、

$$n(z) = n(0) \exp \left( -\frac{mg}{kT} z \right)$$

の形で分子数密度  $n$  (および圧力  $P = nkT$ ) が減少する。分子量を  $M$ 、モル気体定数を  $R$  とすれば、 $z$  の係数を  $mg/kT = Mg/RT$  で書くこともできる。空気の場合、 $T \simeq 300 \text{ K}$ 、 $M \simeq 30 \text{ g/mol}$  とすれば  $RT/Mg$  は約 8500 m、世界最高峰の高さ程度であり、この高さで空気の密度 (圧力) は地上の  $1/e \simeq 0.37$  倍くらいになる。実際の気中では、対流によって空気が上昇する際に断熱膨張するから、上空に上がるにしたがって温度は下がるが、成層圏 (~50 km) あたりまでは 200 K ~ 300 K である。それより上空では大気の密度は地上の 0.1 % 程度になり、もはや対流は起こらず、温度は逆に上昇する。

また、気体が回転容器の中で容器とともに一様な角速度  $\omega$  (おめが)<sup>\*</sup> で回転しているときには、回転系において形式的に遠心力のポテンシャル  $\varphi(r) = -m\omega^2 r^2/2$  を用いればよい。

問 4 単位断面積をもつ空気柱の、高さ  $z$  と  $z + dz$  の間の層に対する重力と圧力差の力学的つりあい条件から、上の結果を導いてみよう。

<sup>6</sup> マクスウェル-ボルツマン分布は、本来は各分子の位置や速度の実現確率の従う確率法則として導かれる。理想気体のように多数の気体分子がほとんど独立に振舞う場合には、分子の集団がこの確率にしたがって位置と速度の 6 次元空間に分布するとみなすことができる。すなわち、分子の集団をあたかも統計集団 (次章) のように扱っている。

## 5

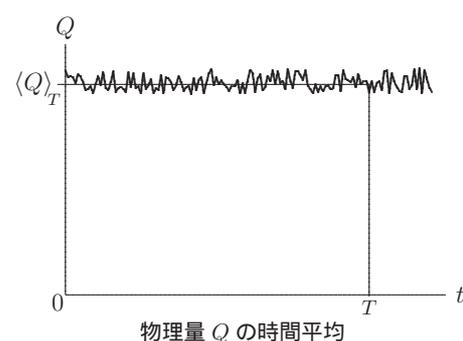
# 統計力学の基礎

物質のマクロな性質（熱力学）とそれを構成する分子のミクロな性質（力学）を結びつけるのが統計力学であり，物質の性質を探求する物性物理学の基礎となる。前章で，気体のマクスウェル-ボルツマン分布で導入した確率的な考え方を一般化する形で統計力学を導き，かつその簡単な応用を扱う。統計力学，とりわけミクロな見地からエントロピーを理解するためには，量子力学 — ミクロ（微視的）な状態は状態 1，状態 2，... と番号づけて数えることができる — が必須である。一方，次章で見るとように量子力学は，統計力学から導かれる結論がミクロの世界の現実とあわなくなったことから生まれたという歴史をもつ。

### 5.1 統計力学のアイデア

物質を構成する分子は，熱平衡状態であってもその位置や速度を激しく変えている。つまり，物質の状態を個々の分子の運動状態まで立ち入って詳しく記述するなら，微視的状态は刻々変化していくにもかかわらず，熱平衡状態では巨視的（マクロ）な状態は時間的にほとんど変化しない。おそらく，ミクロな時間変化を均した物理量の時間平均が観測されているに違いない。そこで，前章の「分子の速度の定常な確率分布」という考えにならって，微視的状态の実現確率の分布という概念を導入する。微視的状态は刻々変化していくが，十分長い時間をかけて各微視的状态が実現する頻度を積算していけば，その頻度分布から実現確率の定常な分布が求められよう。そこで，最初からこの確率分布を用いた統計平均を計算すれば，マクロな物理量の熱平衡状態における値が得られるに違いない。比喩的に言うなら，1つのサイコロを繰り返し転がす代わりに，同等なサイコロをたくさん用意しておいて一度に転がしてもよいではないかというわけだ。この仮想的なサイコロの集まりを統計集団（アンサンブル）という。

しかしながらこの確率分布を，物質系を構成する分子の運動方程式を解いて求めることは，実際上できない相談である。そこで実際には，条件に応じて妥当と思われる確率分布を仮定して見切り発車する。そこから導か



物理量  $Q$  の時間平均  
例えば，容器の中のある部分体積中の分子の数。測定時間  $T$  がある程度長ければ平衡値に達する。

れる結論が現実の現象を正しく反映しているかどうかを振り返って検証することになる。この仮定の理論的な根拠づけは、歴史的にはエルゴード問題といわれる高度な数学的課題であった。

$N$  個の分子系の微視的状态 (力学的状态) を記述するには、座標と速度成分が全部で  $6N$  個、この  $6N$  個の変数に対して分子間の引力や衝突を考慮した連立微分方程式を解かなければならない。現在のコンピュータは 1 秒間に 1 ギガ (=  $10^9$ ) ビット程度のデータ処理ができるが、それでもアボガドロ数 ( $\sim 10^{23}$ ) 程度のデータを処理するには、大きなビル規模の膨大なメモリを用意した上で、なおかつ宇宙の年齢 ( $\sim 10^{17}$  秒) をはるかに超える時間がかかるのである。

### 5.2 大きな数の性質

アボガドロ数くらいの大きな数になると、通常の数では予期できないような思わぬ性質が現れる。これは統計力学の根幹をなしており、他の分野でもよく用いられるので、まず最初にふれておこう。

**中心極限定理**  $N$  個の独立な分子が箱の中に入っており、どの分子をとっても、箱の中のどこにいる確率も一様であるとしよう。簡単のため、個々の分子が「右半分にいるか」、「左半分にいるか」の区別を、「微視的状态」と呼ぼう。 $N$  分子での組み合わせは、全部で  $W = 2^N$  通りあり、これが「全微視的状态数」である。このうち、どの分子でもいいから、とにかく「右に  $n$  個」入っているような状態 — こちらは「巨視的状态」と呼ぼう — に属する微視状态数は、 $N$  個から  $n$  個を選ぶ組み合わせ数

$$G(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!}, \quad W = \sum_{n=0}^N G(n) = 2^N \quad (5.1)$$

である。組み合わせの数  $G(n)$  が最大になる「最もありふれた状態」は、右左半々に分かれた状態である。この最大値  $G_{\max} = G(N/2)$  は、大きな整数に対して成り立つスターリングの公式、

$$\log M! \simeq M(\log M - 1) \quad (5.2)$$

を用いると

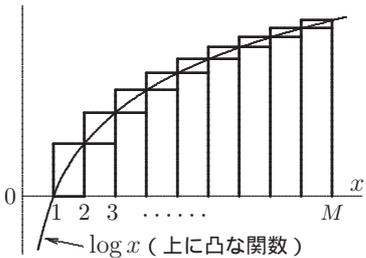
$$\begin{aligned} \log G_{\max} &\simeq N(\log N - 1) - 2 \times \frac{N}{2} \left( \log \frac{N}{2} - 1 \right) \\ &= N \log 2 = \log 2^N = \log W \end{aligned} \quad (5.3)$$

となり、「部分が全体に等しい?」という奇妙な結果が得られる。近似の程度を知るためにもう少し精度の高い漸近公式<sup>1</sup> (左の近似とは別 → p.54)

$$\log M! = M(\log M - 1) + \frac{1}{2} \log M + \log \sqrt{2\pi} + O(M^{-1})$$

<sup>1</sup>  $\log M!$  の誤差は (5.2) なら  $M = 90$  で、この公式なら  $M = 4$  で 1% 以下になる。

Stirling の公式の初等的な説明



$$\log M! = \sum_{x=1}^M \log x \quad (\log 1 = 0)$$

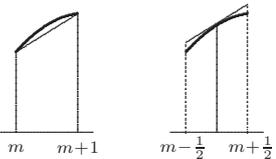
$$\sum_{x=1}^{M-1} \log x < \int_1^M \log x \, dx < \sum_{x=2}^M \log x$$

$$\begin{aligned} &\text{定積分 } M(\log M - 1) + 1 \\ &\simeq \text{上限} \cdot \text{下限の平均 (「台形公式」)} \\ &= \log M! - \frac{1}{2} \log M \end{aligned}$$

より、

$$\log M! \simeq M(\log M - 1) + \frac{1}{2} \log M + \alpha, \quad \left( \frac{7}{8} + \frac{1}{8M} < \alpha < 1 \right)$$

$\alpha$  の上下限は、 $\log x$  が上に凸な関数であることを用いて示すことができる。



を用いれば、次式を得る。

$$\frac{\log G_{\max}}{\log W} = 1 - \left( \frac{\log \sqrt{N}}{N} \text{ 程度の量} \right) \quad (5.4)$$

したがって、 $N$  が十分大きいときには、 $N$  に比例する量の範囲で  $\log G_{\max}$  と  $\log W$  は等しい。すなわち、2つの量の対数の比が1に近づくという意味で次の非常に一般的な結論が得られる：

『微視状態数が最大の状態（ありふれた状態）が、全微視状態の圧倒的部分を占める』

実際に右半分にいる分子の個数  $n$  の平均値、およびその標準偏差を計算してみよう。右側に  $n$  個の分子がいる確率は

$$P(n) = \frac{G(n)}{W} = \frac{1}{2^N} \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

すなわち二項分布で与えられる。母関数

$$f(s) = \sum_{n=0}^N P(n)s^n = \frac{1}{2^N} (1+s)^N$$

を利用すれば

$$\bar{n} = \sum_{n=0}^N nP(n) = f'(1) = \frac{N}{2}$$

$$\overline{n(n-1)} = \sum_{n=0}^N n(n-1)P(n) = f''(1) = \frac{N(N-1)}{4}$$

$$\text{よって } \overline{n^2} = \overline{n(n-1)} + \bar{n} = \frac{N(N+1)}{4}$$

これより

$$\text{分散 } \overline{(n-\bar{n})^2} = \overline{n^2} - \bar{n}^2 = \frac{N}{4}, \quad \text{標準偏差 } \sqrt{\overline{(n-\bar{n})^2}} = \frac{\sqrt{N}}{2}$$

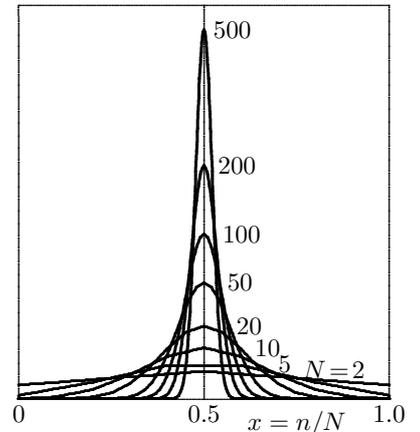
が得られる。右側にいる分子の比率を表す変数  $x = n/N$  を用いるならば

$$\text{平均 } \bar{x} = \frac{1}{2}, \quad \text{標準偏差 } \sqrt{\overline{(x-\bar{x})^2}} = \frac{\sqrt{\overline{(n-\bar{n})^2}}}{N} = \frac{1}{2\sqrt{N}} \quad (5.5)$$

と、 $N$  が大きくなるにしたがって平均値からのはずれが小さくなり、図のように  $N$  の増大に伴って確率分布が平均値  $1/2$  の位置に集中していくことがわかる。 $x$  についての確率分布  $p(x)$  は、確率の集中した中心部 ( $x \sim 1/2$ ) で  $\log p(x)$  を展開することにより、

$$p(x)dx = \sqrt{\frac{2N}{\pi}} \exp \left[ -2N \left( x - \frac{1}{2} \right)^2 \right] dx$$

となり、正規分布（ガウス分布）で近似されることを示すことができる。これは一般に中心極限定理と呼ばれる性質の一例である。



右にいれば  $X_i = 1$ , 左にいれば  $X_i = 0$ , その確率が  $1/2$  ずつという確率的な変数を考える。そうすると、「右にいる分子の数」は,  $X = X_1 + X_2 + \dots + X_N$  で与えられる。一般に, このように独立な確率変数の和で表されるような確率的な量は,  $N$  が十分大きいとき正規分布に従う(中心極限定理)。例えばプログラミングでは, 正規乱数を発生させる原理として用いられることがある。 $X_i$  が 0 か 1 かではなく  $[0, 1]$  間の連続な一様乱数のときは,  $N = 10$  くらいでもほとんど正規分布に近いものが得られる。

$n$ 次元の球の表面積と体積\* 半径を  $r$  として

$$S_n(r) = \frac{2\pi^{n/2} r^{n-1}}{\Gamma(n/2)}, \quad V_n(r) = \frac{1}{n} \frac{2\pi^{n/2} r^n}{\Gamma(n/2)} = \frac{\pi^{n/2} r^n}{\Gamma(n/2 + 1)} \quad (5.6)$$

分母の  $\Gamma(x)$  はガンマ関数

$$\Gamma(x+1) = \int_0^\infty e^{-t} t^x dt = \int_0^\infty e^{x \log t - t} dt$$

で,  $x$  が負でない整数のときは  $\Gamma(x+1) = x!$  に等しく, 十分大きな正の実数  $x$  に対してやはりスターリングの公式

$$\Gamma(x+1) \simeq e^{x(\log x - 1)} \sqrt{2\pi x} = \left(\frac{x}{e}\right)^x \sqrt{2\pi x} \quad (5.7)$$

が成り立つ。このとき, 十分大きな  $n$  に対して以下の結論が得られる:

$$\frac{\log r S_n(r)}{\log V_n(r)} \simeq 1, \quad \text{または} \quad \frac{\log S_n(r)}{\log V_n(r)} \simeq 1 \quad (5.8)$$

やはり対数の比の意味で, 表面積も体積も同じ程度の大きさである。

注 . 半径  $r$  は  $n^{1/2}$  (あるいは  $n$ ) 程度に大きくてもかまわない。(→ p.56)

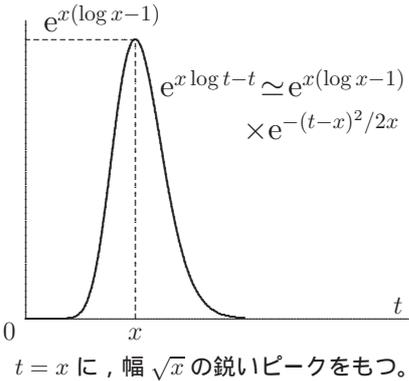
### 5.3 ミクロカノニカル分布

等確率の原理 平衡状態において同じエネルギー値を与える非常に多くの異なる微視的状态が存在するが, 熱力学ではこの微視的状态の差異は区別しない。したがって, エネルギーの値で区別されない以上, 個々の微視的状态にあらかじめ偏見をもち込むわけにはいかないと考え,

孤立系では, 同じエネルギーをもつすべての微視的状态は<sup>2</sup>  
等しい実現確率をもつ

と仮定する。この仮定を等確率の原理といい, この確率分布をミクロカノニカル分布という。これは, コイントスで「表・裏の出る確率は  $1/2$  ずつ», あるいはサイコロの「6つの目が出る確率は  $1/6$  ずつ」ということを暗黙の約束にしてゲームに興じるのと同じことである。この暗黙の約束は誰も否定しないが証明もできない。

<sup>2</sup> エネルギー  $E$  が連続な場合は「 $E$  と  $E+dE$  の間のすべての微視的状态は」とする。



$$\Gamma(x+1) = \left(\frac{x}{e}\right)^x \sqrt{2\pi x} \times \left(1 + \frac{1}{12x} + \frac{1}{288x^2} - \frac{139}{51840x^3} - \dots\right)$$

## &lt;ミクロカノニカル分布の使い方&gt;

まず、全エネルギーが  $E$  (気体であれば全エネルギーが  $E$  で体積が  $V$ ) になるような、全ての微視状態の数、全状態数  $W(E)$  (または  $W(E, V)$ ) を求める。このときエントロピーが以下で与えられる：

$$\text{ボルツマンの原理} \quad S = k \log W \quad (5.9)$$

これについては、すぐあとで検討する。係数  $k$  をボルツマン定数という。エントロピーがエネルギー (および体積) の関数として与えられれば、あとは熱力学の関係式 (熱力学の  $U$  の代わりに  $E$  とする) を用いて他の量を定義できる：

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E = \frac{P}{T} \quad (5.10)$$

例1 2準位系 エネルギーが  $0$  と  $\varepsilon$  の2つの値だけをもつような粒子  $N$  個の系。(おそらく統計力学の応用例で最も簡単な系である。)

全エネルギーが  $E$  となる微視状態は、 $N$  個からエネルギーが  $\varepsilon$  になっている粒子  $E/\varepsilon (= M)$  個を選び出す組み合わせの数だけあるから、

$$W = \frac{N!}{M!(N-M)!}$$

ここでも  $\log W$  にスターリングの公式を適用して

$$\begin{aligned} \frac{S}{k} &= N(\log N - 1) - M(\log M - 1) - (N-M) [\log(N-M) - 1] \\ \frac{1}{T} &= \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{\partial S}{\partial M} \frac{dM}{dE} = \frac{k}{\varepsilon} [\log(N-M) - \log M] = \frac{k}{\varepsilon} \log \frac{N-M}{M} \end{aligned}$$

これを  $M$  について逆に解くと、温度と内部エネルギーの関係が得られ、

$$\frac{M}{N} = \frac{1}{1 + e^{\varepsilon/kT}}, \quad \text{よって} \quad E = \frac{N\varepsilon}{1 + e^{\varepsilon/kT}} \quad (5.11)$$

となる。これ以降も内部エネルギーは  $U$  の代わりに  $E$  で表すことになる。

例2 理想気体  $N$  個の単原子分子の座標と運動量成分に、それぞれ通し番号  $i = 1, 2, \dots, 3N$  をつけた、全部で  $6N$  個の「座標」

$$(x_1, x_2, \dots, x_{3N}, p_1, p_2, \dots, p_{3N}) \quad (5.12)$$

で構成される空間を  $\Gamma$  (ガンマ)\* 空間という。気体の場合、全状態数は

$$W = \frac{1}{h^{3N} N!} \times \{ \text{相当する } \Gamma \text{ 空間の体積} \} \quad (5.13)$$

与えられる。—  $h$  はプランク定数であり、この因子の説明は量子力学を待たなければならない (→p.81)。要するに位相空間の体積という連続な量に状態の数 (かず) を対応させるために、体積を1杯, 2杯, ... と数えるためのメジャー

カップが必要なのである。ただし、同程度のものならどんなカップを採用しても熱力学量の計算結果には影響しない。 $N!$  は、現実の気体や液体のように状態が加法的である（全体は部分の和で表される）にもかかわらず、すべての分子が体積全体を動き回り空間を共有するとして状態数を数える場合には、これがないとエントロピーや自由エネルギーなどの状態量の計算結果が加法的<sup>3</sup>にならない。

理想気体の場合、エネルギーは運動エネルギーだけである。したがって、 $\Gamma$  空間の体積のうち座標部分からの寄与は、各分子が容器の体積  $V$  を与えることから  $V^N$  である。運動量部分は、 $3N$  次元の半径  $\sqrt{2mE}$  の球、

$$\sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} = E, \quad \text{すなわち} \quad \sum_{i=1}^{3N} p_i^2 = 2mE \quad (5.14)$$

の表面積  $\times$  微小な厚さ ( $\sqrt{2m(E+\Delta E)} - \sqrt{2mE} \approx \sqrt{m/2E} \Delta E$ ) である。あとで対数を計算し、 $N \gg 1$  とする上では、球の表面積を球の体積で置き替えても差し支えなく ( $\rightarrow 5.2$ )、気持ちの悪い「微小な厚さ」も結果には消えてしまう。以上より、体積の公式 (5.6) を用いて

$$W(E, V) = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(3N/2 + 1)} (2mE)^{3N/2} \quad (5.15)$$

となる。この対数を  $N!$  とガンマ関数に対するスターリングの公式 ( $\rightarrow p.54$ ) を用いて計算し、分子数  $N$  に比例しない小さな項は捨ててしまえば

$$S(E, V) = Nk \left( \log \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \log \frac{2E}{3N} + \frac{5}{2} + \log \frac{(2\pi m)^{3/2}}{h^3} \right) \quad (5.16)$$

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_V = \frac{3Nk}{2E}, \quad \frac{P}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_E = \frac{Nk}{V} \quad (5.17)$$

以上のように、等確率の原理から、すでに知られている理想気体の諸性質

$$E = \frac{3}{2} NkT, \quad PV = NkT \quad (5.18)$$

が得られ、 $N_A = R/k$  であることが導かれた。 ( $\rightarrow p.47$ , 脚注)

ボルツマンの原理\* 付録 C で導かれているように、エネルギー一定の条件のもとで最もありふれた状態、微視状態数が最大の組み合わせは

$$N_i = e^\alpha e^{-\beta \epsilon_i}, \quad \beta = 1/kT \quad (5.19)$$

で与えられる。係数  $e^\alpha$  は、粒子数に対する条件、 $\sum_i N_i = N$  より

$$e^\alpha = N / \sum_i e^{-\beta \epsilon_i} \quad (5.20)$$

<sup>3</sup> 粒子数密度  $N/V$  を与えたとき粒子数  $N$  に比例するという意味。この限りでは  $N!$  である必要はなく  $N^N$  でもよい。 $N!$  は  $N$  個の同種分子を番号付けて区別する入れ替えの自由度に相当し、「どの分子がどこにいるか？」の子細を気にしては平衡状態そのものが存在しないという熱力学の基本的立場に合致している。同種粒子を入れ替えただけ異なる状態を区別しないとき、ギブスの generic phase という。量子力学では希薄の極限で  $N!$  分母が得られる ( $\rightarrow 12.1$ ) が、 $N!$  の根拠は古典統計力学にある ( $\rightarrow [232]$ )。

となる。これを (C.2) に代入して整理すれば以下の関係が得られる：

$$\log G_{\max} = N \log \left( \sum e^{-\beta \varepsilon_i} \right) + \beta E \quad (5.21)$$

外からの仕事がなく容器の体積（形）が一定に保たれるとき，力学的なセル構造は変わらず，各セルのエネルギーを代表する  $\varepsilon_i$  は定数である。（注： $\varepsilon_i$  は量子力学の「エネルギー準位」に相当し，外から準静的な仕事をされて体積が変わると変化する。）この条件で第 1 項の微小変化を計算すると

$$Nd \left[ \log \left( \sum e^{-\beta \varepsilon_i} \right) \right] = - \frac{N \sum \varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i} d\beta}{\sum e^{-\beta \varepsilon_i}} = -E d\beta \quad (5.22)$$

これと第 2 項の微小変化， $\beta dE + E d\beta$  をあわせると

$$d(\log G_{\max}) = \beta dE \quad (5.23)$$

となる。体積一定（仕事なし）の場合のエネルギー変化量は熱であるから

$$d(\log G_{\max}) = \frac{dQ}{kT} \quad (\beta = 1/kT) \quad (5.24)$$

したがって，(2.19) によるエントロピーの定義  $dS = dQ/T$  により

$$k \log G_{\max} = S \quad (5.25)$$

の関係があると推量できる。 $N$  が十分大きいとき， $\log G_{\max}$  を  $\log W$  と置き換えてもよかったから，以下のボルツマンの原理が得られる：

$$S = k \log W \quad (5.26)$$

後に情報エントロピー（→p.65）にも応用されたこの関係式は，もっと一般的に以下のようにして納得することができる。——トランプのカードを赤と黒に仕分けておいてからシャッフルしていくと，次第に赤と黒がまんべんなく混ざった状態になり，もはや変化がなくなったと思われる段階でゲームを始める。このように何も細工しない自然な変化では，時間の経過とともに「よりありふれた状態」が実現されるようになる。この「よりありふれた」を量的に表す実現確率に対応するのが，「同じ状態とみなせるような微視的な組み合わせ — 仲間 — がどれくらいあるか」を表す状態数  $G$  である。すなわち，系の状態は自然と実現確率  $G$  が増大する方向に向かい，ある程度の時間がたつと  $G$  が最大の平衡状態に達する。これがエントロピー増大則に対応していると考えれば，エントロピー  $S$  と状態数  $G$  は増加関数の関係にあると考えられる。ここで，2 つのほとんど独立な系から成る系を考えると，状態数（組み合わせ数）は各部分系の状態数のかけ算， $G = G_1 G_2$  である。[例：一方が 3 通りの組み合わせ，他方が 5 通りの組み合わせをもっているとき，あわせた系は  $3 \times 5 = 15$  通りの組み合わせをもつ。] 一方，エントロピーは加法的な量であり， $S = S_1 + S_2$  でなければならない。こ

雑書庫 [225] 「プランクの熱放射公式」参照

の積と和を関係づけるのは、 $\log(G_1 G_2) = \log G_1 + \log G_2$  をみたく対数関数しかない。平衡状態では再び  $\log G_{\max} \sim \log W$  の関係を用いれば (5.26) が得られる。係数  $k$  はプランクによって導入され、ボルツマン定数と名付けられた。

エルゴード仮説\* エルゴード的という概念は他分野でも比喩的に使われるので概略を述べておく。「エルゴード」はギリシャ語由来でエネルギー軌道の意味である。ここでいう軌道は、先ほどの  $6N$  次元の  $\Gamma$  空間における軌道である。系の微視的状态はこの空間の点で表現され、この点が運動方程式に従って時間とともにエネルギー一定の条件をみたしながら軌道を描く。ある瞬間の微視的状态が決まれば、運動方程式により次の瞬間の状态は一意的に決まる ( $\rightarrow$ p.83) から、軌道は交差することはない。エルゴード仮説は「この軌道は(ほとんど)どこから出発しても時間を十分に長くとれば、エネルギー一定の面上のほぼ全ての部分を余すことなく、しかも均等に通過する」という仮定である。(注・正確には面ではなくエネルギーが  $E$  と  $E + dE$  の間の微小な厚さをもつ体積内で均等)

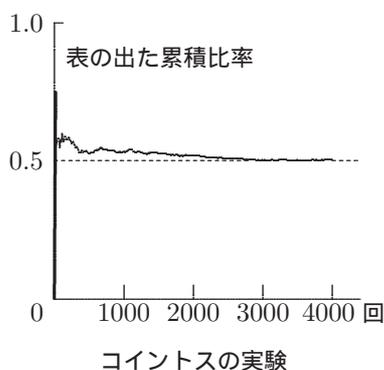
これが一般的に示されるなら等確率の原理は正しい。しかしながらこれを示すことができるのは限られた例だけであり、逆に成り立たないことが示された例もある。しかも、たとえ成り立つとしても、その全ての状態が出尽くすには  $10^{10^{10}}$  「1の後ろに0が100億個並んだ数」年(秒でもいい)という、途方もない膨大な時間(ポアンカレの再帰時間)がかかるのである。コイントスなら少し時間をかけて実験すれば確率  $1/2$  に近づいていくことを確かめることはできようが、今の場合に等確率の原理を確かめるのは、このように超絶絶望的である。

しかしながら実際には熱平衡状態という安定した状態が実在し、簡単に観測できる。こんな宇宙や物質の年齢、 $10^{10}$  (100億)年をさえもはるかに超えた時間ではなく、現実的な時間内——物理量の測定に要するほんの一瞬の時間——で等確率的になっていないと困るのである。統計学的に言えば、有限時間内に実現される微視的状态のほとんどは母集団の中の「ありふれた標本」「典型的標本」であって、特異な標本を次々にサンプリングしているようなことになっていなければよい。すでに5.2節で見たように、アボガドロ数程度の分子数の系では、最もありふれた状態からはずれた状態は、めったに起こることはない。

問1 トランプのジョーカーを除いた52枚のカードを、1秒間に1回の速さでシャッフルするとして、全ての組み合わせが出尽くすのにかかる時間、つまり新品のときと全く同じ配列に遭遇するまでの時間は、およそどれくらいになると期待されるか?[答:  $52!$  秒  $\sim 2.5 \times 10^{60}$  年。  $N = 52$  でもこれくらいかかる!]

## 5.4 カノニカル分布

温度が一定に保たれた系では、エネルギーは一定ではない。実現される系の全エネルギーの値(エネルギー準位)が  $E_1, E_2, E_3, \dots$  , エネルギーが  $E = E_i$  となるような組み合わせ数(微視状态数)を  $G_i$  とすると



き，エネルギー  $E_i$  の状態が実現される確率は

$$P_i = \frac{1}{Z(\beta)} G_i e^{-\beta E_i} \quad (\beta = 1/kT) \quad (5.27)$$

で与えられる。これをカノニカル分布という。 $Z(\beta)$  は確率の規格化定数で，分配関数と呼ばれ，（量子力学的な扱いは「雑書庫」[216] 参照）

$$Z(\beta) = \sum_i G_i e^{-\beta E_i} \quad (5.28)$$

である。エネルギーが連続な場合は，エネルギーが  $E$  から  $E + dE$  の間にあるような状態が実現する確率は以下となる：

$$P(E)dE = \frac{1}{Z(\beta)} G(E) e^{-\beta E} dE \quad (5.29)$$

$$Z(\beta) = \int_{E_0}^{\infty} G(E) e^{-\beta E} dE \quad (5.30)$$

$E_0$  は実現されるエネルギーの最小値（ $-\infty$  でもよい）である。 $G(E)$  はエネルギーが  $E$  から  $E + dE$  の間にあるような微視状態の数（状態密度）

$$(W(E) = ) G(E)dE = \sum_{E \leq E_i \leq E+dE} G_i \quad (5.31)$$

であり，図のようにエネルギー  $E$  とともに急激に増大する関数である。

(5.27) はマクスウェル-ボルツマン分布と似ているが，マクスウェル-ボルツマン分布が理想気体のように分子がほとんど独立な系の，1 分子のエネルギー  $\epsilon_i$  の確率分布であったのに対し，(5.27) のエネルギー  $E_i$  は， $N$  分子系全体のエネルギーである。また，扱う系は独立な分子の集まりであると限定する必要はなく，分子間に強い相互作用のある一般の系でよい。逆に気体の中の 1 個の分子に注目し，残りの圧倒的部分は温度を一定に保っている熱浴（後述 → p.61）と考えてカノニカル分布を適用すれば，マクスウェル-ボルツマン分布が得られる。

<カノニカル分布の使い方>

まず，分配関数  $Z(\beta, V)$  を計算すれば，エネルギーの平均値は

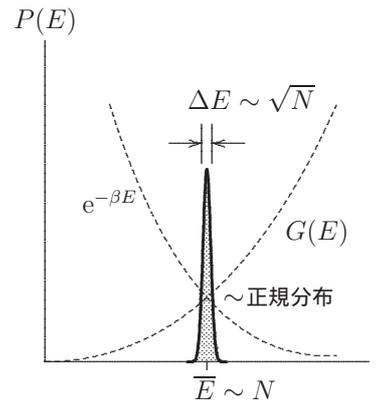
$$\bar{E} = \frac{1}{Z} \sum_i E_i G_i e^{-\beta E_i} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \log Z}{\partial \beta} \quad (5.32)$$

で与えられる。 $\beta = 1/kT$  であるから，これを  $T$  についての微分に書き換え，ギブス-ヘルムホルツの関係式 (3.16) と比較すると

$$\left( \frac{\partial k \log Z}{\partial T} \right)_V = \frac{\bar{E}}{T^2} = -\left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad (5.33)$$

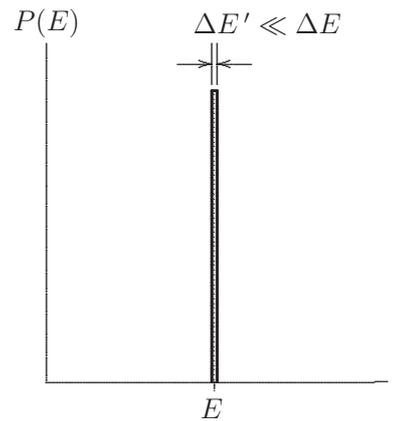
となり，ヘルムホルツの自由エネルギーが

$$F = -kT \log Z \quad (5.34)$$



カノニカル分布

平均値が粒子数の程度  $\bar{E} \sim N$  であるのに対して幅は  $\Delta E \sim \sqrt{N}$ ，すなわち， $\Delta E/\bar{E} \sim 1/\sqrt{N} \ll 1$  である。（→ 次ページの問 2）この幅のためミクロカノニカル分布の場合に比べてエントロピーは， $\log \sqrt{N}$  の程度に大きくなる。→ 雑書庫 [231]



ミクロカノニカル分布

与えられたエネルギー  $E$  を中心にして，状態を同一視できる程度の幅  $\Delta E'$  の中に確率 1 を集中する。

$T$ に加えて変数  $V$  についても、直接

$$\left(\frac{\partial k \log Z}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{P}{T}$$

を示す必要がある。→ 講義ノート『統計物理学』演習問題 19 と解答参照。

なお、エネルギー  $E$  についての積分  $Z$  は、問 2 により  $\log Z$  の  $N$  に比例する量の範囲で鋭いカノニカル分布の最大値で近似できる。すなわち  $G(E)dE \propto \exp[S(E)/k]$  と見なせば

$$\begin{aligned} \log Z(\beta) &\simeq \max_E \left[ \frac{S(E)}{k} - \frac{E}{kT} \right] \\ &= -\beta F(T) \quad (\text{A}) \end{aligned}$$

となる。 $dS/dE=1/T > 0$ ,  $d^2S/dE^2 = -1/T^2 C_V < 0$  より、 $S(E)$  は単調増加で上に凸な関数だから、等式 (A) は  $S(E)$  から  $-F(T)/T$  への、一般的なルジャンドル変換である (→ p.30)。

で与えられると考えてよい (気体の場合、左欄外のメモ参照)。他の物理量は熱力学の関係式を用いて計算することができる:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P \quad (5.35)$$

問 2 熱容量  $C_V = (\partial \bar{E} / \partial T)_V = -(kT^2)^{-1} (\partial \bar{E} / \partial \beta)_V$  が  $(\overline{E^2} - \bar{E}^2) / kT^2$  となることを示せ。熱容量も  $N$  の程度の量だから、 $\overline{(E - \bar{E})^2} = \overline{E^2} - \bar{E}^2 \sim N$ 、したがって  $\Delta E \sim N^{1/2}$  となる。(前ページのカノニカル分布の図の説明参照) なお、上の関係式から  $(\partial^2 S / \partial E^2)_V = -1/T^2 C_V$  であることが分かる。

例 1 2 準位系 (55 ページ) 実現される全エネルギーは、 $E_M = M\varepsilon$  ( $M = 0, 1, 2, \dots, N$ ) であり、可能な組み合わせ数は

$$G_M = \frac{N!}{M!(N-M)!}$$

だから、

$$Z = \sum_{M=0}^N \frac{N!}{M!(N-M)!} e^{-\beta M\varepsilon} = (1 + e^{-\beta\varepsilon})^N \quad (5.36)$$

と計算される。<sup>4</sup> これより

$$\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z = \frac{N\varepsilon e^{-\beta\varepsilon}}{1 + e^{-\beta\varepsilon}} = \frac{N\varepsilon}{1 + e^{\beta\varepsilon}} \quad (\beta = 1/kT) \quad (5.37)$$

となり、ミクロカノニカル分布を用いて得られた (5.11) と一致する。

例 2 理想気体 全エネルギーが  $E$  と  $E+dE$  の間にある微視状態数は、

$$G(E)dE = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \times \left\{ \text{半径 } \sqrt{2mE} \text{ と } \sqrt{2m(E+dE)} \text{ の} \right. \\ \left. 2 \text{ つの } 3N \text{ 次元内球面の間の体積} \right\} \quad (5.38)$$

で与えられる。 $h^{3N}$  と  $N!$  の意味は前と同様である。これを用いて計算すればよいが、今の場合、エネルギーが運動エネルギーの和であることから

$$e^{-\beta E} = \exp\left(-\frac{1}{2mkT} \sum_{i=1}^{3N} p_i^2\right) = \prod_{i=1}^{3N} \exp\left(-\frac{p_i^2}{2mkT}\right) \quad (5.39)$$

と積の形に書けることを利用すれば、エネルギーの代わりに運動量で積分することができる。運動量の各成分についての  $(-\infty, \infty)$  間の積分は全く同じであるから、多重積分をしなくても

$$Z = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \left( \int_{-\infty}^{\infty} e^{-p^2/2mkT} dp \right)^{3N} = \frac{V^N}{N!} \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3N/2} \quad (5.40)$$

<sup>4</sup> 2 項展開公式:

$$(1+x)^N = \sum_{M=0}^N \frac{N!}{M!(N-M)!} x^M$$

となる。積分はガウスの積分公式 (49 ページ) を用いた。今の場合

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2/2a} dx = \sqrt{2\pi a}$$

である。以上より,  $F = -kT \log Z$  に  $\log N! \simeq N \log N - N$  を用いて

$$F(T, V) = -NkT \left( \log \frac{V}{N} + 1 + \frac{3}{2} \log T + \log \frac{(2\pi mk)^{3/2}}{h^3} \right) \quad (5.41)$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = Nk \left( \log \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \log T + \frac{5}{2} + \log \frac{(2\pi mk)^{3/2}}{h^3} \right) \quad (5.42)$$

が得られ, いずれも最後の項を除いて熱力学の結果と一致する (→[233])。さらに以下の関係も確かめることができる:

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{NkT}{V}, \quad E = F + TS = \frac{3}{2}NkT \quad (5.43)$$

このように, 熱のやりとりがあるとしてカノニカル分布で分配関数を計算する方が, エネルギー一定の条件を課してミクロカノニカル分布で状態数を計算するよりも, 圧倒的に計算が楽になるのが普通である。

カノニカル分布の導出\* 注目している系を I, その温度を一定に保つために用意された温度  $T$  の熱浴を系 II とし, 系 I と II で孤立系 I + II を構成していると考えよう。系 I のエネルギーを  $\{E_i\}$ , 微視状態数を  $\{G_i\}$  とする。系 I と熱浴 II の結合は弱く, エネルギーのやりとりをする以外はほとんど独立とみなせるとすれば, 系 I + II の総エネルギー  $E^0$  の微視状態数  $W^{I+II}$  は, 可能な組み合わせをすべて考慮して

$$W^{I+II}(E^0) = \sum_i G_i \times W^{II}(E^0 - E_i) \quad (5.44)$$

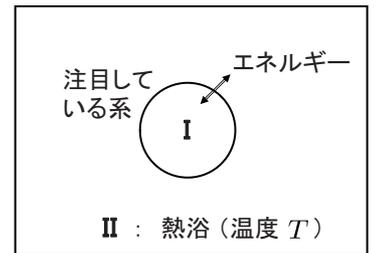
で与えられる。ただし,  $W^{II}$  は系 II (熱浴) の微視状態数である。孤立系 I + II に対しミクロカノニカル分布を適用し, (5.44) で与えられる微視状態がすべて等確率で実現するとすれば, このうち系 I でエネルギー  $E_i$  の状態が実現されている確率は, 「全体分の該当部分」の比率

$$P_i = \frac{G_i W^{II}(E^0 - E_i)}{W^{I+II}(E^0)} \quad (5.45)$$

となる。熱浴 II は常に熱平衡であるから, そのエントロピーを  $S^{II}(E)$  としてボルツマンの関係式 (5.9) を用いると, 次式が成り立つ。

$$W^{II}(E^0 - E_i) = \exp[S^{II}(E^0 - E_i)/k] \quad (5.46)$$

系 I のエネルギーは熱浴 II のエネルギー (したがって全エネルギー  $E^0$ ) に比べて十分小さいとしてよいので, エントロピー  $S^{II}(E^0 - E_i)$  を  $E_i$  に



全体としては孤立系

(熱浴は, エネルギーの出入りがあっても温度は変わらず, 常に熱平衡状態を保っている。)

ついて展開すれば

$$\begin{aligned} S^{\text{II}}(E^0 - E_i) &= S^{\text{II}}(E^0) - E_i \left. \frac{\partial S^{\text{II}}}{\partial E} \right|_{E_0} + \frac{E_i^2}{2} \left. \frac{\partial^2 S^{\text{II}}}{\partial E^2} \right|_{E_0} + \dots \\ &= S^{\text{II}}(E^0) - \frac{E_i}{T} \left( 1 + \frac{E_i}{2TC_V^{\text{II}}} + \dots \right) \end{aligned} \quad (5.47)$$

となる。ただし、 $(\partial S/\partial E)_V = 1/T$ ,  $(\partial T/\partial E)_V = 1/(\partial E/\partial T)_V = 1/C_V$  を用いた。 $C_V^{\text{II}}$  は熱浴の熱容量であり、熱浴の定義により無限大とみなしてよいので、(5.47) の第3項以降は無視できる。これを (5.46) に代入して、系 I に関する必要な部分だけ書き出せば、(5.45) は次式となる：

$$P_i = \frac{1}{Z} G_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \quad (5.48)$$

系 I に関係しない量は、確率の規格化のための係数  $Z^{-1}$  にまとめてある。

## 5.5 大きいカノニカル分布

ここまでは、粒子数  $N$  は一定としてきた。エネルギーのやりとりを許すカノニカル分布で計算する方がエネルギー一定とするミクロカノニカル分布の場合より圧倒的に楽であったように、粒子数一定とするよりも外界と粒子のやりとりも許す方が、計算がさらに簡単になる場合がある。

この場合には熱浴に加えて、粒子だめ（粒子プール）、すなわち粒子のやりとりを行っても影響を受けないような外界を用意すればよい。

今度は、(5.44) ~ (5.47) の状態数  $W$  およびエントロピー  $S$  が粒子数  $N$  も変数として含むとして、(5.47) の代わりに

$$S^{\text{II}}(E^0 - E_i, N^0 - N_i) \simeq S^{\text{II}}(E^0, N^0) - \frac{E_i}{T} + \frac{\mu N_i}{T} \quad (5.49)$$

を用いればよい。 $\mu$  はここでは 1 粒子あたり の化学ポテンシャル<sup>5</sup>

$$\frac{\mu}{T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V}$$

である。以上より、カノニカル分布を導いたのと同様にして、熱浴および粒子だめと接触して熱平衡にある系が、粒子数が  $N$  でエネルギーが  $E$  から  $E + dE$  の間の状態にある確率は

$$P_N(E)dE = \Xi^{-1} G_N(E) e^{-\beta(E-\mu N)} dE \quad (5.50)$$

<sup>5</sup> この場合、 $dG = -SdT + VdP + \mu dN$ 、これと  $G = E - TS + PV$  から、 $(E, V, N)$  の関数としてのエントロピーの微分形は次式で与えられる：

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$$

ここでも内部エネルギーは  $U$  のかわりに  $E$  を用いた。

となる。微視状態数（状態密度） $G$ も粒子数 $N$ に依存する。これを大きいカノニカル分布またはグランドカノニカル分布という。規格化因子 $\Xi$ （ $\langle \text{さい}, \text{くし} \rangle^{*6}$ ）は大分配関数と呼ばれ、 $\alpha = \beta\mu$ とにおいて<sup>6</sup>

$$\Xi(V, \beta, \alpha) = \sum_{N=0}^{\infty} \int_{E_0}^{\infty} G_N(E) e^{-\beta(E-\mu N)} dE = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\alpha N} Z_N \quad (5.51)$$

で定義される。粒子数が $N$ のときの分配関数を $Z_N$ と書いてある。最低エネルギー $E_0$ も一般に粒子数 $N$ によるが、これは状態密度 $G_N(E)$ の定義で表現できるため、 $N$ によらず共通とした（ $E_0 = -\infty$ でもよい）。また、エネルギーが最初から飛びとびの値（エネルギー準位）をもつときもカノニカル分布の場合と同じように書けばよいが、一般にエネルギー準位の構造は粒子数 $N$ によって異なり煩雑な式になるので、ここでは書くのを省略する。やはり状態密度の定義(5.31)で表現できる。

(5.50), (5.51)より、エネルギーはどうでもよいが粒子数は $N$ という状態の実現確率 $Q(N)$ は

$$Q(N) = \int_{E_0}^{\infty} P_N(E) dE = \frac{Z_N}{\Xi} e^{\alpha N} \quad (5.52)$$

で与えられる。

<大きいカノニカル分布の使い方>

エネルギー $E$ および粒子数 $N$ の平均値はそれぞれ

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \sum_{N=0}^{\infty} Q(N) \left( -\frac{1}{Z_N} \frac{\partial Z_N}{\partial \beta} \right) \\ &= -\frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} e^{\alpha N} \left( \frac{\partial Z_N}{\partial \beta} \right)_V = -\left( \frac{\partial \log \Xi}{\partial \beta} \right)_{V, \alpha} \end{aligned} \quad (5.53)$$

$$\begin{aligned} \bar{N} &= \sum_{N=0}^{\infty} Q(N) N = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} N e^{\alpha N} Z_N \\ &= \frac{1}{\Xi} \left( \frac{\partial \Xi}{\partial \alpha} \right)_{V, \beta} = \left( \frac{\partial \log \Xi}{\partial \alpha} \right)_{V, \beta} \end{aligned} \quad (5.54)$$

となる。同様に、粒子数 $N$ のときの圧力が、 $F_N = -kT \log Z_N$ により

$$P_N = -\left( \frac{\partial F_N}{\partial V} \right)_T = \frac{kT}{Z_N} \left( \frac{\partial Z_N}{\partial V} \right)_T$$

で与えられるとすれば、これに(5.52)の重み $Q(N)$ をかけた平均をとることにより

$$\begin{aligned} \bar{P} &= \frac{kT}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} e^{\alpha N} \left( \frac{\partial Z_N}{\partial V} \right)_T \\ &= \frac{kT}{\Xi} \left( \frac{\partial \Xi}{\partial V} \right)_{\alpha, \beta} = \left( \frac{\partial (kT \log \Xi)}{\partial V} \right)_{\alpha, \beta} \end{aligned} \quad (5.55)$$

<sup>6</sup> 以下では $\beta$ と $\beta\mu$ を独立変数として扱わなければならないため、このように置いた。

で与えられる。以上から分かるように、 $-kT \log \Xi$  も  $F = -kT \log Z$  と同じような役割をする熱力学関数の一種と考えてよい。これを  $J$  とおくと次の関係<sup>7</sup> を満たすことが示される。

$$J = -kT \log \Xi = -PV \quad (= F - G) \quad (5.56)$$

$$dJ = -SdT - PdV - Nd\mu \quad (5.57)$$

(5.56) から  $dJ = -PdV - VdP$  であるから、(5.57) と比較すれば、熱力学で粒子数  $N$  についての加法性、 $G = N\mu$ 、 $(\partial G/\partial N)_{T,P} = \mu$  から得られたのと同じギブス-デュエムの関係 ( 36 ページ)

$$-SdT + VdP - Nd\mu = 0 \quad (5.58)$$

が得られる。(熱力学との対応のため、ここでは平均値の記号  $\bar{\quad}$  は省いてある。) 大きいカノニカル分布の応用例は、12章の量子統計で扱う。量子統計でその威力が発揮される。

## 5.6 $T$ - $P$ 分布 \*

体積ではなく圧力が一定に保たれている場合には

$$Y(T, P, N) = \int_0^\infty e^{-\beta PV} Z_N(T, V) dV \quad (\beta = 1/kT) \quad (5.59)$$

を計算すれば、同様にしてギブス自由エネルギーが与えられる：

$$G(T, P, N) = -kT \log Y(T, P, N) \quad (5.60)$$

後は熱力学の関係式を用いて他の物理量が計算される。

## 5.7 混合エントロピー \*

理想気体の場合、ミクロカノニカル分布の全状態数  $W$ 、カノニカル分布の分配関数  $Z$  の計算において、該当する  $\Gamma$  空間の体積を  $N!$  で割る約束があった。これは、「同種粒子を並べ替えただけの状態は1つとみなさない」、そのためには「まず分子に1,2,3,... と番号をつけておいてから  $\Gamma$  空間の体積を計算し、そのあとで同種粒子の並べ替えの数  $N!$  で割りなさい。」という手順である。そうすると、A分子、B分子の2種類の分子、それぞれ  $N_A$  個、 $N_B$  個から成る混合気体の場合は、AAABBABBA..... という1つの配列に対して、 $N_A!N_B!$  通りの配置の仕方があるから、 $N!$

<sup>7</sup> 熱力学ポテンシャル  $J(T, \mu, V)$  の体積についての加法性 (= 示強変数  $T, \mu$  を与えたとき体積  $V$  に比例する) は、古典統計の場合、 $N!$  で割ったものを  $Z_N$  とすることで(のみ)得られる。→[232]

の代わりに  $N_A!N_B!$  で割っておくことになる。したがって微視状態数は、 $N = N_A + N_B$  個の同種分子から成る純粋気体の場合に比べて

$$\frac{N!}{N_A!N_B!} \text{ 倍}$$

になり、エントロピーはこれの対数 ( $\times k$ )

$$\begin{aligned} \Delta S &= k [N(\log N - 1) - N_A(\log N_A - 1) - N_B(\log N_B - 1)] \\ &= k \left[ N_A \log \frac{N}{N_A} + N_B \log \frac{N}{N_B} \right] \end{aligned} \quad (5.61)$$

だけ大きくなる。混合前には体積比もエネルギー比も  $N_A : N_B$  であれば、

$$\begin{aligned} S_A + S_B &= N_A k \left[ \log \frac{V_A}{N_A} + \frac{3}{2} \log \frac{E_A}{N_A} \right] + N_B k \left[ \log \frac{V_B}{N_B} + \frac{3}{2} \log \frac{E_B}{N_B} \right] \\ &= N k \left[ \log \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \log \frac{E}{N} \right] \end{aligned} \quad (5.62)$$

で (2 種類の気体であるにもかかわらず) 形式的には純粋気体のエントロピーに等しい。したがって差 (5.61) が混合エントロピー (2.40) を与えることになる。(注. ここではモル数ではなく粒子数で計算してある。)

要するに、トランプのカードの並びと同じく

AAAAAAAA.....BBBBBB.....

と整然と分けられているよりも、

AAABBABA.....BBAABB.....

と不規則に混ざりあった並びの方が組み合わせ (全微視状態数) が多いのである。言い換えればエントロピーは乱雑さを表す量である。この混ざった並びの圧倒的な部分は、最も組み合わせの多い「まんべんなく混ざった並び」で占められている。

情報量とエントロピー 簡単のためデータ (信号) を 2 進数で表すことにする。長さ  $I$  の 2 進数なら  $W = 2^I$  通りのデータが可能である。データのもつ情報の量はデータの長さに比例する (新聞 2 ページあれば情報の量は 1 ページの 2 倍) から、情報の量を  $I = \log_2 W$  とするのが自然である。これを情報エントロピーという。(2 進信号でない場合も、この式で情報の量を定義し、ビット数と呼んでいる。) ある 1 つのデータが得られたとき、どれくらいある組み合わせの中の特定の 1 つであるかによって得られた知識の量が異なり、組み合わせ (わからなさ) が大きいほど得られたデータは値打ちがある。クイズ番組で 2 択か 4 択かで賞金が違うように、例えば「0 だ」と分かって、これが 2 進数の 0 か 16 進数の 0 によって得られる知識量が違うわけである。このため情報量とも呼ばれる。同種粒子を入れ替えただけの違いは、新たな情報をもたらさないことから、今日ならエントロピーを情報量との関係で理解すれば喉を通りやすいだろう。

## 6

# エネルギー等分配則と熱放射の理論

前章では主として単原子分子理想気体を扱ったが、結果があまりにもトリビアで、統計力学のありがたみを感じられないだろう。もう少し現実的な多原子分子、調和振動子、その延長として固体や熱放射（光子気体）などに適用してみよう。実際に知られている現象がよく説明されると同時に、その限界も見えてくる。その古典論の壁を崩したのが、章の最後で扱うプランクの熱放射理論である。

### 6.1 多原子分子

2原子分子の場合、2原子間距離は一定であるとし、分子の配向位置を図のように緯度・経度に対応する角座標  $\theta$  (シータ)<sup>\*</sup>、 $\phi$  (ファイ)<sup>\*</sup> で表せば、1分子のエネルギーは次式で与えられる：

$$E_1 = \left( \frac{p_x^2}{2M} + \frac{p_y^2}{2M} + \frac{p_z^2}{2M} \right) + \left( \frac{p_\theta^2}{2I} + \frac{p_\phi^2}{2I \sin^2 \theta} \right) \quad (6.1)$$

第1項は重心の運動エネルギーで、 $M$  は分子の全質量、第2項は回転運動のエネルギー<sup>1</sup>で、 $I$  は重心を通り分子軸に垂直な軸の周りの慣性モーメント、 $\theta$ 、 $\phi$  に対応する一般化した運動量（→7.4）は次式で定義される：

$$p_\theta = I\dot{\theta}, \quad p_\phi = I\dot{\phi} \sin^2 \theta$$

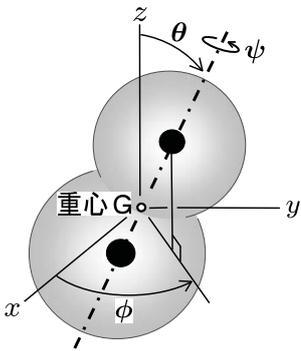
ここでは (6.1) が 運動量の2乗の和の形 であることだけが重要である。

$N$  個の独立な分子系の分配関数は1分子分配関数を用いて次のように書くことが出来る。 $N!$  については5章で説明したものと同一である。

$$Z_N = Z_1^N / N!$$

$$Z_1 = \frac{V}{h^5} \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} dp_x dp_y dp_z dp_\theta dp_\phi e^{-E_1/kT} \quad (6.2)$$

<sup>1</sup> 単原子分子を質点と見なしたように中心軸周りの回転は考えない。中心軸周りの慣性モーメント  $C$  は非常に小さくて ( $\hbar^2/2C \gg kT$ )、この回転は古典近似では扱えない。実際、原子内の電子の内部運動（回転運動）の励起エネルギーは数 eV（温度換算で数万 K）であり、通常の気体の温度（数百 K）では無視できるため、後述の量子効果を先取りしているのである。さらに原子核の内部運動の励起は MeV 程度にもなる（→p.122 脚注）。



中心軸周りの回転  $\psi$  は考えず、細い剛体棒とみなす。

(主慣性モーメント) → [202]

$$C \sim I \times 10^{-3}$$

体積依存性は  $V^N/N!$  で、単原子分子の場合と同じだから、圧力の結果 ( $P = NkT/V$ ) は変わらない。運動エネルギーが運動量変数の 2 乗の項の和で与えられている場合、たとえその係数に座標変数が含まれていても、以下で見るように各変数 (力学的自由度) に対する運動エネルギーの平均値は同じで  $kT/2$  であり、原子間の振動を考えない 2 原子分子 (自由度  $f = 5$ ) の理想気体の 1 分子あたりのエネルギーは  $5kT/2$  になる。

エネルギー等分配則 運動エネルギーが一般化運動量の 2 乗の項の和

$$E_1 = \sum_{i=1}^f \alpha_i p_i^2 \quad (6.3)$$

の形に書ける<sup>2</sup>場合、確率分布は指数関数の性質により各変数のガウス分布の積の形に分解されるから、各変数は独立に平均操作ができる。脚注の公式を各変数  $p_i$  に対して  $a = \alpha_i/kT$  として適用すれば、

$$\text{エネルギー等分配則} \quad \overline{\alpha_i p_i^2} = \frac{1}{2}kT \quad (6.4)$$

が得られる。(注. たとえ係数  $\alpha_i$  に座標変数が含まれていても、この平均操作で消えてしまう。) したがって 1 分子あたりのエネルギーは以下となる:

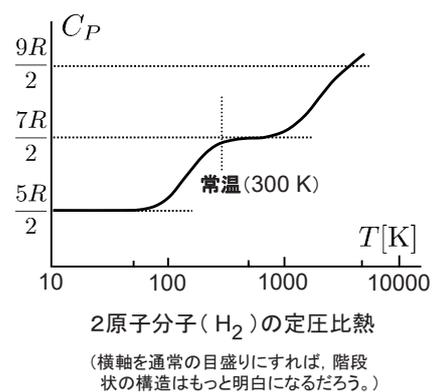
$$\frac{\overline{E_1}}{N} = \frac{f}{2}kT \quad (6.5)$$

以上により、一般に自由度  $f$  の多原子分子 (棒状でない多原子分子では  $f = 6$ ) の理想気体のモル比熱は、次式で与えられる:

$$C_V = \frac{1}{2}N_A f k = \frac{f}{2}R, \quad C_P = C_V + R = \frac{f+2}{2}R \quad (6.6)$$

したがって比熱比  $\gamma = C_P/C_V$  ( $\rightarrow$ p.15, p.47) は、 $1 + 2/f$  となる。

量子力学的効果 運動量変数がハミルトニアンに含まれてさえおれば、配分されるエネルギーはその 2 次式の係数の大小に関係なく  $kT/2$ 、さもなくば 0 というのは、実は古典論の難点であった。実際の 2 原子分子気体 (例えば  $H_2$ ) の場合、常温付近では細い棒と見なした上記の結果 ( $f=5, C_P=7R/2$ ) が確かによく合う。次節で調べる振動の自由度 2 を加えた場合は ( $f=7, C_P=9R/2$ ) になるにもかかわらず、これはかなり高温にならないと実現されない。一方、比較的低温ではむしろ単原子分子の値 ( $f=3, C_P=5R/2$ ) に近い。この多原子分子の比熱の問題は、19 世紀に大いなる発展を遂げ 20 世紀を迎えようとしていた近代物理学の完



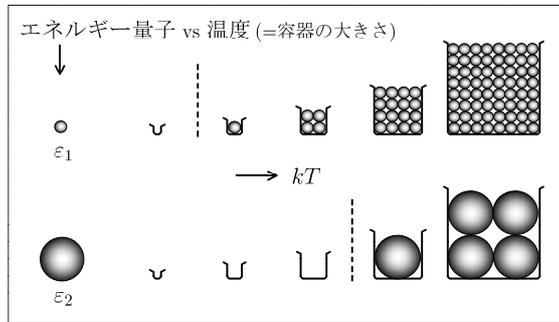
<sup>2</sup> 一般の 2 次式の場合は、対角化してから適用。ガウス積分公式 (p.49) から得られる

$$\overline{ax^2} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} ax^2 e^{-ax^2} dx}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx} = \frac{1}{2}$$

を利用する。この結果は、 $a > 0$  である限り 係数  $a$  にはよらない ことに注目。

べきとも思えた体系の中で「気がかりな暗雲」の1つ(ケルビン)であった。原因は、疑いもなくエネルギーを連続な量として扱ってきたためであり、すぐ後にプランクの熱放射の理論(1900)で導入された、エネルギー量子の考え(→p.75)を適用して初めて理解されることになる。

量子論ではエネルギーは連続ではなく最小の素量(エネルギー量子)があると考える。エネルギー量子  $\epsilon$  に比べて温度  $kT$  が十分に高いときは、エネルギーは連続とみなすことができ、エネルギーの配分量は温度に比例し、 $\epsilon$  の値にはよらないが(等分配則)、図の破線のあたり( $kT \sim \epsilon$ )より低温ではほとんど配分されず、比例しない。自由度(例えば並進と回転)によってエネルギー量子  $\epsilon$  が違い、この破線の位置の温度が異なるため、低温ではエネルギーの配分は平等ではなくなる。(6.1)で2原子間の距離は一定とし、その振動の自由度を考慮しなかったのもこのためである。この振動のエネルギー量子はさらに大きい。



### 6.2 調和振動子と固体の比熱

エネルギーが

$$E_1 = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} \tag{6.7}$$

で与えられる質量  $m$ 、角振動数  $\omega$  (振動数  $\nu = \omega/2\pi$ ) の1次元調和振動子を考える。 $m\omega^2$  が「ばね定数」に対応する。1振動子の分配関数は

$$Z_1 = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[ -\beta \left( \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} \right) \right] \frac{dx dp}{h} = \frac{2\pi}{\beta h \omega} = \frac{1}{\beta h \nu}$$

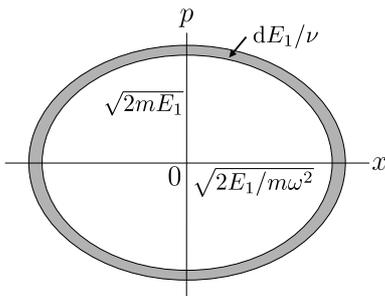
で与えられる。これを用いれば、エネルギーの平均値は

$$\overline{E_1} = -\frac{\partial \log Z_1}{\partial \beta} = \frac{1}{\beta} = kT \tag{6.8}$$

となる。この場合は座標  $x$  もエネルギーに2次式で入っているため、位置エネルギーについても等分配則が適用されて

$$\frac{1}{2} m \omega^2 \overline{x^2} = \frac{1}{2m} \overline{p^2} = \frac{1}{2} kT \tag{6.9}$$

が成り立っており、振動数  $\nu$  によらず、 $\overline{E_1} = 2 \times (kT/2) = kT$  である。



(6.7)は楕円を表し、面積は  $2\pi E_1/\omega = E_1/\nu$  だから、二重積分の微小面積  $dx dp$  の代わりに、2つの楕円に挟まれた微小面積  $dE_1/\nu$  を用いて

$$Z_1 = \int_0^{\infty} e^{-\beta E_1} \frac{dE_1}{h\nu} = \frac{1}{\beta h \nu}$$

と表すこともできる。(p.75 参照)

固体比熱のデュロン-プチの法則 固体では分子は周りの分子との間に働く分子間力で堅く結合して格子を形成し、各分子は釣合いの位置である格子点近傍で熱振動している。微小な振動だけ考えるなら、分子間力は図のように近接する分子を結ぶ「ばね」で表すことが出来る。各ばねの伸び縮みの2乗に比例する位置エネルギーの和は、 $N$  個の分子がどのように結合していても各分子の釣合い位置からのずれを表す  $3N$  個の座標変数の2次式で近似できる。運動エネルギーはもちろん2乗の項の和である。

このような結合した調和振動子系は、 $3N$  個の結合しない独立な調和振動子に分解することが出来て（基準振動分解，例：p.83，問4），エネルギーは各基準振動のエネルギーの単純な和の形<sup>3</sup>になる。このとき，各基準振動に対してその振動数によらず等分配則 (6.8) が成り立つから，

$$\bar{E} = 3NkT, \quad \text{よって } C_V = 3Nk \quad (6.10)$$

となる。固体では  $C_P \simeq C_V$  であり，1モルの分子から成る固体では  $N = N_A$  において「 $C_P = 3R$ 」をデュロン-プチの法則という。しかしながら実際の固体では，低温になるとこの法則は成り立たなくなり，

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_P(T) = \lim_{T \rightarrow 0} C_V(T) = 0 \quad (6.11)$$

となることが知られている。これは熱力学第三法則<sup>4</sup>の帰結の1つである。やはりこの場合も，量子力学的効果のため低温では等分配則が成り立たなくなることが理由である。金属以外のほとんどの固体では低温で

$$C_P(T) \propto T^3 \quad (6.12)$$

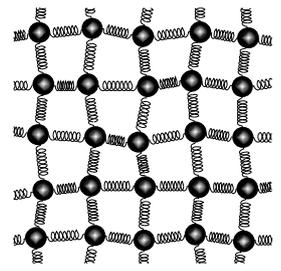
が観測される。これを固体比熱の  $T^3$  則という。

## 6.3 熱放射

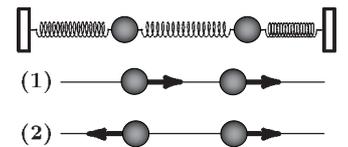
19世紀後半のドイツで工業の発展に伴い，窯・溶鉱炉・電灯など高温の物体が重要な熱力学の研究対象となった。物体を熱すると温度が上がるにつれ，赤外線から赤，橙，黄，... と自ら光を発するようになる。これを熱放射という。この熱放射の色合いから高温物体の温度を推定した。古来，日本でも刀鍛冶は鍛鉄と焼き入れのタイミングを火床の炭や鉄塊の色で的確に判断した。最近用いられるようになった非接触型温度計は，この現象を理論化したプランクの熱放射スペクトル則を応用したものである。

<sup>3</sup>  $3N$  変数の2次式の係数から成る対称行列を直交変換で対角化し， $3N$  個の新変数の2乗の和の形にする。講義ノート『基準振動分解』参照（『雑書庫』[218]）。

<sup>4</sup> 純粋物質のエントロピーは圧力や密度，あるいは相によらず  $T = 0$  で同じ有限な値に近づく。これはプランクによって示され，後で量子仮説を導入する動機の1つになった。3章(3.22)式の  $C_P/T = (\partial S/\partial T)_P$  を， $S(0, P) = S(T, P) - \int_0^T C_P(T')/T' dT'$  と積分形に書くととき， $\lim_{T \rightarrow 0} C_P(T) = 0$  が積分の収束条件である。 $C_V$  についても同様。



対角線方向の「ばね」がないと格子の形状を保てないが，この図では省略。



1次元結合振動子系の基準振動

- (1) 同位相, (2) 逆位相の  
2つの振動モードがある。

黒体放射 全ての波長の電磁波を吸収，したがって放射もできる<sup>5</sup>理想的な物体を黒体といい，これによる熱放射を黒体放射という。実験では黒体の代わりに空洞が利用された。—— 洞穴（ほらあな）は真っ暗である。入り口から入った光が洞穴の壁で乱反射されて再び出て来ることができず，全ての光が吸収されてしまうからである。—— つまり空洞は黒体と同じである。そこで，熱せられた陶器の容器に閉じこめられた電磁波を考え，表面の穴から出てくる電磁波を理想的な黒体放射の代用として実験室で利用した。この場合には空洞放射ともいう。

温度  $T$  の器でできた空洞に閉じこめられた電磁波の熱的性質を考察してみよう。19 世紀には空洞内の電磁場の熱力学的性質として

- (a) エネルギー密度は温度だけで決まる： $U/V = u(T)$   
 (b) 圧力（放射圧）は電磁気学から求められ， $P = u/3$  である。

注：分子気体では  $P = 2u/3$  (4.15) であった。

の 2 つの事実が知られていた。電磁波は電場・磁場の波であって運動量を運び，壁に吸収あるいは壁から放射される際にはその反作用として圧力（放射圧）をおよぼす。（あるいは運動量をもつ光子の気体とみなせばよい。）この事実から空洞放射の熱力学的性質が導かれる。

まず，マクスウェル関係式を用いて得られた 34 ページの式 (3.37)，

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

に (b) を代入すると

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{T}{3} \frac{du}{dT} - \frac{u}{3} \quad (6.13)$$

となる。一方 (a) より  $U = u(T)V$ ，したがって  $(\partial U/\partial V)_T = u$  であるから，代入して整理すれば

$$\frac{du}{dT} = \frac{4u}{T}, \quad \text{よって} \quad \frac{du}{u} = \frac{4dT}{T} \quad (6.14)$$

変数分離形の両辺の積分を実行して

$$\log u = 4 \log T + \text{constant}$$

したがって

$$u = \alpha T^4, \quad C_V = 4\alpha T^3 \quad (= \text{単位体積当たりの定積比熱}) \quad (6.15)$$

となる。 $\alpha$  は未定の比例定数である。この比熱の形は，前節の低温における固体比熱の  $T^3$ -則と同じ形をしていることに注目しておこう。

<sup>5</sup> 反射率は物質の屈折率  $n$  を用いて  $R = |(n-1)/(n+1)|^2$  で与えられる。物質内から外へ出るときは屈折率が逆数  $n^{-1}$  であるから，反射率は同じになる。したがって外からの入射を完全に吸収する反射率 0 の黒体は，内から出ていこうとする全ての電磁波を，表面で逆反射することなく外へ向かって完全に放射することができる。

空洞の小さな穴（あるいは黒体表面）の単位面積から放射される単位時間あたりのエネルギー量（放射発散度）はエネルギー密度  $u$  に比例し、<sup>6</sup>

$$K = \sigma T^4, \quad \sigma = \frac{c\alpha}{4} \quad (6.16)$$

の形になる。 $c$  は真空中における電磁波の速さ（光速）である。これをシュテファン-ボルツマンの法則という（『雑書庫』[223]）。比例定数  $\sigma$  はシュテファン-ボルツマン定数と呼ばれ、後の測定によれば

$$\sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \text{ K}^4 \quad (6.17)$$

である。（W は仕事率のワット）

問 1 断面の周長が 10 mm、長さが 1 m の電熱線に電流を流し続けて定常に達したとき、消費電力が 2.5 kW で電熱線の温度が 1450 K であった。これからシュテファン-ボルツマン定数を求めてみよ。電熱線はまっすぐに延ばしておき、放射された電磁波が再び電熱線に吸収されることはないと考えればよい。実際使われている電球のように、電熱線をコイル状、あるいは 2 重コイル状にしておけば、事情はどう変わるか？

問 2 太陽の表面温度  $T$  は、およそ 5780 K である。太陽-地球間の距離  $D$  は太陽の半径  $R$  のおよそ 215 倍であるとすれば、地球の位置で太陽光に垂直な面が受け取る放射エネルギー流は、 $1 \text{ m}^2$  あたりで何ワットくらいになるか、自分で計算してみよ。[およそ  $1.37 \text{ kW/m}^2$ 。これを太陽定数という。]

地球の熱力学\* 地球は断面積相当分の太陽放射を受け取り、自分は宇宙に対して表面積で放射冷却を行ってエネルギー収支が釣り合い、定常に保たれている。地球内部のマグマからの地殻熱流量は  $0.07 \text{ W/m}^2$  程度で微々たるものである。以上から、地球のおよその表面温度を評価することができる。実際には、大気や雲、地面によりおよそ 30 % は反射されており、また地球から放射される赤外線は可視光に比べて大気を透過しにくい（温室効果）等の諸条件から平均温度が決まっている。いずれにせよ、水が液体で存在できる 10 前後となる。

ウィーンの法則\* 熱放射のスペクトル（波長または振動数の分布）は温度によって変化する。温度が低いときには可視光はほとんど見られないが、温度が上がるにつれ次第に暗赤色、赤色、橙色、黄色、白色、... 青色と物体の色が変わっていくのである。実験により、「放射の強度が最大になる振動数  $\nu_{\text{max}}$  が絶対温度  $T$  に比例する」ことが知られていた。ウィーンは空洞放射を断熱圧縮する際のドップラー効果を考察することにより

<sup>6</sup> 係数  $c/4$  は 4 章の「衝突数」と同じように考えればよい。p.45 の図で、陰影部の中に含まれるエネルギーのうち伝搬速度  $c$ （ベクトル）の電磁波のエネルギーが面積  $dA$  から運び出される。 $|c_x|$  の平均値は (4.7) を適用して  $c/2$  である。光子気体と考えれば、もっと直感的に類推できよう。

なお、黒体表面の面積  $dA$  から、面に垂直な方向の立体角  $d\Omega$  に放射される単位時間あたりのエネルギー量が  $L dA d\Omega$  のとき、 $L$  を放射輝度といい、 $K = \pi L$  の関係がある。

これを一般化して、横軸の変数として振動数  $\nu$  の代わりに絶対温度で割った変数  $x = \nu/T$  を用いてスペクトルを描き直すと、温度によらず同じ形になることを理論的に導いた（『雑書庫』[224]）。すなわち、熱放射のスペクトル（電磁波のエネルギー強度分布）を表す関数は、 $F(x)$  を未知の関数として、任意の温度  $T$  に対して

$$E(\nu)d\nu = T^4 F(x)dx, \quad x = \frac{\nu}{T} \quad (6.18)$$

の形になる。係数の  $T^4$  は、上式を  $\nu$  について積分して得られる全強度が  $T^4$  に比例するようにするためにかけてある。これをウィーンの変位則といい、シュテファン-ボルツマンの法則と並んで、量子力学以前に確立されていた黒体放射に関する重要な結論の1つであった。熱放射のどのような理論も、この2つチェックポイントをみたしている必要があった。

固有振動の数 長さ  $L$  の弦に生じる定常波は、両端の固定条件によって長さ  $L$  が半波長  $\lambda/2$  の整数倍になるような波長のものだけが許され、固有振動という。（『物理入門』134 ページ）。波の伝わる速さを  $c$  とすると、

$$\nu\lambda = c, \quad L = \frac{n\lambda}{2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

より

$$\nu = \frac{c}{2L} n$$

となる。同様に、縦、横、高さがそれぞれ  $L$  の空洞内の電磁波の固有振動の振動数は、 $(l, m, n)$  を  $(0, 0, 0)$  以外の非負整数の組として、

$$\nu = \frac{c}{2L} \sqrt{l^2 + m^2 + n^2} \quad (c \text{ は光速}) \quad (6.19)$$

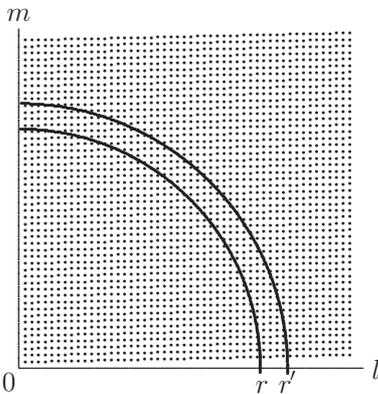
で与えられる。このように3つの非負整数の組  $(l, m, n)$  に対して1つの固有振動が存在するから、振動数が  $\nu$  と  $\nu + d\nu$  の間にある固有振動の数は、図（これは2次元版）のように半径  $r = (2L/c)\nu$  と  $r' = (2L/c)(\nu + d\nu)$  の2つの球面の間にある非負整数点の数で与えられ、

$$g(\nu)d\nu = \frac{8\pi V}{c^3} \nu^2 d\nu \quad (6.20)$$

となる。ただし  $L^3 = V$  とした。さらに、電磁波は横波であるから、振動の独立な方向（偏光の自由度）が2つあるので2倍してある。この結果は、空洞の形が立方体である必要はなく、波長が空洞の大きさ程度の長波長域（ $\nu$  の小さい領域）を除いてどのような形の空洞にも適用できる。

等分配則の適用 温度が  $T$  に保たれた空洞内の電磁波を、振動子の集まり<sup>7</sup> と考え、1振動子あたりエネルギーが  $kT$  ずつ配分されるとすれば、

<sup>7</sup> 電磁場の自由度という考え方が確立し、電磁場が振動子の集団として記述されるようになったのはプランクよりもずっと後になってからである。当時は「電磁場と熱的に共存している実体としての共鳴子系」の熱力学を考察するという立場で議論が進められた。ここではそれにこだわらずに「振動子」という言い方をし、後世になって教科書的にまとめられた筋骨きで話を進めている。



ウィーンの変位則は、断熱変化によってこの固有振動の構造が変化しないこと「 $\nu^3 V = \text{一定}$ 」に対応する。

単位体積あたりのエネルギー強度分布は、(6.20) で  $V = 1$  とおいて

$$E(\nu)d\nu = \frac{8\pi kT}{c^3} \nu^2 d\nu \left( = \frac{8\pi kT^4}{c^3} x^2 dx, x = \frac{\nu}{T} \right) \quad (6.21)$$

となる。この形は変位則 (6.18) を満たしているが、強度が最大となる振動数はなく、温度が上がると一律に強まるだけで分布の形は変わらない。したがって熱せられた物体の色あいが温度によって変わることを説明できないのである。そればかりか、電磁波の振動数はいくらかでも大きいものが可能だから、全強度（体積あたりのエネルギー密度）は

$$u = \int_0^\infty E(\nu)d\nu = \frac{8\pi kT^4}{c^3} \int_0^\infty x^2 dx = \frac{8\pi kT^4}{3c^3} x^3 \Big|_0^\infty \rightarrow \infty$$

と発散してしまい、シュテファン-ボルツマンの法則も説明することができない。そもそも自由度（固有振動モード）が無数にある所へ、すべて同じ量のエネルギー  $kT$  を分配するのであるから、エネルギーが発散してしまうのは当然である。このように、電磁場に等分配の法則を適用した場合、多原子分子の比熱の問題よりもさらに深刻な壁にぶつかってしまう。

## 6.4 プランクの熱放射理論

エネルギー強度分布を表す (6.21) は後にレイリー-ジーンズの式と呼ばれたものに相当し、振動数  $\nu$  の小さい（波長  $\lambda$  の長い）ところでは観測結果とよくあう。一方、振動数の大きいところでは、以下のようにして求められたウィーンの式がよくあった。ウィーンは、分子の速さ  $v$  と分子が放射する光の振動数  $\nu$  は、何らかの関数関係にあると仮定し、分子のマクスウェル速度分布の形  $\exp(-mv^2/2kT)$  から、変位則 (6.18) をみたくエネルギー強度分布として（『雑書庫』[224]）

$$E(\nu)d\nu = Ae^{-b\nu/T} \nu^3 d\nu \left( = AT^4 e^{-bx} x^3 dx, x = \frac{\nu}{T} \right) \quad (6.22)$$

( $A, b$  は定数) を提唱した。指数関数の肩の分母に温度  $T$  が現れることと変位則に着眼するだけでよい。この形はちゃんと最大値（ピーク）をもつが、 $\nu$  の小さいところでは温度によらない形になってしまう。定数  $b$  は未定であるが、 $bk$  が後のプランク定数  $h$  に相当し、以後ではこれを用いる。

プランクは熱力学的考察に基づき、振動数の全域をカバーする形の式を提唱した。簡単のため途中経過を端折って後に完成された形で書けば

$$E(\nu)d\nu = \frac{8\pi}{c^3} \frac{h\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \left( = \frac{8\pi hT^4}{c^3} \frac{x^3 dx}{e^{bx} - 1}, x = \frac{\nu}{T} \right) \quad (6.23)$$

である。これは長波長域の (6.21) と短波長域の (6.22) をうまくつなぐ形になっている。<sup>8</sup>未定の定数  $h$  はスペクトルの形が実験に最もよく合うよ

<sup>8</sup> 72 ページの脚注参照。結果的には (6.22) の係数は、 $A = 8\pi h/c^3$  とすればよい。

うに決められた<sup>9</sup>が、後の精密な測定によれば

$$h = 6.62607 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \quad (6.24)$$

である。(単位 J·s は「ジュール・秒」)このとき、強度分布は実測されるものと振動数の全域で実によくあった。全エネルギー密度は、付録 J の公式を用いて積分を実行すれば

$$u = \int_0^{\infty} E(\nu) d\nu = \alpha T^4, \quad \alpha = \frac{8\pi^5 k^4}{15c^3 h^3}$$

となる。したがって、シュテファン-ボルツマンの定数は

$$\sigma = \frac{c\alpha}{4} = \frac{2\pi^5 k^4}{15c^2 h^3} \quad (= 5.67037 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \text{ K}^4) \quad (6.25)$$

となり、初めて理論的に根拠づけられた。

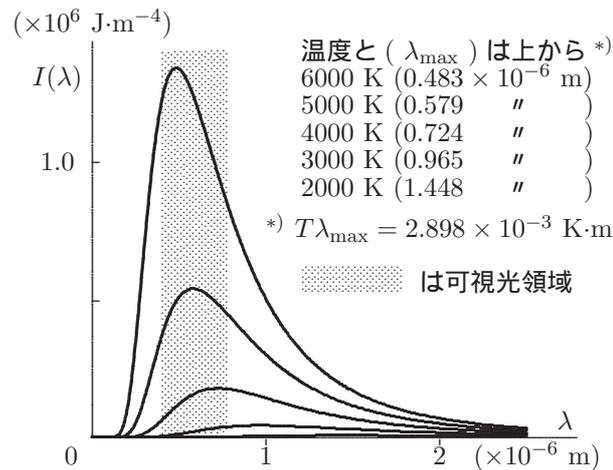
定数  $h$  は後に確立された量子力学で主役を演じることとなる。プランク定数と呼ばれ、現代物理学で最も重要な定数と言ってもいいだろう。

スペクトルを振動数  $\nu$  ではなく波長  $\lambda$  の関数の形で書いたものが普通プランク分布と呼ばれている。 $\lambda = c/\nu$  を用いて (6.23) を書き直せば

$$I(\lambda) d\lambda = \frac{8\pi hc}{e^{hc/\lambda kT} - 1} \frac{d\lambda}{\lambda^5} \quad (6.26)$$

となり、強度が最大となるピーク位置  $\lambda_{\max}$  は以下で与えられる：

$$T\lambda_{\max} = 0.20140... \times \frac{hc}{k} = 2.8976... \times 10^{-3} \text{ K} \cdot \text{m} \quad (6.27)$$



非接触型温度計は、人体や物体が放射する熱放射の赤外線域の一部分だけを測定して、この分布則にあてはめることにより温度を決定している。

<sup>9</sup> (6.27) で決まる  $T\lambda_{\max}$  の実測値と、(6.25) で与えられるシュテファン-ボルツマン定数  $\sigma$  の実測値から、 $k$  と  $h$  を同時に決めることができた。実は、それまでアボガドロ数の確かな値がなかったため、4 - 5章で使った  $k (= R/N_A)$  の値は決まっていなかった。

エネルギー量子仮説 プランクは提案した式が正確に実測とあうので、なんとかこれを熱(エントロピー)の理論から基礎づけようとした。前章でみたようにミクロの世界とエントロピーを結びつけるのは微視状態数である。しかしながら、エネルギーを連続量として扱う限り、「状態の数(かず)」という概念は出てこない。その結果到達したのが、連続なエネルギーを数えるためのエネルギー量子の考えである。振動子のエネルギーには振動数  $\nu$  に応じた素量(単位量)  $\varepsilon$  があって、分配関数を求める際にエネルギーを連続量として扱わず、この素量の整数倍のエネルギー

$$\varepsilon_n = n\varepsilon \quad (n = 0, 1, 2, 3, \dots) \quad (6.28)$$

の状態だけについて勘定すればよいと仮定する。そうすれば1振動子の分配関数は、6.2の積分(p.68の左側の図の説明参照)が級数(この場合は等比級数)となり、

$$Z_1 = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon_n} = \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\beta\varepsilon})^n = \frac{1}{1 - e^{-\beta\varepsilon}}, \quad \left(\beta = \frac{1}{kT}\right) \quad (6.29)$$

と計算される。したがって1振動子あたりのエネルギーの平均値は<sup>10</sup>、(6.8)とは異なり

$$\overline{E}_1 = -\frac{\partial}{\partial\beta} \log Z_1 = \frac{\varepsilon e^{-\beta\varepsilon}}{1 - e^{-\beta\varepsilon}} = \frac{\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon} - 1} \quad (6.30)$$

となる。この結果をウイーンの変位則に照らせば、エネルギー素量  $\varepsilon$  は振動数  $\nu$  に比例するとすればよい。比例定数を  $h$  とし  $\varepsilon = h\nu$  とおき、この式に固有振動数の分布(6.20)をかければ、ちょうど(6.23)の形になる。

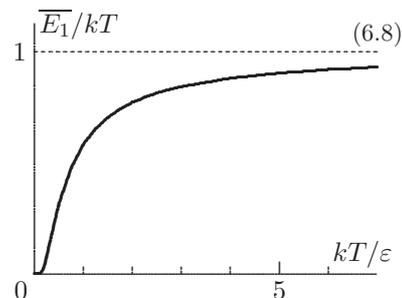
プランクのエネルギー量子仮説は、後に調和振動子に量子力学を適用することにより(6.28)の代わりに、

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\varepsilon, \quad \varepsilon = h\nu$$

となることがわかった。この差はごく低温以外では影響はなく、定数であるため温度で微分した比熱などの結果は修正する必要がない。 $\varepsilon_0 = h\nu/2$  は零点エネルギーと呼ばれ、最低のエネルギー状態でも運動は完全には静止していない(零点振動)という、量子力学特有の現象である。

エネルギー量子  $h\nu$  の仮定は、その後、固体の比熱の問題にも適用され、低温でも高温でも実験とよくあう公式が求められた。(付録D)

<sup>10</sup> プランクは、実際には微視状態数、すなわち、 $N$  個の独立な振動子の全エネルギーを  $E$  とし、 $E/\varepsilon (= M)$  個のエネルギー量子を重複を許して  $N$  個の振動子に配分する組合せの数、 $W = (N+M-1)!/M!(N-1)!$  から、ボルツマンの原理  $S = k \log W$  によりエントロピー  $S$  を計算して、この結果を得た(ミクロカノニカル分布の方法: p.55, 例1参照。  $N, M \gg 1$  とせよ。)。ボルツマンの原理が具体的な計算に適用されたのは、これが最初であった。係数  $k$  をボルツマン定数と名付けたのもプランクである(『雑書庫』[225])。なお、エネルギー量子を次章の光子(光の粒子)とみなせば、この計算(6.29)は光子気体に対する大きいカノニカル分布の方法にもなっている(→ p.131)。



高温  $kT \gg \varepsilon$  では(6.8)に一致する。

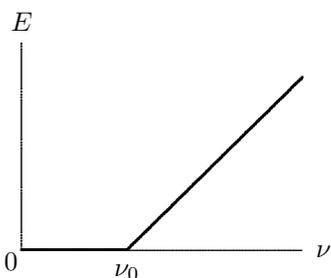
# 7

## 光量子仮説から量子論へ

電磁波のエネルギーは振動の振幅の2乗で表される連続な量であるにもかかわらず、状態数を計算する際には、エネルギーの飛び飛びの値の状態だけを数え上げれば熱放射の説明がうまくいく。これが前章のプランクのエネルギー量子の仮説であった(1900年)。まだ光の粒子という考えはとられていない。光そのものの粒子という概念はアインシュタインにより導入され、光電効果の説明に用いられた(1905年)。次いで、粒子と思っていた電子が、波の性質である回折や干渉を示すことが発見された。波と理解されていた光がときには粒子の性格を示し、逆に粒子と理解していた電子が波の性格を顕す。このことは、ミクロの世界の運動や物質についての理解に根本的な変革を迫ることになる。このミクロの世界のありさまは謎にまつまれ、現在でもまだ正確な理解に至ったとは言えず、量子論と呼ばれて基礎的な研究が続けられている。(この章、および9章)

### 7.1 光量子仮説

光電効果 アルカリ金属やある種の半導体の表面に紫外線や光があたると瞬時に電子(光電子)が飛び出す。この電子を電流として流せば防犯センサーが作れるし、光の強さを測る計器にも利用できる。現在ではデジカメの感光素子や太陽電池にもこの原理が使われている。すでに20世紀の初めに知られていたこの光電効果には、以下のような特徴があった。



- (1) 物質によって決まる臨界振動数  $\nu_0$  があり、あてる光の振動数  $\nu$  がこれより小さいときは、いくら強い光をあてても電子は飛び出さない。
- (2)  $\nu \geq \nu_0$  のとき、光電子の運動エネルギーは以下で与えられる：

$$E = \frac{p^2}{2m} = h(\nu - \nu_0) \quad (7.1)$$

この係数  $h$  がプランク定数に一致することは後で確かめられた。

(2) は、物質内部に閉じこめられている電子を引きはがすには最低限のエネルギー  $W(= h\nu_0)$  が必要であることを示しており、これを仕事関数

という。物質中の電子が電磁波の電場によって揺さぶられて運動エネルギーを得るのであれば、いくら振動数の小さい電磁波（光）でも十分強ければ、あるいは時間をかければ、この値  $W$  より大きいエネルギーを得ることができると思われ、(1) の事実は解せない。

アインシュタインは、熱放射の短波長域でよくあうウイーンの式 (6.22) から、特定波長の光のエントロピー  $S(U, V)$  を求め、ボルツマンの式  $S = k \log W$  (この  $W$  は状態数) を用いて相対確率  $W(U, V)/W(U, V_0) = (V/V_0)^{U/h\nu}$  を示すことにより、「空洞の中の電磁波は、エネルギー

$$\varepsilon = h\nu \quad (\text{ここでも } h = bk) \quad (7.2)$$

をもつ、 $U/h\nu$  個の独立な粒子（光量子）の集団のように振るまうのではないかと推察した（アインシュタイン仮説）。光量子は粒子性が確信された後は光子（フォトン）と呼ばれるようになる。この仮定を光電効果に応用し、「光子 1 個が電子に吸収されて、その勢いで電子を瞬時にたたき出す」と考えれば (1) が説明される。— 物質から電子を引きはがすのに要する仕事  $W$  より小さいエネルギーの光子、つまり振動数が  $\nu_0 (= W/h)$  より低い電磁波の場合は、電子をたたき出すためには 1 個の電子に複数の光子が同時にぶつかる必要があり、そういうことが偶然起きることはほとんどないだろう。

単色光の光子の気体に 4 章の分子運動論を適用してみよう。光子の速さは同じで光速  $c$  とすれば、p.46 の (4.12) と脚注により圧力は

$$P = \frac{n}{3} cp \quad (n \text{ は光子の密度}) \quad (7.3)$$

で与えられる。 $p$  は光子の運動量であり、電磁波が壁に圧力を及ぼすことから、運動量をもつことは不思議ではない。この圧力は電磁気学から求められ、p.70 の (b)、 $P = u/3$  の関係があったから、 $u = n\varepsilon$  とおけば、<sup>1</sup>

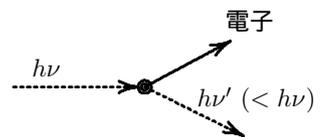
$$\varepsilon = cp \quad (7.4)$$

つまり、光子の運動量が以下のように波長と関係づけられることになる：

$$p = \frac{\varepsilon}{c} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} \quad \left( \lambda = \frac{c}{\nu} : \text{光の波長} \right) \quad (7.5)$$

コンプトン散乱 光と同じく電磁波である X 線が物質から散乱される時、波長が散乱前より長くなることがある。波であれば、物質中でエネルギーを失っても振幅が減るだけで、振動数や波長が変わることはない。これは図のように、まさに (7.2) と (7.5) で与えられたエネルギーと運動量をもつ粒子（光子）と電子の弾性衝突とみなせば、力学的なエネルギー保存則と運動量の保存則から説明することができた。

$N$  個の独立粒子が、体積  $V_0$  の中で一様な存在確率もっているときに、部分体積  $V$  の中に同時に見い出される相対確率は、 $(V/V_0)^N$  である。



入射 X 線のエネルギーの一部は電子の運動エネルギーに変わる。

<sup>1</sup> もともと電磁波のエネルギー密度  $u$  と運動量密度  $g$  の間に  $u = c|g|$  の関係がある。なお、(7.4) は特殊相対論の公式  $\varepsilon = c\sqrt{p^2 + m^2c^2}$  で、質量  $m=0$  の粒子に相当する。

何万光年も先の恒星が見えたり、写真のフィルムやデジカメの感光素子のごく弱い光に感光するのも、光子で説明される。

問1 地球上で  $1\text{m}^2$  あたり約  $1.4\text{kW/s}$  (太陽定数) の太陽放射エネルギー流は、もし太陽が1万光年先(現在の500光秒の  $6.3 \times 10^8$  倍)にあればどれだけになるか?これが波長  $\lambda = 0.50\mu\text{m}$ , 振動数  $\nu = 6.0 \times 10^{14}\text{s}^{-1}$  の青緑光の光子で運ばれるとしたら、地球上の  $1\text{m}^2$  には1秒に何個くらいの光子が届くか?

[答 およそ  $8900$  個/s, 人の目 ( $\sim 1\text{cm}^2$ ) なら1秒に1個くらいになる。]

## 7.2 ド・ブロイ波

ド・ブロイは、波長  $\lambda$  の光が運動量  $p = h/\lambda$  をもつ粒子として振る舞うならば、逆に運動量  $p$  をもつ電子は、波長が

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (7.6)$$

の波の性質を示すのではないかと考えた。これをド・ブロイ波または物質波という。1920年代になって、電子ビームを結晶にあてるとX線と同じような回折現象を示すことが発見され、この仮説が裏づけられた。後に、中性子の結晶格子による回折現象も確認され、電子のようなミクロの粒子が、ある場合には連続な波として広がって存在することがあると考えられた。多くの電子の集団の密度が波打っているのではなく、個々の電子そのものが仮想的な雲のように広がっているというのである(電子雲)。ド・ブロイ自身は後に、この波は電子が進むべき道を表すものという解釈を提案した。これらの物質波の理解はすぐあとで確率解釈(9.4\*)にとって代られることになるが、量子力学の初期には重要なヒントになった。

## 7.3 ボーアの原子模型と量子条件

原子の惑星模型 すでに19世紀の末には、原子は正の電気量をもつ粒子と、同量の負の電気量に相当する個数の電子から構成されていることが理解されていたが、その構造が、太陽系のような惑星構造であることを明確にしたのがラザフォードの実験である(1911)。——ごく薄い金属はくに  $\alpha$  粒子線をあてると、ほとんどスカスカに通り抜けるが、散乱の仕方は点電荷と点電荷の間のクーロン力が働いているとしたものと正確に一致する。このことから、原子はその質量のほとんどを占める正の電荷が中心のごく狭い範囲の中に集中して核(原子核)をなし、その周りを軽い電子が原子の大きさ程度の範囲で回っていると結論された。 $\alpha$  粒子はヘリウムの原子核であることになる。

この結果、原子番号が  $Z$  の原子なら、電気素量(水素の原子核、陽子の電気量)を  $e$  として、原子核は  $Ze$  の正電荷をもち、その周りに電荷  $-e$  の  $Z$  個の電子が原子核のクーロン引力により周回していると考えられた。

惑星模型の難点 電荷をもつ電子が周回運動（振動）<sup>2</sup> をすると電磁波を発生する。運動を円運動に限れば，その半径  $r$  と速さ  $v$ ，回転の角振動数  $\omega$  の間に，電子の質量を  $m$  として<sup>3</sup> 求心力 = クーロン引力の関係（ $\epsilon_0$  は真空の誘電率）

$$\frac{mv^2}{r} (= mr\omega^2) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2} \quad (7.7)$$

さえ成り立っておれば， $r$ ，したがって  $\omega$  は任意の値が可能である。その結果，原子から放射される電磁波の振動数も任意のものが可能になり，光のスペクトルは連続分布になるだろう。一方，実際の原子の光スペクトルは，原子の種類によって決まった特定の値の列，図のような線スペクトルであった。これは原子の固有スペクトルといい，宇宙のどこへ行っても（強い重力による赤方シフト以外は）変わらない。地球上はおろか，遠くの星を構成する原子をも特定するラベルとして用いられている。

さらに，電子のエネルギーは位置エネルギーを含めて，(7.7) により

$$E = \frac{mv^2}{2} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} \quad (7.8)$$

と表せるが，原子が電磁波を放射し続けるとエネルギーが運び出されるため軌道半径  $r$  はどんどん小さくなり（ $E \rightarrow -\infty$  で  $r \rightarrow 0$ ），しまいには原子はつぶれてしまうであろう。しかしながら世界中（おそらく宇宙中）どこへ行っても，各元素の原子，例えば水素原子（ $Z = 1$ ）は決まった同じ大きさをもっており，つぶれることなく安定して存在している。

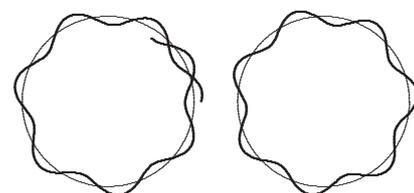
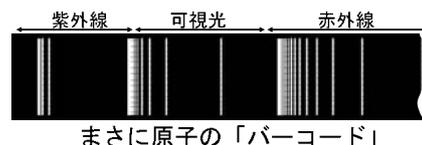
ボーアの水素原子模型 ボーアの考察は電子にド・ブローイ波の考えを適用する方が分かりやすい。電子が原子の中で安定して存在している場合，定常波（→p.87）になっているだろう。例えば円軌道なら，周長  $2\pi r$  と，周回の運動量の大きさ  $p = mv$  に対応するド・ブローイ波長  $h/mv$  の間に

$$2\pi r = \frac{h}{mv} \times n \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (7.9)$$

の関係が成り立っていないなければならない。水素原子（ $Z = 1$ ）の場合，これと (7.7) から  $v$  を消去すると，軌道半径およびエネルギーはそれぞれ

$$r_n = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} \times n^2 \quad (7.10)$$

$$E_n = -\frac{m e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} \times \frac{1}{n^2} \quad (7.11)$$



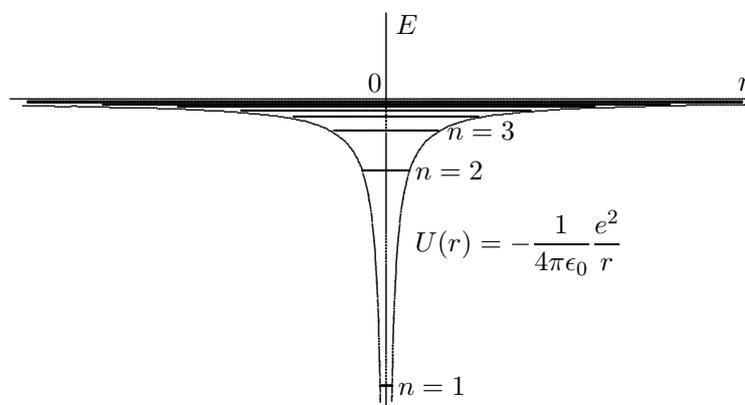
円周上の波は右図のように1周で周期的に閉じていなければ，重ね合わせの結果消えてしまい，定常波にはならない。

<sup>2</sup> 一般に電荷が加速度運動するとき電磁波を放射する（チェレンコフ光など）。

<sup>3</sup> 正確には原子核と電子の重心系で考え，原子核の質量を  $M$  として以下の式で定義される換算質量としなければならない（あるいは重心からみた円軌道の半径が  $\mu r/m$ ）：

$$\mu = \left( \frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)^{-1} = m \left( 1 + \frac{m}{M} \right)^{-1} \quad (M \gg m)$$

となる。この定常状態を、固有振動にならって固有状態、対応するエネルギーの飛び飛びの値のことをエネルギー準位という。エネルギー最低の状態（今の場合  $n = 1$ ）を基底状態、それより上の状態を励起状態という。



水素原子のポテンシャルとエネルギー準位

半径は  $n = 1$  のとき最小となり、これより小さい軌道は実現されないとすると、水素原子の大きさの目安として以下のボーア半径が得られる：

$$a_B = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} = 0.529 \times 10^{-10} \text{ m} = 0.0529 \text{ nm} \quad (7.12)$$

これでわかるように、原子レベルの長さの単位としては  $10^{-10} \text{ m}$  が便利である。これを  $\text{\AA}$  で表してオングストロームと読む。水素原子の直径が約  $1 \text{ \AA}$  である。しかしながら数個の原子レベルの画像や加工、いわゆるナノ科学が可能になった現在では、ナノメートル、 $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$  の方がなじみやすいであろう。

基底状態のエネルギーは

$$E_1 = -\frac{m e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} = -2.180 \times 10^{-18} \text{ J} = -13.60 \text{ eV} \quad (7.13)$$

となる。1 eV は 1 個の電子が 1 V の電位差のもとで加速されたときに得るエネルギーである。原子の固有スペクトルは、電子がエネルギー準位間を遷移するときに、そのエネルギー差に対応する 1 個の光子を放出（または吸収）すると考えて求めることができる。すなわちその振動数は

$$\nu = \frac{E_n - E_l}{h} = \frac{m e^4}{8 \epsilon_0^2 h^3} \left( \frac{1}{l^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (n, l = 1, 2, 3, \dots; n > l) \quad (7.14)$$

の組み合わせのものだけとなる。このスペクトルの式<sup>4</sup>は、みごとに水素原子の固有スペクトルの実測値のセットを再現した。エネルギー準位は後に量子力学を用いてシュレーディンガー方程式の固有値として正確に計算されたが、結果は変わらなかった。（→p.100）

<sup>4</sup> 波長  $\lambda = c/\nu$  を用いて  $\lambda^{-1} = R(1/l^2 - 1/n^2)$  と表され、換算質量を用いない ( $M = \infty$ ) ときの係数、 $R_\infty = m e^4 / 8 \epsilon_0^2 h^3 c = 1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$  を、リュードベリ定数という。

ボーアの量子条件\* 水素原子に関する定常波の条件 (7.9) は、ボーアにより、もともとは半径  $r$  の円軌道の角運動量  $pr (= mvr)$  に対して

$$pr = \frac{nh}{2\pi}, \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

の形で導かれた。これは、円周上を進む距離を表す座標  $q$  と、これに対応する運動量  $p (= m\dot{q})$  に対して、1 周期にわたる定積分を用いて、条件

$$(2\pi pr =) \int_0^{2\pi r} pdq = nh, \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

の形に書くことができる。ゾンマーフェルトはこれを拡張し、次節で扱う一般化した座標  $q$  と、対応する一般化した運動量  $p$  に対して、定常状態の条件を以下のように表した (ボーア・ゾンマーフェルトの条件):

$$\oint pdq = nh, \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (7.15)$$

この左辺は、横軸に  $q$ 、縦軸に  $p$  をとった位相平面で運動を表すとき、位相平面上の軌道<sup>5</sup>が閉曲線である場合には、その軌道が囲む面積を表す。

例えば6章で扱った調和振動子の場合、座標  $x$  を  $q$  と書くことにすると、エネルギー一定の軌道は楕円 (注: ここでは  $E_1$  を単に  $E$  と書く。)

$$\frac{q^2}{2E/m\omega^2} + \frac{p^2}{2mE} = 1 \quad (7.16)$$

であり、その囲む面積は、 $\omega/2\pi = \nu$  として、以下を満たすことになる:

$$\pi\sqrt{(2E/m\omega^2)(2mE)} = E/\nu = nh, \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

これはプランクのエネルギー量子の仮定、 $E = nh\nu$  そのものである。

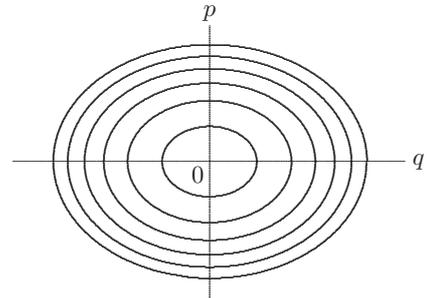
注: 図は、後ほど量子力学 (シュレーディンガー方程式 → p.98) で求められる零点エネルギーを含む形、 $E = (n + 1/2)h\nu$  を用いて描いてあり、楕円は中から順に  $n = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$  に対応している。

この図から推察できるように、

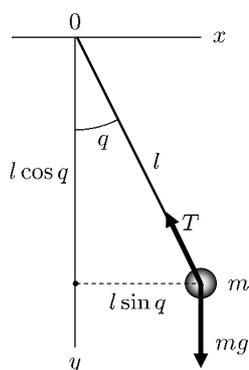
古典力学の位相平面の面積  $h$  に1つの量子力学的定常状態が対応する。例えば、p.68 で1振動子の分配関数  $Z_1$  を積分で計算する際に、位相平面の微小面積  $dx dp$  (または  $dE/\nu$ ) を  $h$  で割っておけば、エネルギー量子の考えにより級数で計算した (6.28) と、温度が十分高いとしたときの極限 ( $\varepsilon = h\nu$  として、 $h\nu/kT \ll 1$  の古典的極限) で、分配関数そのものが一致する。これが5章で理想気体の状態数や分配関数を計算する際に天下り的にとり入れた、分母の  $h^{3N}$  の根拠<sup>6</sup>である。粒子数が  $N$  のとき、座標と運動量の対は  $3N$  個あり、 $6N$  次元の  $\Gamma$  空間の体積  $h^{3N}$  に1つの微視的状态が対応すると考えることで、統計力学における ( $h \rightarrow 0$  の極限での) 量子力学から古典力学への移行を保証している。

<sup>5</sup> 円運動の円のような実空間での軌道ではなくて、各瞬間の運動の状態を表現し、運動方程式に従って位相平面上を動く点  $(q(t), p(t))$  の軌跡のこと。

<sup>6</sup> ただし、熱力学量の平均値の計算結果には影響を及ぼさず、何でもよかった。



## 7.4 一般化した座標と運動量，ハミルトニアン



量子力学では，座標や運動量という力学の変数を一般化するとともに，エネルギーを表す関数，ハミルトニアンという概念が必要になる。一般化した座標の記号としては，運動量  $p$  と対をなす変数  $q$  が用いられる。

例 単振子 振り子の運動を考えると，質点の位置は糸が鉛直下方となす角度だけで表され（『物理入門』86 ページ。），これを  $q$  とすると

$$x = l \sin q, \quad y = l \cos q \quad (7.17)$$

したがって位置エネルギーは

$$U(q) = mgl(l - y) = mgl(1 - \cos q) \quad (7.18)$$

である。一方，運動エネルギーは（上付きドットは時間微分を表す。）

$$\dot{x} = l\dot{q} \cos q, \quad \dot{y} = -l\dot{q} \sin q, \quad v = \sqrt{\dot{x}^2 + \dot{y}^2} = l\dot{q}$$

より

$$K = \frac{mv^2}{2} = \frac{ml^2}{2} \dot{q}^2 \quad (7.19)$$

となる。ここで  $q$  に対応する一般化した運動量を

$$p = \frac{\partial K}{\partial \dot{q}} = ml^2 \dot{q} \quad (= mlv) \quad (7.20)$$

で定義すると，運動エネルギーは運動量  $p$  の 2 次式の形になる：

$$K = \frac{p^2}{2ml^2} \quad (7.21)$$

今の場合， $p$  は角運動量であり，運動方程式は重力のモーメントを用いて

$$\dot{p} = -mgl \sin q = -\frac{\partial U}{\partial q} \quad (7.22)$$

と書くことができる。右辺を一般化した力という。（注．この形式では未知数の張力  $T$  は顔を出さない。）

一般化した座標  $q$  とそれに対応する一般化した運動量  $p$  を独立な変数とし，力学的エネルギーを  $(p, q)$  の関数， $H(p, q)$  とみなすとき，これをハミルトニアンという。今の場合，以下の形となる：

$$H(p, q) = K + U = \frac{p^2}{2ml^2} + mgl(1 - \cos q) \quad (7.23)$$

ハミルトニアンを用いると運動量の定義式 (7.20) と運動方程式 (7.22) は，

$$\dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q}, \quad \dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p} \quad (7.24)$$

で表すことができる。これをハミルトン方程式という。ニュートンの2階微分の運動方程式は， $(p, q)$  が見かけの上で対等な形をした1階の連立微分方程式で書くことができたわけである。

問2 調和振動子の運動方程式をこの形で書いてみよ。

問3 2原子分子の各原子の質量を  $m_1, m_2$ ，原子核の位置を重心から距離  $l_1, l_2$  (ともに一定) とし，重心は固定されているとして (6.1) の回転エネルギーを求めよ。ただし， $m_1 l_1^2 + m_2 l_2^2$  を慣性モーメント  $I$  とせよ。

与えられた系の力学的状態を表すのに必要な，一般化した座標  $f$  個に通し番号をつけて  $\{q_1, q_2, \dots, q_f\}$  とし，これに対応する一般化した運動量を  $\{p_1, p_2, \dots, p_f\}$  とすると，ハミルトニアンは  $2f$  個の変数の関数

$$H(q_1, q_2, \dots, q_f, p_1, p_2, \dots, p_f) \quad (7.25)$$

となる。重力・電場のような外力や分子間力などの相互作用がともに保存力の場合には，位置エネルギーは座標  $\{q_i\}$  だけの関数である。一方，運動エネルギー  $K$  は一般に  $\{p_i\}$  の2次式で表されるが，その係数に座標  $\{q_i\}$  が含まれることがある。このような場合も含めて一般化運動量の定義，およびハミルトン方程式は

$$p_i = \frac{\partial K}{\partial \dot{q}_i} \quad (i = 1, 2, \dots, f) \quad (7.26)$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad \dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad (7.27)$$

となる。この形式に書けるとき， $\{q_i\}$  を正準座標， $\{p_i\}$  を正準運動量という。この式 (7.27) が，系の力学的状態を表す  $\Gamma$  空間の点 (代表点という)

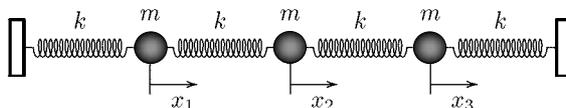
$$(q_1, q_2, \dots, q_f, p_1, p_2, \dots, p_f)$$

が  $\Gamma$  空間を動きまわる ( $\rightarrow$ p.58) 際の，速度ベクトルの  $2f$  個の成分を与えている。この速度ベクトルは，(7.27) により各点で一意的に決まる。

問4 図のように，ばね定数  $k$  のばねで結合した1次元振動子系の各小球の質量を  $m$ ，釣り合いの位置からの変位を  $x_1, x_2, x_3$  とし，系の運動エネルギーと位置エネルギーを書いてみよ。さらに一般化座標として

$$q_1 = \frac{x_1 + \sqrt{2}x_2 + x_3}{2}, \quad q_2 = \frac{x_1 - x_3}{\sqrt{2}}, \quad q_3 = \frac{x_1 - \sqrt{2}x_2 + x_3}{2}$$

を用いたときのハミルトニアンを求めよ。[ ヒント：まず  $x_1, x_2, x_3$  を  $q_1, q_2, q_3$  で表してから，運動エネルギー，位置エネルギーの式に代入すればよい。結果は基準振動分解の形になる。なお，ばねは釣り合い状態で自然長としてよい。]



## 8

# 複素数と波動方程式

量子力学では複素数が重要である。虚数や複素数といった概念は、ひょっとしたら量子力学のために用意されていたのではないかと思うくらい、虚数単位  $i$  がこれからいたる所に現れる。もう一つ必要なのが波動方程式 — 波の従う運動方程式である。この章ではこの2つをまとめておこう。さらにベクトルや行列、行列の固有値などの線形代数も必要なのであるが、これは必要に応じて説明することにし、ここでは扱わない。

### 8.1 複素数

2つの実数  $x, y$  から作られる新たな数

$$z = x + iy \quad (8.1)$$

を複素数という。ただし、 $i$  は以下の等式をみたす虚数単位である：

$$i^2 = -1 \quad (8.2)$$

複素数は2次元平面上のベクトルと等価であり、極座標  $(r, \theta)$  を用いると

$$z = r(\cos \theta + i \sin \theta) \quad (8.3)$$

と書くこともできる。2つの複素数

$$\begin{aligned} z_1 &= x_1 + iy_1 = r_1(\cos \theta_1 + i \sin \theta_1) \\ z_2 &= x_2 + iy_2 = r_2(\cos \theta_2 + i \sin \theta_2) \end{aligned}$$

のかけ算は

$$\begin{aligned} z_1 z_2 &= (x_1 x_2 - y_1 y_2) + i(x_1 y_2 + y_1 x_2) \\ &= r_1 r_2 [(\cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2) + i(\cos \theta_1 \sin \theta_2 + \sin \theta_1 \cos \theta_2)] \\ &= r_1 r_2 [\cos(\theta_1 + \theta_2) + i \sin(\theta_1 + \theta_2)] \end{aligned} \quad (8.4)$$

となる。この場合、指数関数による表示が便利である。指数関数を虚数にまで拡張し、級数展開すれば

$$\begin{aligned} e^{i\theta} &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} (i\theta)^n \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n)!} (-1)^n \theta^{2n} + i \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)!} (-1)^n \theta^{2n+1} \\ &= \cos \theta + i \sin \theta \end{aligned} \quad (8.5)$$

したがって

$$z = r e^{i\theta} \quad (8.6)$$

と表すことができる。これを用いれば、かけ算は指数関数の性質から以下のように書くことができる：

$$z_1 z_2 = r_1 e^{i\theta_1} r_2 e^{i\theta_2} = r_1 r_2 e^{i(\theta_1 + \theta_2)}$$

共役複素数  $z = x + iy$  に対して

$$z^* = x - iy \quad (8.7)$$

を共役複素数という。また、 $z$  と  $z^*$  は「複素共役である」ともいう。 $z$  の絶対値

$$|z| = \sqrt{x^2 + y^2} \quad (8.8)$$

を用いれば

$$z z^* = z^* z = |z|^2 \quad (8.9)$$

が成り立つ。

微積分  $x$  を実数変数、 $a$  を実定数とするとき、関数

$$f(x) = e^{iax}$$

の導関数は、実指数関数の場合と同じように

$$f'(x) = ia e^{iax} = ia f(x) \quad (8.10)$$

で与えられる。この関係式は後の波動方程式で有用である。これから逆に不定積分は

$$\int f(x) dx = (ia)^{-1} f(x) \quad (8.11)$$

であることは言うまでもない。実指数関数でもそうなのであるが、このように指数関数の微分・積分は代数計算（かけ算・割り算）になることを頭に入れておいてほしい。微分と不定積分は逆演算の関係にある。

## 8.2 波と波動方程式

波 物理量の変化が形を変えずに空間を伝わっていく現象を波という<sup>1</sup>。物理量を座標  $x$  と時刻  $t$  の 2 変数の関数  $u(x, t)$  で表すとき、波は

$$u(x, t) = u(0, t - x/c) \quad (8.12)$$

をみだす。つまり、変化の伝わる速さを  $c$  とし、ある時刻  $t$  に位置  $x$  において観測される物理量の変化は、「時間  $x/c$  前には原点にあった」からである。したがって、 $x$  の正の方向に伝わる波の一般形は、

$$u(x, t) = f(t - x/c) \quad (8.13)$$

と 1 変数関数を用いて書くことができる。逆向きに進む波では、

$$u(x, t) = g(t + x/c) \quad (8.14)$$

となる。こちらは、同じく「時間  $x/c$  後に原点に達する」と考えればよい。

波動方程式 (8.13) を  $t, x$  で偏微分してみよう。

$$\frac{\partial u}{\partial t} = f'(t - x/c), \quad \frac{\partial u}{\partial x} = -\frac{1}{c} f'(t - x/c) \quad (8.15)$$

したがって

$$\frac{1}{c} \frac{\partial u}{\partial t} = -\frac{\partial u}{\partial x} \quad (8.16)$$

が成り立つ。同様にして (8.14) の場合は

$$\frac{1}{c} \frac{\partial u}{\partial t} = +\frac{\partial u}{\partial x} \quad (8.17)$$

となる。それぞれをもう 1 回微分すれば、波の進む向きに関係なく

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad (8.18)$$

をみだすことになる。これを波動方程式という。この方程式は、右向き、または左向きに伝わる進行波だけでなく、2 つの波がすれ違う

$$f(t - x/c) + g(t + x/c) \quad (8.19)$$

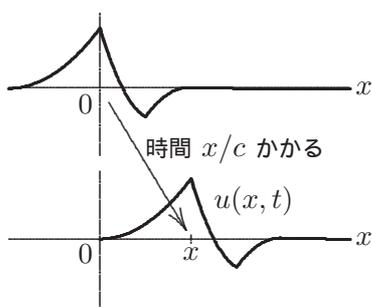
のような解や、

$$A \cos kx \sin \omega t \quad (\omega/c = k) \quad (8.20)$$

のように進行しない定常波の解ももち、波動現象全般を表現できる。

問 1 (8.19) や (8.20) も波動方程式をみだすことを確かめよ。

<sup>1</sup> 時間がたつと次第に変形したり減衰したりする場合も、一般に波動現象として扱う。



弦の波動方程式\* 例えば弦の振動では、弦を微小部分に分けて各部分の運動方程式を書き下すことにより、直接この形の方程式が得られる。

$u$  を弦の変位と見れば、(8.18) の左辺は加速度の形をしていることに注目しよう。右辺は  $x$  についての2階微分だから、弦が直線状になっている部分では0である。弦が上に凸の曲線を描いているときには、図のように微小部分の両端における勾配の差により、変位を引き戻す下向きの復元力が生じる。弦の単位長さあたりの質量を  $\sigma$ 、張力を  $T$  とすると、長さ  $dx$ 、質量  $\sigma dx$  の微小部分の運動方程式は、変位  $u$  が小さいとき

$$(\sigma dx) \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = T[u'(x + dx) - u'(x)] = T \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} dx$$

となる。両辺から  $dx$  を消去すれば波動方程式 (8.18) の形となり、弦を伝わる波の速さは以下で与えられる：

$$c = \sqrt{\frac{T}{\sigma}} \tag{8.21}$$

弦を弾いてから一瞬の間は様々な形の波が左右に行き交うが、しばらくすると定常波（定在波）である固有振動だけが生き残る。長さ  $L$  の弦が両端で固定されているとき、

$$u(0, t) = u(L, t) = 0 \tag{8.22}$$

を満たす定常波の解は、 $n$  を正の整数として

$$u(x, t) = A \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \cos 2\pi\nu t \tag{8.23}$$

の形である。これを波動方程式に代入すれば、固有振動数

$$\nu_n = \frac{1}{2L} \sqrt{\frac{T}{\sigma}} n \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \tag{8.24}$$

が得られる。弦の長さ・太さと張り具合で音程が決まることがわかる。

問2 弦の単位長さあたりの質量  $\sigma$  の単位は  $\text{kg/m}$ 、張力  $T$  は  $\text{N}$  である。(8.21) の右辺が速さの単位  $\text{m/s}$  をもつことを確かめよ。

### 8.3 3次元波動方程式

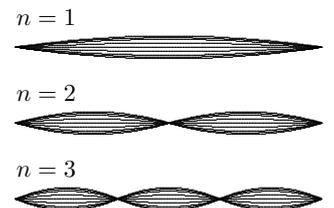
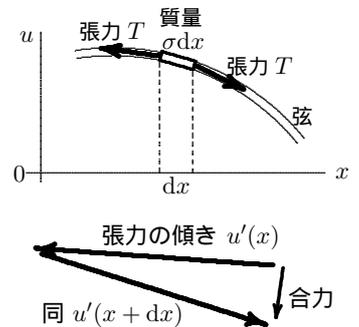
3次元での波動方程式は

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \tag{8.25}$$

あるいは、ラプラシアンと呼ばれる演算記号

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \tag{8.26}$$

弦：上に凸の曲率があると下向きの合力を生じる。



を用いて

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \nabla^2 u \quad (8.27)$$

と書かれる。記号に慣れればこの表し方の方が簡潔であり、書くのが楽である。ラプラシアンは勾配ベクトルを求めるナブラ演算記号

$$\nabla = \left( \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right) \quad (8.28)$$

をベクトルのようにみたてたときの、スカラー積

$$\nabla^2 = \nabla \cdot \nabla \quad (8.29)$$

の形になっている。3次元の波動方程式は、1次元的な平面波（→p.89）だけでなく、一点から広がっていく、以下の形の球面波の解ももつ：

$$u(x, y, z, t) = f(t - r/c)/r \quad (r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}) \quad (8.30)$$

(注．2次元では、遠方で漸近的に  $u(x, y, t) = f(t - r/c)/\sqrt{r}$  の形の解になる。)

## 8.4 正弦波

波が三角関数で表されるとき、正弦波という。どのような形の波も、8.6のフーリエ級数により正弦波の重ね合わせで表すことができるため正弦波が基本になる。正弦波を表すには複素表示が便利である。物理量が

$$u(x, t) = Ae^{i(\omega t - kx)} \quad (8.31)$$

の形で表されるとしよう。この実数部（または虚数部）

$$A \cos(\omega t - kx) \quad (\text{または } A \sin(\omega t - kx)) \quad (8.32)$$

が実際の物理量に対応するが、量子力学の波動関数では複素数のままで意味をもつ。この関数形が波動方程式 (8.18) をみたすことはすぐわかる。複素数のところで述べたように、指数関数の微分では

$$\frac{\partial}{\partial t} \longleftrightarrow i\omega, \quad \frac{\partial}{\partial x} \longleftrightarrow -ik \quad (8.33)$$

の対応があることを思い出せば、微分演算をしなくても計算できて、

$$\omega^2 = (ck)^2 \quad (8.34)$$

を満たしておればよい。波を上のに書いたとき、 $A$  を振幅という。また、指数関数の肩（または三角関数の中）の  $\omega t - kx$  を位相<sup>2</sup>という。三角関数の周期性からわかるように、波の振動数  $\nu$ 、周期  $T$ 、波長  $\lambda$  は

$$\nu = \frac{1}{T} = \frac{\omega}{2\pi}, \quad \lambda = \frac{2\pi}{k} \quad (8.35)$$

<sup>2</sup> 波の位相は各点での振動の位相と考える。波の進行方向によって符号が変わる座標ではなく、時間の進む向きに正としておけば迷いを生じない。

で与えられる。 $\omega = 2\pi/T (= 2\pi\nu)$  を角振動数と呼ぶのに対応して、 $k = 2\pi/\lambda$  を波数(はすう)という。これ等の量の間には

$$c = \frac{\omega}{k} = \nu\lambda \quad (8.36)$$

の関係が成り立っている。 $c$  は波の進む速さ(位相速度)である。

平面波 3次元の波で位相が同じになる点の集りを波面という。波面が平面になっているとき、平面波という。平面波は  $\mathbf{k}$  を定ベクトルとして

$$u(\mathbf{r}, t) = Ae^{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} \quad (8.37)$$

の形で表される。位相一定の条件は

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} = \text{一定}$$

であるから、波面はベクトル  $\mathbf{k}$  に直交する平面であり、 $\mathbf{k}$  の方向が波の進む方向を表すことになる。このとき波長は

$$\lambda = \frac{2\pi}{|\mathbf{k}|} \quad (8.38)$$

で与えられるから、 $|\mathbf{k}|$  が波数である。そこで、このベクトル  $\mathbf{k}$  のことを波数ベクトルという。 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} = k_x x + k_y y + k_z z$  であることから

$$\frac{\partial}{\partial x} e^{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} = -ik_x e^{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} \quad \text{etc.} \quad (8.39)$$

であり、今の場合

$$\frac{\partial}{\partial x} \longleftrightarrow -ik_x, \quad \text{etc.} \quad (8.40)$$

となる。あるいはベクトル的な書き方をすれば

$$\nabla \longleftrightarrow -i\mathbf{k} \quad (8.41)$$

$$\nabla^2 \longleftrightarrow (-i\mathbf{k}) \cdot (-i\mathbf{k}) = -k^2 \quad (8.42)$$

と簡潔に書くことができ便利である。

横波と縦波 \*\* 振動する物理量が電場のようにベクトル量の場合は、平面波は

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{A}_0 e^{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} \quad (8.43)$$

と書かれ、振幅がベクトル量になる。この場合、 $\mathbf{A}_0$  が進行方向  $\mathbf{k}$  に平行な場合を縦波、直交する場合を横波という。

$$\text{(横波)} \quad \mathbf{k} \cdot \mathbf{A}_0 = 0, \quad \text{したがって} \quad \nabla \cdot \mathbf{A} = 0$$

$$\text{(縦波)} \quad \mathbf{k} \times \mathbf{A}_0 = 0, \quad \text{したがって} \quad \nabla \times \mathbf{A} = 0$$

電磁波では、 $\nabla \cdot \mathbf{E} = 0$ 、 $\nabla \cdot \mathbf{H} = 0$  が成り立っているため、横波となる。横波は、例えば波の進行方向を  $x$  方向とすると、電場（または磁場）の振動方向には  $y$  方向と  $z$  方向の 2 つの独立した方向がある。これを偏光の自由度という。

(参考) スカラー積とベクトル積 \*\*

2 つのベクトルのかけ算には、よく使われるものとして以下の 2 種類がある。

2 つのベクトル  $\mathbf{a}$ 、 $\mathbf{b}$  の間の角度を  $\theta$  とするとき

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = a_x b_x + a_y b_y + a_z b_z = ab \cos \theta$$

をスカラー積という。したがって 2 つのベクトルが直交する場合は

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = 0$$

である。またベクトル  $\mathbf{a}$  の大きさは以下で与えられる：

$$a = |\mathbf{a}| = \sqrt{\mathbf{a} \cdot \mathbf{a}}$$

これに対して、かけ算の結果がベクトル

$$(a_y b_z - a_z b_y, a_z b_x - a_x b_z, a_x b_y - a_y b_x)$$

で定義されるものをベクトル積といい、 $\mathbf{a} \times \mathbf{b}$  と書く。ベクトル  $\mathbf{a} \times \mathbf{b}$  は方向が  $\mathbf{a}$ 、 $\mathbf{b}$  に直交し、大きさが

$$|\mathbf{a} \times \mathbf{b}| = ab \sin \theta$$

で与えられる。したがって、2 つのベクトルが平行な場合は  $\theta = 0$  だから

$$\mathbf{a} \times \mathbf{b} = 0$$

となる。

## 8.5 波の重ね合わせ

波動方程式は、 $u_1(x, t)$ 、 $u_2(x, t)$  が解であれば、その和  $u_1 + u_2$  も同じ波動方程式に従うという性質をもっている。この性質のことを「波動方程式は線形である」という。これにより 2 つの波が重なり合った波動現象を表すことができる。これを波の重ね合わせの原理という。

干渉 波長（振動数）が同じで、位相が異なる 2 つの波が重なると、位相差によって波が強めあったり弱めあったりすることがある。これを波の干渉という。

三角関数の公式

$$\cos(a + b) = \cos a \cos b - \sin a \sin b \quad (8.44)$$

$$\sin(a + b) = \sin a \cos b + \cos a \sin b \quad (8.45)$$

を用いれば、位相差  $\phi$  の2つの波が重なると

$$\begin{aligned} u &= A_1 \cos(\omega t - kx + \phi) + A_2 \cos(\omega t - kx) \\ &= (A_1 \cos \phi + A_2) \cos(\omega t - kx) - A_1 \sin \phi \sin(\omega t - kx) \\ &= \sqrt{A_1^2 + 2A_1 A_2 \cos \phi + A_2^2} \cos(\omega t - kx + \phi') \end{aligned} \quad (8.46)$$

ただし

$$\tan \phi' = \frac{A_1 \sin \phi}{A_1 \cos \phi + A_2}$$

となる。

位相差が0, または  $2\pi$  の整数倍のときは,  $\cos \phi = 1$ ,  $\sin \phi = 0$ ,  $\phi' = 0$  だから,

$$u = (A_1 + A_2) \cos(\omega t - kx)$$

となり, 振幅が強めあう。

位相が逆, すなわち位相差が  $\pi$  または  $\pi$  の奇数倍のときは,  $\cos \phi = -1$ ,  $\sin \phi = 0$  だから

$$u = (A_1 - A_2) \cos(\omega t - kx)$$

となり弱めあう。  $A_1 = A_2$ , すなわち振幅が等しいときは完全に打ち消しあう。

問3 三角関数の公式 (8.44), (8.45) は, 指数関数表示 (8.5) を用いて  $e^{i(a+b)} = e^{ia} e^{ib}$  から簡単に得られることを確かめよ。こうして覚えておくと便利である。

定常波 (定在波) 波長も振幅も同じで進行方向が逆向きの波が重なる場合, やはり公式 (8.44) を用いれば

$$A \cos(\omega t - kx) + A \cos(\omega t + kx) = 2A \cos \omega t \cos kx \quad (8.47)$$

となり, 弦の固有振動のようにどちらの方向へも進まない定常波ができる。定常波は, 場所によって異なる振幅  $2A \cos kx$  で角振動数  $\omega$  の単振動をしている (または, 空間的な形が  $\cos kx$  で与えられる波の振幅が時間的に単振動している) と理解すればよいだろう。

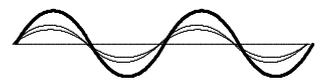
問4 この場合, 位相差があっても定常波になることを確かめよ。[位相差  $\phi$  を2つの波に, それぞれ  $\phi/2$  と  $-\phi/2$  に振り分けて考えれば計算が楽である。]

うなりと波束 今度は波数も角振動数も

$$k \pm \frac{\Delta k}{2}, \quad \omega \pm \frac{\Delta \omega}{2} \quad (\Delta k \ll k, \quad \Delta \omega \ll \omega)$$

と非常に近い2つの波の重ねあわせを考えてみよう。三角関数の公式

$$\cos a + \cos b = 2 \cos \frac{a-b}{2} \cos \frac{a+b}{2}$$



位相が同じ = 強めあう

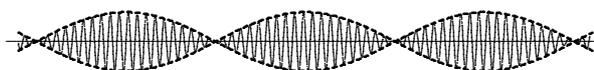


位相が逆 = 弱めあう

を用いれば

$$\begin{aligned} & A \cos \left( \left( \omega + \frac{\Delta\omega}{2} \right) t - \left( k + \frac{\Delta k}{2} \right) x \right) \\ + & A \cos \left( \left( \omega - \frac{\Delta\omega}{2} \right) t - \left( k - \frac{\Delta k}{2} \right) x \right) \\ = & 2A \cos \left( \frac{\Delta\omega}{2} t - \frac{\Delta k}{2} x \right) \cos(\omega t - kx) \end{aligned} \quad (8.48)$$

となる。 $\Delta k$ ,  $\Delta\omega$  が小さいときは, 図のように波数  $k$ , 角振動数  $\omega$  の振動の振幅が, 空間的にも時間的にもゆっくりと振動しているとみなすことができる。



時間的に振幅がゆっくりと振動する現象をうなりという。空間的には波のかたまりができていると見ることができ, これを波束という。振幅が

$$\cos \left( \frac{\Delta\omega}{2} t - \frac{\Delta k}{2} x \right) = \cos \frac{\Delta k}{2} \left( \frac{\Delta\omega}{\Delta k} t - x \right)$$

と書けることから, 波束, すなわちゆっくりとした振幅の振動は

$$v_G = \frac{\Delta\omega}{\Delta k} \quad (8.49)$$

の速さで進むことがわかる。この速さを波束の群速度という。

## 8.6 フーリエ級数

以下の性質をもつ周期  $T$  の周期関数 (または, 有限区間  $[-T/2, T/2]$  だけで定義された関数)

$$f(t+T) = f(t)$$

は, 振動数が  $T^{-1}$  の整数倍の三角関数を用いて展開することができる:

$$f(t) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos \left( \frac{2n\pi}{T} t \right) + \sum_{n=1}^{\infty} b_n \sin \left( \frac{2n\pi}{T} t \right) \quad (8.50)$$

$$a_n = \frac{2}{T} \int_{-T/2}^{T/2} f(t) \cos \left( \frac{2n\pi}{T} t \right) dt \quad (8.51)$$

$$b_n = \frac{2}{T} \int_{-T/2}^{T/2} f(t) \sin \left( \frac{2n\pi}{T} t \right) dt \quad (8.52)$$

複素数を用いれば

$$f(t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} A_n e^{i(2n\pi/T)t} \quad (8.53)$$

$$A_n = \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} f(t)e^{-i(2n\pi/T)t} dt \tag{8.54}$$

と書くことが出来る。  $f(t)$  が実数関数の場合は

$$A_{-n} = A_n^* \quad (\text{複素共役}) \tag{8.55}$$

でなければならない。

級数の収束は、特に関数に不連続がある場合に必ずしもよくないが、電気回路など、有限項で表現しても実用上は差し支えない場合も多い。

問5 図のような  $[-\pi, \pi]$  間の関数(「鋸(のこぎり)波」)のフーリエ級数を求めよ。<sup>3</sup>

フーリエ変換\* 以上を  $T = \infty$  の場合に拡張する。まず、整数  $n$  を

$$\frac{2\pi}{T} n \longleftrightarrow \omega, \quad A_n \longleftrightarrow A(\omega)\Delta\omega \tag{8.56}$$

により連続変数  $\omega$  に対応させてから、 $T \rightarrow \infty$  として和を積分に置き換える。 $\omega$  の幅  $\Delta\omega = 2\pi/T$  に整数  $n$  が1つ対応するから、

$$f(t) = \lim_{T \rightarrow \infty} \sum_{n=-\infty}^{\infty} A_n e^{i(2n\pi/T)t} = \int_{-\infty}^{\infty} A(\omega) e^{i\omega t} d\omega \tag{8.57}$$

$$A(\omega) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{T}{2\pi} A_n = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{-i\omega t} dt \tag{8.58}$$

となる。この変換を(あるいは  $A(\omega)$  を  $f(t)$  の)フーリエ変換という。

(8.58) の  $f(t)$  を  $f'(t)$  とし、部分積分して  $f(\pm\infty) = 0$  とおけば、

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f'(t) e^{-i\omega t} dt = \frac{i\omega}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{-i\omega t} dt = i\omega A(\omega) \tag{8.59}$$

が得られる。つまり、 $f'(t) = df/dt$  には  $i\omega A(\omega)$  が対応する。(→(8.33))

ここまでは時間の関数のように書いてきたが、座標変数についてももちろん適用できる。このときは  $\omega$  の代わりに  $k$  を用いて

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(k) e^{-ikx} dk \tag{8.60}$$

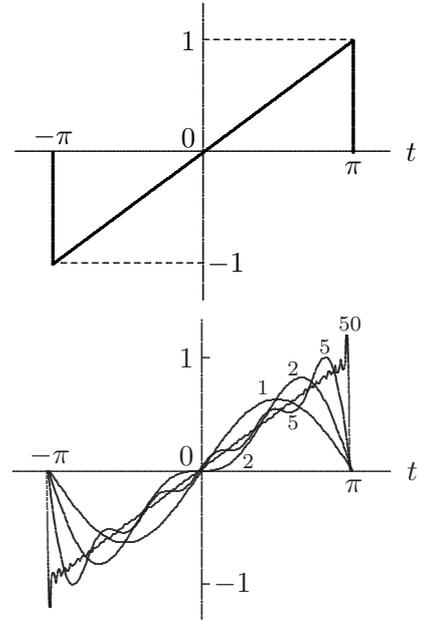
のように書くのが普通である。3次元では以下となる：

$$f(\mathbf{r}) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} dk_x dk_y dk_z \tag{8.61}$$

$$\varphi(\mathbf{k}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} dx dy dz \tag{8.62}$$

このとき、以下の対応関係が成り立つ：

$$\nabla f(\mathbf{r}) \longleftrightarrow -i\mathbf{k}\varphi(\mathbf{k}), \quad \nabla^2 f(\mathbf{r}) \longleftrightarrow -k^2\varphi(\mathbf{k}) \tag{8.63}$$



和の項数を1, 2, 5, 50までとして、近似の変化を示した。

<sup>3</sup> 積分公式： $\int_0^\pi x \sin nx \, dx = \frac{\pi}{n}(-1)^{n-1}$

## 9

# シュレーディンガ方程式

前章では、速さ  $c$  で伝わる波の従う波動方程式を導いた。弦の変位や音波における空気の密度、電磁波の電場または磁場の  $x, y, z$  成分などの物理量はすべてこの波動方程式に従う。今度は7章のド・ブロイの提唱した物質波の従う方程式を求めてみよう。物質波の実体はわからないが、古典力学との対応を考慮すれば波動方程式に類似の微分方程式が求められる。これがシュレーディンガ方程式である。この方程式に従う波（波動関数）は複素数とならざるを得ない。このことから、電子などの粒子が連続に広がった存在で、物質波はその密度のような物理量を表すものではないらしいことが予想される。実際、その後の発展で波動関数の意味は変更されたが、シュレーディンガ方程式そのものは現在でも有効であり、量子力学の主要な道具になっている。

### 9.1 シュレーディンガ方程式

ド・ブロイ波の波動方程式　ド・ブロイは電子などの粒子も波の性質をもつと推量し、光子の運動量と波長の関係  $p = h\nu/c = h/\lambda$  から、運動量  $p$  をもつ粒子の物質波の波長を (7.6)、すなわち

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (9.1)$$

とした。あるいは波数  $k = 2\pi/\lambda$  を用いると

$$p = \hbar k \quad (9.2)$$

と表される。ここで  $\hbar$  (エッチバー) は

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.055 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \quad (9.3)$$

で定義される定数で、ディラック定数と呼ぶこともある。この方が便利なので、以後ではプランク定数として  $h$  の代わりに用いる。光子の場合は、角振動数  $\omega = 2\pi\nu$  を用いて、エネルギー  $h\nu$  も  $\hbar\omega$  と書くことができる。

角振動数  $\omega$  と波数  $k$  の関係を分散関係という。真空中の光の場合は、(8.36) より  $\omega = ck$  ( $c$  は光速で定数) であるが、これは質量 0 の粒子である光子のエネルギー  $\varepsilon = \hbar\omega$  と運動量  $p = \hbar k$  の間の関係、 $\varepsilon = cp$  に相当する (7.1)。質量  $m$  の自由粒子の場合は  $E = p^2/2m$  であるから、もし物質波の場合もエネルギー量子の式、 $E = \hbar\omega$  が成り立つとすれば、対応する分散関係は

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \quad (9.4)$$

となると予想される。(付録 E) これをみたす波の方程式を求めてみよう。波を複素数を用いた正弦波の重ね合わせで表すとき、波数  $k$ 、角振動数  $\omega$  には、それぞれ以下のように微分演算を対応<sup>1</sup>させることができる：

$$ik \longleftrightarrow \frac{\partial}{\partial x}, \quad i\omega \longleftrightarrow -\frac{\partial}{\partial t} \quad (9.5)$$

速さ  $c$  の普通の波の従う波動方程式 (8.18) は、両方向に進む波を含んだ形の分散関係、 $\omega^2 = c^2 k^2$  に対応している。今の場合、対応 (9.5) を適用すれば、物質波の分散関係 (9.4) をみたす最も簡単な方程式は、

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t) \quad (9.6)$$

となる。これを自由粒子のシュレーディンガー方程式、これに従う関数を、波動関数という。左辺に虚数単位  $i$  をもつこの方程式の形から、波動関数は実数の範囲では不可能であり、一般に複素数とならざるを得ない。

定常波 (定在波) まず、前章の両端を固定した弦の問題にならって、 $x = 0$  と  $x = L$  の間の 1 次元の箱に閉じこめられた自由粒子のド・ブロイ波の、時間を含まない定常波 (定在波) を考えてみよう。両端で

$$\psi(0) = \psi(L) = 0 \quad (9.7)$$

をみたす波は、次ページの図のような

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (9.8)$$

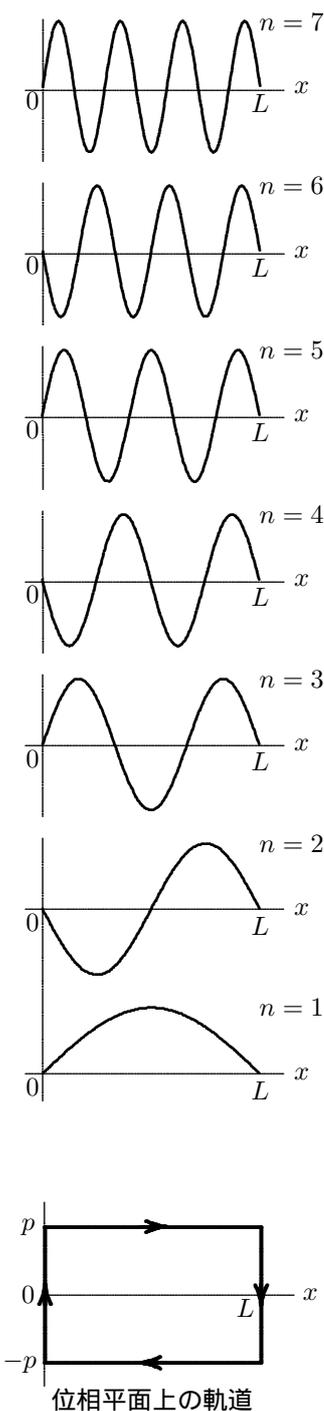
である。(係数  $\sqrt{2/L}$  は、次節で述べる規格化「 $\psi^2$  を積分したら 1」のためにかけてあるだけであり、ここでは気にしなくてもよい。なお、図では後の例との比較のために符号を  $(-1)^{n-1}$  に変えてある。) このように波数が

$$k = \frac{n\pi}{L} \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (9.9)$$

を満たす波だけが定常波として実現される。運動量で書けば

$$p = \frac{n\pi\hbar}{L} = \frac{nh}{2L} \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (9.10)$$

<sup>1</sup> 量子力学の波動関数は物理量ではなく状態を表す波で、実空間を伝搬する波ではない。時間と逆向きに位相が進むため、予め前章の (8.33) の対応とは逆の符号を採用する。



である。この結論は、箱の両端の間を往復運動する粒子の位相平面上の軌道が下の図のように長方形であり、軌道が囲む面積が  $2Lp$  であることを考慮すれば、ボア-ゾンマーフェルトの量子条件 (81 ページ) から直接、求めることもできる。

運動量が決まればエネルギーは以下で与えられる：

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (9.11)$$

これより、定常波の波動関数 (9.8) は、 $E$  を未知数として方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = E\psi(x) \quad (9.12)$$

をみたすことがわかる。これを時間を含まないシュレーディンガー方程式という。(9.7) のような境界条件を与えれば、この方程式をみたす解は (9.8) のような特定の形のものだけとなり、これに対応して右辺の未定定数  $E$  は、(9.11) のように 特定の値だけ が許される。これを方程式の固有関数、およびエネルギー固有値 (またはエネルギー準位) という。

時間を含まないシュレーディンガー方程式のエネルギー固有値  $E$  と、対応する固有関数  $\psi_E(x)$  が求めれば、波動関数

$$\psi(x, t) = e^{-itE/\hbar} \psi_E(x) \quad (9.13)$$

が元のシュレーディンガー方程式の解となる。つまりこの解の時間微分は

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = E\psi \quad (9.14)$$

となり、(9.12) とあわせると (9.6) をみたしていることがわかる。これを偏微分方程式の変数分離解法という。一般の解は、(9.13) を、初期条件 (ある時刻での波動関数) から決まる係数をかけて、すべてのエネルギー固有値  $E$  について足しあわせた形に書けばよい。したがって、固有関数とエネルギー固有値を求めることで問題は解けているのである。

## 9.2 ポテンシャル中の粒子

粒子が時間によらないポテンシャル (位置エネルギー)  $V(x)$  の中で運動する場合、エネルギー保存則から

$$\frac{p^2}{2m} = E - V(x), \quad p = \pm \sqrt{2m(E - V(x))} \quad (9.15)$$

となり、物質波の波長は場所によって異なることになる。結論的には、この場合のシュレーディンガー方程式は、単に自由粒子のシュレーディンガー方程式の運動エネルギーの部分に位置エネルギーを加えて

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right) \psi(x, t) \quad (9.16)$$

とすればよい。変数分離により時間を含まないシュレーディンガ方程式は

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)\right) \psi(x) = E\psi(x) \quad (9.17)$$

となり、波動関数に対する境界条件から  $E$  の値（固有値）が決まる。

例 1 井戸型ポテンシャル 金属中の電子は井戸型ポテンシャル

$$V(x) = \begin{cases} W & |x| > L/2 \text{ のとき} \\ 0 & |x| \leq L/2 \text{ のとき} \end{cases} \quad (9.18)$$

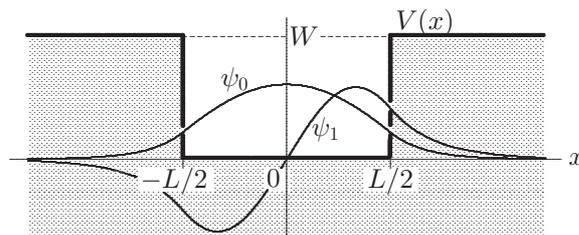
の中で運動していると考えてよい。古典力学では、エネルギー  $E$  が壁の  
高さ  $W$  より低いならば、井戸の外に出ることはできない。<sup>2</sup>

シュレーディンガ方程式は

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = \begin{cases} (W - E)\psi & |x| > L/2 \text{ のとき} \\ -E\psi & |x| \leq L/2 \text{ のとき} \end{cases} \quad (9.19)$$

となる。各区間、 $x < -L/2$ 、 $-L/2 \leq x \leq L/2$ 、 $L/2 < x$  では、最も簡単な  
2階微分方程式であるが、実際に解くにはなかなか骨が折れる。（付録 F）

境界条件  $\psi(\pm\infty) = 0$  と、 $\psi(x)$  が  $x = \pm L/2$  で滑らかにつながる<sup>3</sup>という条件を満たすのは、 $E$  が特定の値のときだけになる。これが固有値である。エネルギー最低の基底状態の固有値は、 $0 < E_0 < W$  の範囲に必ずある。 $W$  が十分大きいときは、固有値は (9.11) に近くなる。[注・前節の1次元の箱は、 $W = \infty$ ] 図には基底状態と第一励起状態 ( $0 < E_0 < E_1 < W$ ) の固有関数  $\psi_0$ 、 $\psi_1$  だけを示してある。図のように、 $W$  が有限である限り波動関数は井戸の外、すなわち古典力学ではあり得ない、運動エネルギーが負になる場所 ( $|x| > L/2$  で  $E - V(x) < 0$ ) にも、にじみ出る。

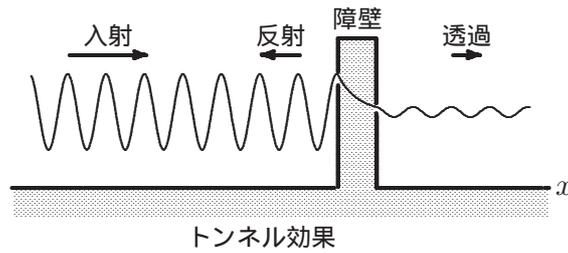


トンネル効果<sup>4</sup> 同様のことは次ページの図のような障壁ポテンシャルの場合にも起きる。粒子が障壁の左から入射したとき、運動エネルギーが

<sup>2</sup> 実際には電子は多数存在しているため、12章の「フェルミ統計」を適用する必要がある。7.1の光電効果における仕事関数は、この  $W$  とフェルミ準位との差になる。

<sup>3</sup> シュレーディンガ方程式では、解は連続なだけでなく2階微分が有限である。

<sup>4</sup> この例では境界条件  $\psi(\pm\infty) = 0$  がないため、エネルギーは正であれば何でもよく、連続固有値という。例1でも  $E > W$  のときは  $\psi(\pm\infty) = 0$  ではなく、連続固有値になる。



障壁の高さより低い場合でも，波動関数は多少は障壁に侵入し透過する。後ほど出てくる確率解釈（→9.4）に従えば，障壁の右側でも透過した電子が見出される確率がある。これは古典力学ではあり得ない量子力学独特の結果であり，このような現象をトンネル効果という。

例2 1次元調和振動子 調和振動（単振動）のポテンシャル，

$$V(x) = \frac{m\omega^2}{2} x^2 \quad (9.20)$$

の中での質量  $m$  の粒子の運動を考えてみよう。シュレーディンガー方程式は

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{m\omega^2}{2} x^2 \right) \psi(x) = E\psi(x) \quad (9.21)$$

である。なんとなく恐ろしい形に見えるが，変数  $x$  と  $E$  を変換して

$$s = \sqrt{2m\omega/\hbar} x, \quad \lambda = E/\hbar\omega \quad (9.22)$$

とし， $s$  の関数  $f(s)$  に対する標準的な形の微分方程式

$$f'' - \frac{s^2}{4} f + \lambda f = 0 \quad (9.23)$$

に書き換えれば多少は見やすくなる。これを用いれば，境界条件

$$\psi(\pm\infty) = 0 \quad (9.24)$$

をみたすエネルギー固有値と固有関数は， $n = 0, 1, 2, 3, \dots$  として

$$E_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega \quad (9.25)$$

$$\psi_n(x) \propto e^{-s^2/4} H_n(s) \quad (9.26)$$

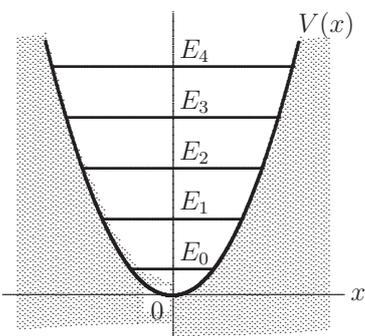
であることが示される。 $H_n(s)$  はエルミート多項式と呼ばれ，微分方程式

$$g'' - sg' + ng = 0 \quad (n = 0, 1, 2, 3, \dots)$$

を満たしており，以下の漸化式で与えられる：

$$H_0(s) = 1, \quad H_1(s) = s \quad (9.27)$$

$$H_n(s) = sH_{n-1}(s) - (n-1)H_{n-2}(s) \quad (n \geq 2) \quad (9.28)$$



調和振動子のエネルギー準位

固有関数の図を1次元の自由粒子の図と比べてみれば、(9.15)によって運動エネルギー（したがって運動量の大きさ）が小さくなる端の方で波長が間延びしていることがわかるだろう。

固有関数は直交条件

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(x) \psi_m(x) dx = 0 \quad \text{for } n \neq m \quad (9.29)$$

をみたしている。 $n = m$ のときは普通、

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi_n(x)|^2 dx = 1 \quad (9.30)$$

となるように係数を決める。このように規格化された固有関数の組  $\{\psi_n(x)\}$  を規格直交系という。（注：ここでは波動関数は実数であるが、上の2つの式は複素数の場合も考慮して書いてある。→ p.109）

零点エネルギー エネルギー固有値 (9.25) は、プランクの振動子のエネルギー量子とは  $\hbar\omega/2$  だけ異なり、エネルギー最低の基底状態でも

$$E_0 = \frac{\hbar\omega}{2} \quad (9.31)$$

のエネルギーをもつ。これを零点エネルギー、また基底状態における運動を零点振動という。最もエネルギーの低い状態でも運動が残るといふ、量子力学特有の現象である。古典力学では最もエネルギーの低い状態は原点に完全に静止した、 $x = 0$ ,  $p = 0$ 、したがって  $E_0 = 0$  の状態である。零点振動は、座標と運動量が同時に両方とも確定した値をとることはないといふ、後で述べる不確定性原理の表れの一つである。

### 9.3 3次元空間でのシュレーディンガ方程式

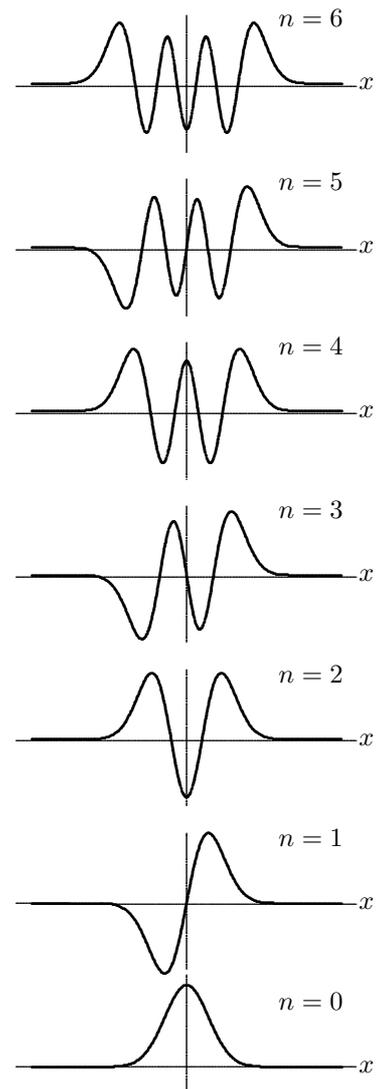
水素原子の構造や電子と原子の衝突、電子線回折などの現実の問題では、すべて3次元空間における波動関数を扱わなければならない。3次元でのシュレーディンガ方程式は波数  $k$  を波数ベクトル  $\mathbf{k}$  と置き換えることで得られ、

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}, t) \quad (9.32)$$

とすればよい。 $\nabla^2$  は波動方程式に出てきたラプラシアン、 $V(\mathbf{r})$  は3次元ポテンシャルである。時間を含まないシュレーディンガ方程式も

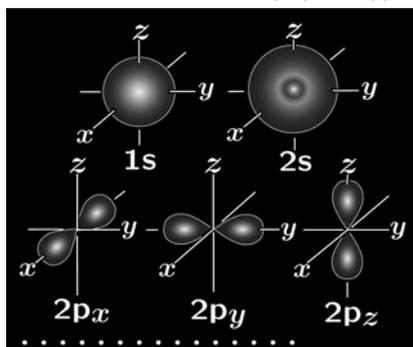
$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (9.33)$$

となる。



調和振動子の固有関数 (9.26)  
(1次元の箱の図と比べてみよ。)

水素原子の固有状態：  $|\psi(x, y, z)|^2$



例えば水素原子の問題なら，電子に対するポテンシャルを

$$V(\mathbf{r}) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \quad (r = |\mathbf{r}|)$$

とすればよい。これを解くにはやや煩雑な偏微分方程式の変数分離解法と関数の知識を要する。固有関数とエネルギー固有値は厳密に計算できて，エネルギー準位はボーアの計算結果と完全に一致するが，固有関数の形は円軌道とは無縁である。例えば基底状態の固有関数（1s 軌道という）は球対称になり，円運動ならもつはずの角運動量（→ p.113）も 0 である。さらに励起状態では，同じエネルギー準位にいくつかの異なる種類の固有関数が対応する。（例：第一励起状態には 2s 軌道と 3 つの 2p 軌道）

#### 9.4 波動関数の確率解釈\*

シュレーディンガー方程式は水素原子のエネルギー構造をはじめ，金属や半導体などの物質や分子の構造・性質を探る物性物理学・量子化学の分野でめざましい成果をもたらした。今でもこれ以上のものを必要としないと言ってもよい。波動関数は，いったい粒子の何に対応するのであろうか？

電子雲 シュレーディンガー方程式が提唱された当初には，ミクロの世界では電子などの物質粒子そのものが分子・原子レベルの微小な範囲で連続に広がった存在であり，その分布の密度  $\rho$  が波動関数の絶対値の 2 乗，

$$\rho(\mathbf{r}, t) \propto |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 \quad (9.34)$$

で表されると考えられたこともあった。例えば水素原子では，電子 1 個分の物質が，陽子の周りを雲のように広がって取りまいているという。これは電子雲と呼ばれ，イメージが豊かなため現在でも波動関数の形を表現する前節のような絵がよく描かれる。しかしながら，もし電子がそのように連続に広がっているのであれば，その一部分が中途半端な質量や電荷をもつ‘かけら’として観測されてもよさそうであるが，そういうものが見つかることはなかった。また，ヘリウム原子のように 2 個の電子の問題では，「6 次元空間」で表される関数となり，3 次元物理空間でヘリウム原子核を取りまく 2 個分の電子の雲のイメージと結びつけるのは難しい。このように，通常の空間を伝わる物質波の考えには最初から無理があった。

粒子と波の 2 重人格と不確定性原理 そこで，ミクロの粒子は粒子と波という相反する性質を示すが，どちらも不可欠であり，粒子/波という古典的な概念でしか理解できない以上，この両側面から総合して理解すべきと考えられた（相補性）。そもそも観測はマクロ（古典的）であり，位置を求めるなど粒子的な性質を引出す実験をすれば粒子の側面が反映され，回折など波の性質を引出す実験をすれば波としての側面が反映される。

この場合、波として広がって存在するとき特定の位置は定まらないが、波長  $\lambda$  や波数  $k$  が明確な値をもっていなければならない。波数  $k$  は運動量と  $p = \hbar k$  の関係があるから、運動量が明確な値をもつことになる。つまり運動量が明確な値をもつときには位置は定まらず、逆に位置が明確になる粒子性が顕著なときには波長、したがって運動量が定まらない。これを不確定性原理という。ハイゼンベルグは、粒子の位置（または運動量）を測定したときの不確定度、すなわち誤差  $\Delta x$  と、測定したことで引き起こされる乱れによる不確定度  $\Delta p$  との間に、目安<sup>5</sup>として不等式

$$\Delta x \Delta p \geq h \quad (9.35)$$

の制限があることを、仮想的な観測実験の考察により導いた。

惑星や地上の物体の運動では、位置と運動量（あるいは速度）をセットで決めることで運動を完全に表現することができた。むしろ両方を決めないと運動を表したことになると言ってもよい。ミクロの世界の粒子にはこれが通用せず、位置と運動量を同時に特定することはできないというのである。考えてみれば、目に見える物体の観測や実験で獲得してきた物質や運動の理解が、自動的にミクロの世界に通用するとは限らないのも、あたりまえといえあたりまえのことである。—— 野球でボールを狙い打つ、あるいはスピードガンで球速を測定するときには、誰も不確定性なんて気にしない。ミクロの世界の法則が全く異なったものであったとしても、あわてることはない。上の不等式に現れるプランク定数は非常に小さく、マクロの世界では波動関数の広がりや不確定性原理の影響はないと断言できるからである。

波動関数の確率解釈 それでもなお粒子である電子の波とはいったいなにものか、誰しも釈然としないであろう。現在でも多数が一応納得しているのが確率解釈である。粒子の位置は観測するまで定まっておらず、観測することによって初めてその位置がどこかに定まる。どこに現れるかは確率的で、波動関数の絶対値の2乗  $|\psi(r, t)|^2$  が、観測したときに時刻  $t$  に位置  $r$  で粒子として見出される確率を与えると考えるのである。<sup>6</sup>

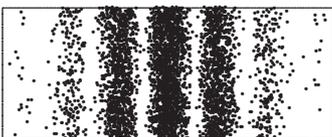
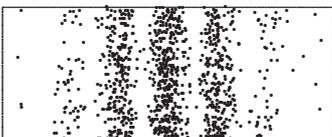
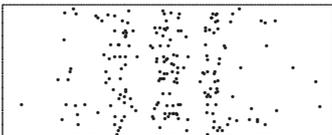
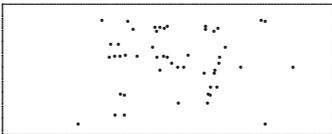
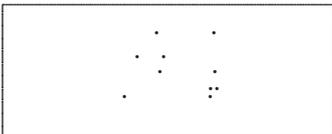
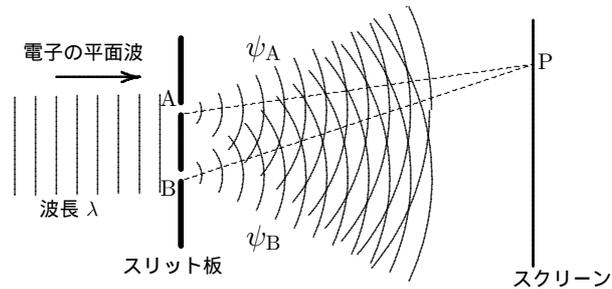
この確率が難解で、通常確率の感覚で理解すると間違いをおかす。この確率は、粒子の位置を決める操作が行われたとき「その確率で見出される」ということであって、観測と関わりなく「その確率でどこかにいる」と考えるのは間違いである。観測するまではどこにいる可能性ももち合わせた状態なのである。—— 比喩的にはコイントスを想像すればよい。コインは、投げてから受け止めるまでの間は、半々の確率で「表」になる可能

<sup>5</sup> ここでは右辺は「0ではなくて、 $h$ 程度の量」というくらいの意味しかもたない。

<sup>6</sup> この確率解釈には、アインシュタインの「創造主はサイコロを振らず」をはじめ、様々な抵抗が示された。—— 自然界の振舞いには必ずそれを決定している実体が存在する。量子力学で確率的に振舞うように見えるからには、ブラウン運動における水分子のように、量子力学には現れない未知の隠れた変数があるにちがいない ..... 付録 G

性も「裏」になる可能性ももった状態である。この状態は、受け止めてすでにどちらかに決まっているが、握った手を開けてみるまで「どちらであるかわからず、半々の確率でしか当たらない」状態とは明らかに違う。

**確率の干渉** 確率が現れたことで注意しなければならないのは、同じ量子状態を繰返し観測して得られる頻度確率によってその状態（波動関数）が見えるということであって、量子の世界そのものが確率的だということではない。このことが明確になるのが、2つのスリット（切れ目）を通る波の干渉である。普通は光で説明されるがここでは電子波としよう。



測定回数が増えると、次第に状態の干渉性が見えてくる。

図のように、2つのスリットの手前から波長  $\lambda$  の電子の平面波をあてると、スリット A と B を通過した2つの波が干渉して、蛍光スクリーン上で距離 PA と PB の差が波長  $\lambda$  のちょうど整数倍になる位置で波が強めあい、干渉縞ができる。個々の電子はスクリーン上のどこかで点として現れるが、電子の数が增えるにしたがって次第に縞模様が明確になる。

2つのスリットを開けておいたときの波動関数は、上の図の

$$\psi = \psi_A + \psi_B \quad (9.36)$$

であり、電子の点の分布の密度（確率）がこの絶対値の2乗で与えられる：

$$|\psi|^2 = \psi^* \psi = |\psi_A|^2 + |\psi_B|^2 + (\psi_A^* \psi_B + \psi_A \psi_B^*) \quad (9.37)$$

それでは、個々の電子はいずれかのスリットを通り、多数の電子の集団がこの波動関数に従って干渉するのだろうか。個々の電子はスクリーン上のどこかで点（粒子）として現れる以上、そのように考えたくなろう。しかしながらその場合の確率は、交互に一方だけを開けたときの確率の和

$$|\psi_A|^2 + |\psi_B|^2 \quad (9.38)$$

に比例するものであって (9.37) とは異なり、各スリットから直進した位置に2つのピークが現れるだけである。すなわち、集団ではなく個々の電子が波動関数 (9.36) に従って通過し、自分自身と干渉しているのである。

量子力学における確率は、(9.36) のように波動関数（確率振幅という）の段階で重ね合わせ（足し算）の原理が成り立っており、その絶対値の2乗で表される確率では、(9.37) の第3項のような確率の干渉が起きる。

1 光子の干渉 ガラス板の鏡を 4 枚、正方形の各頂点に 45 度傾けて並べる。4 枚のうち 2 枚はスプリッターで、光の半分を通し半分を反射する。鏡面で反射する際に、空気中から入・反射するときには波の位相が反転するが、ガラス内から入・反射するときには反転しないとしておく。( )

スプリッター 1 に光を入射すると 2 つの経路に分かれる。経路 B を通る光は、スプリッター 2 の鏡面で下向きに反射する際には位相が反転（点線で示した光路）するため、経路 A から直進する光と干渉して完全に弱めあい、下には透過しない。波の干渉の規則そのものの応用である。

それでは、右と下の両方の出口に光子カウンターを置いておき、装置の中を通過中の光子が常に 1 個しかないくらいの、ごく弱い光を入射したらどうなるであろうか？古典的な粒子のイメージで「個々の光子は、必ずどちらか一方の経路を通る」と考えると、光子は各スプリッターで半々の確率で必ず反射するか透過するかのどちらかであるから、スプリッター 2 の右にも下にも半々の確率で出てくるはずである。しかしながらこのような弱い光でも下では観測されない。つまり、個々の光子が、両方の経路を同時に通る可能性をあわせもったまま装置を通過し、スプリッター 2 で、光子の集団としてではなく自分自身と干渉を起こすのである（量子論的波動性）。<sup>7</sup>

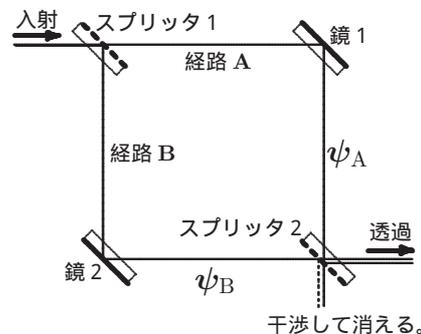
重ね合わせの状態 上の 2 つの実験で「電子は必ずいずれかのスリットを通過したはずだ」「光子は必ずどちらかの経路を通ったはずだ」と考えるのは正確ではない（→ p.154 に補足）。個々の電子がどちらのスリットも通過する可能性を確保されていないと干渉縞は現れない。光子の実験の場合も同様である。波動関数「 $\psi_A + \psi_B$ 」で表されるこのような状態を、重ね合わせの状態と呼んでいる。

観測による波動関数の収縮 どちらかのスリットのすぐ後に防犯センサーのような粒子検知器を置き、電子が通ったかどうかこっそりと探ったらどうであろうか？電子は、スクリーン上のどこかに点として現れたように、粒子検知器で「粒子として検出されるか」「されないか」のいずれかである。この検知器を B に置いたとしよう。検知器で検出された場合は、電子が A を通った可能性は消える。逆に検出されなかったときは、A を通ったことが自動的に決まる。いずれの場合も波動関数は観測により重ね合わせの状態  $\psi_A + \psi_B$  から（半々の確率で） $\psi_B$  か  $\psi_A$  のいずれかに変質

<sup>7</sup> これに対して、もしスプリッター 2 がなければ干渉は起きないから、半々の確率で右か下かのどちらかで 1 個の光子として観測され、経路 A か経路 B のどちらか一方を通ってきたことになる。これは粒子性の現れとみなすことができる。通常の波であれば、この場合にもスプリッター 1 で 2 つに分かれ、右と下の両方に同時に透過するからである。

それならば、光子が入射して装置をまだ通過中にスプリッター 2 を撤去しても、やはり右か下かのどちらか一方で観測され、波として両経路を通過していたはずの光は、粒子としてどちらか一方の経路を通過してきたことになる（スプリッター 2 を途中で装填する場合は、その逆）。まるで光子は、後でどのような観測が行われるかにより、予め態度を決めているかのように見える。次に述べる重ね合わせの状態の妙なのであるが、これを基本原理として、実際に観測によって過去が左右されることを示した実験がある（遅延選択実験）。

( ) 話を単純化しているが、結果的にはこれでよい。→ 雑書庫 [206], p.2



( 右と下の出口に光子のカウンターを置く。カウンターは出口から十分に離れている方が話がおもしろくなる。)

してしまう。これを観測による波動関数の収縮<sup>8</sup>という。スクリーン上に点として現れたのも波動関数の収縮である。(→p.108)このように、ミクロの世界では対象の状態に影響を与えずに観測することは一般に不可能であり、波動関数に取り返しのつかない変化がもたらされる。

もつれた状態 上のA, Bの代わりに「0」と「1」という2状態をとる粒子が2つあるとしよう。2粒子の場合、 $\psi_{00}$ ,  $\psi_{01}$ ,  $\psi_{10}$ ,  $\psi_{11}$ の4通りの組み合わせの状態があり、この場合も $\psi_{01} - \psi_{10}$ のような重ね合わせの状態が可能である。これは、(0, 1)の対であることだけは確かであるが、どちらが0でどちらが1とは言えない状態である。この場合、一方の粒子の状態だけを観測して例えば0であったとすれば、波動関数は $\psi_{01}$ (あるいはその逆)に収縮し、たとえ離れていても他方の粒子の状態は自動的に1であると決まる。このように互いにかみ合った状態を、もつれた状態(エンタングルした状態, エンタングルメント)という。常識的には、「粒子対が出来たときに $\psi_{01}$ か $\psi_{10}$ のどちらかに決まっているのだが、観測するまでわからないだけだ」と考えたくなるが、そうではない。観測するまではあくまで両方の可能性をもった重ね合わせの状態である。量子の世界で最難関のミステリーポイントと言えよう。(付録G)

量子コンピュータ\* 今日のデジタルコンピュータは量子力学の成果であるエレクトロニクスやフォトンクス抜きには成り立たないが、1個1個の電子や光子の性質を利用しているわけではない。ある程度まとまった数の電子や光子の集団の状態を利用している。例えば光通信は、光の強弱という実はアナログ的なパルス信号によって行われる。せっかくなら電子や光子というミクロの世界の粒子の、1個1個のデジタル性を利用できないであろうか?

ミクロの世界の粒子には、0と1の両方の可能性を合わせもった重ね合わせの状態が存在するため、普通のビットと区別して量子ビット(qビット)という。この重ね合わせを利用すれば超並列計算が可能になるかもしれない。大きな整数の素因数分解の問題は、現在のコンピュータでは膨大な計算時間を要するため、暗号通信の原理に用いられているが、量子アルゴリズムが実用化されれば、ごく短時間で計算できることが予測されている。逆に、観測によって波動関数が壊れてしまうという量子力学の弱点を生かしてやれば、少なくとも信号が途中で盗聴(=観測)されていないかどうかを知ることができる。さらに「もつれ」を利用することにより、量子状態をテレポートできるのではないか……。

目下、量子コンピュータの開発の余波で、波動関数の確率解釈や観測など量子力学の根本原理の問題が再び脚光を浴びている段階である。

<sup>8</sup> 「波が縮む」というよりも、可能な状態の一つに決定すると理解する方がよい。しかし、どの瞬間に収縮(決定)が起きるのだろうか? 粒子が事前に知っているのか、粒子が観測装置に達した瞬間なのか、あるいは観測結果を観測者が知った瞬間なのか?

最近では可能な状態に対応する世界が並行して存在しているという考え(多世界解釈)も注目を集めている。重ね合わせの状態や波動関数の収縮を最も矛盾なく説明できるが、我々の頭はこれを素直に受け入れるところまでは追いつけていないようだ。

# 10

## 量子力学

古典力学では物体の運動の状態は、位置、運動量、角運動量などの物理量のもつ値で表現された。これに対して量子力学では、状態は物理量ではなく波動関数で表現される。波動関数は物理量の値が実現される確率を与える。物理量は、波動関数に作用する演算子になる。たとえばシュレーディンガ方程式では、運動量は波動関数に座標についての微分として作用する。演算子と古典力学における物理量の値を結びつけるのが、演算子の固有値である。この段階でシュレーディンガ方程式は行列計算と全く等価となる。物理量に対応する演算子とその固有値問題という線形代数の体系が量子力学であるということが出来る。(この章はなかなか手強いですが重要ですので、概念だけでもしっかり身につけてください。)

### 10.1 演算子と期待値

シュレーディンガ方程式を導く際に、運動量はド・ブロイの関係に波数ベクトルと微分演算の関係を摘要して

$$\mathbf{p} = \frac{\hbar}{i} \nabla \quad \text{または} \quad p_\alpha = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \alpha}, \quad (\alpha = x, y, z) \quad (10.1)$$

で置き換えられ、運動エネルギーは波動関数に作用する2階微分の演算子

$$K = \frac{p^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \quad (10.2)$$

で表された。これに対して位置座標  $\mathbf{r} = (x, y, z)$  は、ポテンシャルエネルギーを含むシュレーディンガ方程式 (9.32) に現れたように、波動関数には単にかけ算として作用する。これは最も簡単な演算で、かえってわかりにくい、やはり演算子である。

演算子を  $Q$  で表すことにすると、 $Q$  は波動関数に作用するとき

$$Q(\psi_1 + \psi_2) = Q\psi_1 + Q\psi_2 \quad (10.3)$$

をみたす、線形演算子である。

期待値 波動関数  $\psi(\mathbf{r}, t)$  で表される状態における物理量  $Q$  の期待値を

$$\langle Q \rangle = \int \psi^*(\mathbf{r}, t) Q \psi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \quad (10.4)$$

で定義する。波動関数は一般に複素数であり、 $\psi^*$  は複素共役である。 $d\mathbf{r}$  は体積要素  $dx dy dz$  の簡略記号であり、積分は全空間にわたる積分である。

波動関数  $\psi(\mathbf{r}, t)$  がシュレーディンガ方程式 (9.32) に従うならば、

$$m \frac{d}{dt} \langle \mathbf{r} \rangle = \langle \mathbf{p} \rangle, \quad \frac{d}{dt} \langle \mathbf{p} \rangle = \langle \mathbf{F}(\mathbf{r}) \rangle \quad (10.5)$$

が成り立つことを示すことができる。ただし

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}) = -\nabla V(\mathbf{r}) \quad (10.6)$$

はポテンシャルの勾配ベクトルで与えられる力である。これから、期待値が古典力学の運動の法則に従っていることがわかる。したがって、古典力学の物理量の値に対応するのは、量子力学では演算子の期待値であると考えられる。座標も運動量も明確な中心をもつような波束があれば、古典力学的な粒子の運動が観測されることになる。これを古典的極限という。

交換関係 古典力学では、例えば「粒子が速さ  $v$  で…」というときには、 $v$  は「速さ」という物理量を表すと同時に「毎秒  $\text{m}$ 」というその数値を代弁している。このような通常の数値に対応する量を  $c$  数という。小学校で習うように、 $c$  数は交換可能、すなわち、かけ算の交換の規則

$$AB = BA \quad (10.7)$$

を満たす。一方、量子力学においては、物理量は演算子で表され、直接には数値に対応してはおらず、 $c$  数ではない、あるいは  $q$  数という。 $q$  数は、交換可能とは限らない。例えば、座標  $x$  と運動量の  $x$  成分  $p_x$  の積が波動関数に作用するとき、

$$p_x x \psi = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} x \psi = \frac{\hbar}{i} \left( \psi + x \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) = \frac{\hbar}{i} \psi + x p_x \psi \quad (10.8)$$

より

$$(p_x x - x p_x) \psi = \frac{\hbar}{i} \psi \quad \text{よって} \quad p_x x - x p_x = -i\hbar \quad (10.9)$$

となり、交換の規則が成り立っていない。線形代数に出てくる行列も、必ずしも交換可能ではなかったことを思い出しておこう。

2つの演算子  $Q_1, Q_2$  に対して  $Q_1 Q_2 - Q_2 Q_1$  を交換子といい、

$$[Q_1, Q_2] \quad (10.10)$$

と書く。座標と運動量の間交換関係は

$$[p_x, x] = [p_y, y] = [p_z, z] = -i\hbar \quad (10.11)$$

$$[p_x, y] = [p_y, x] = [p_y, z] = [p_z, y] = [p_z, x] = [p_x, z] = 0 \quad (10.12)$$

である。積に関して交換可能な場合，すなわち交換子が 0 の場合は可換，できない場合は非可換という。 $x, y, z$  のかけ算や微分の順番は変えてもよいから， $x, y, z$  はたがいに可換， $p_x, p_y, p_z$  もたがいに可換である。

## 10.2 固有値と固有関数

演算子  $Q$  が作用しても変化しない状態を  $Q$  の固有状態という。

$$Q\psi = \lambda\psi \quad (10.13)$$

を満たす定数  $\lambda$  が  $Q$  の固有値， $\psi$  が固有値  $\lambda$  に対する固有関数であり，与えられた演算子に対してこれ等を求めることを固有値問題という。9 章で，時間を含まないシュレーディンガー方程式の固有値と固有関数を扱ったが，これはエネルギーの演算子，

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \quad (10.14)$$

に対する固有値問題である。この演算子はハミルトニアンと呼ばれる。

縮退 同じ固有値に対して 2 つ以上の異なる固有関数が存在するとき，その固有値は縮退しているという。固有関数は定数倍しても同じ固有値に対する固有関数である。すなわち， $c$  を任意の定数（複素数）として

$$Q(c\psi) = c(Q\psi) = c(\lambda\psi) = \lambda(c\psi)$$

となるが，この場合は縮退とは言わない。特に  $|c| = 1$  の場合は  $c = e^{i\alpha}$  と書けることから，固有関数には位相因子の選択の自由度があるという。

縮退がない場合，可換な演算子は共通な固有関数をもつ。（ $\lambda, \psi$  が  $Q$  の固有値と固有関数， $Q\psi = \lambda\psi$  であるとする。 $Q'$  が  $Q$  と可換なら

$$Q(Q'\psi) = Q'(Q\psi) = Q'(\lambda\psi) = \lambda(Q'\psi)$$

となり， $(Q'\psi)$  も  $Q$  の固有値  $\lambda$  に対する固有関数である。縮退がなければ， $Q'\psi$  と  $\psi$  の違いは定数係数だけだから，これを  $\lambda'$  とすれば， $Q'\psi = \lambda'\psi$  と書ける。これは， $\psi$  が  $Q'$  の固有関数でもあり，固有値が  $\lambda'$  であることを意味している。）

運動量演算子  $\mathbf{p} = (\hbar/i)\nabla$  の固有値と固有関数は，(8.41) を用いて

$$\mathbf{p} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = (\hbar/i)\nabla e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \hbar\mathbf{k} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (10.15)$$

で与えられる。（注： $\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} = k_x x + k_y y + k_z z$ ）

運動エネルギー  $p^2/2m$  は，運動量  $\mathbf{p}$  の各成分と可換だからこれと同じ固有関数をもち，固有値は  $\hbar^2 k^2/2m$  である。この場合，波数ベクトルは大きさが  $k$  であればよく方向は任意なので，この固有値は縮退している。

座標（位置）演算子は簡単すぎて、固有値と固有関数はかえって難しい。

$$x\psi(x) = \lambda\psi(x) \quad (10.16)$$

で、 $\lambda$  が定数になるような関数を探さなければならない。これは特定の点（この例では  $x_0$ ）以外では 0 であるようなディラックのデルタ関数、

$$\delta(x - x_0) = \begin{cases} \infty & \text{if } x = x_0 \\ 0 & \text{if } x \neq x_0 \end{cases}, \quad \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - x_0) dx = 1 \quad (10.17)$$

により、 $\mathbf{r} = (x, y, z)$ ,  $\mathbf{r}_0 = (x_0, y_0, z_0)$ ,  $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) = \delta(x - x_0)\delta(y - y_0) \times \delta(z - z_0)$  として、

$$\mathbf{r} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) = \mathbf{r}_0 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \quad (10.18)$$

で与えられる<sup>1</sup>。つまり、演算子  $\mathbf{r}$  の固有値は、粒子の運動が可能な範囲内のどこか特定の位置を表す任意の  $\mathbf{r}_0$  である。9章 p.102 の 2重スリットによる干渉実験で波が後方のスクリーン上で点として現れるのは、このいずれかの固有状態  $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$  への波動関数の収縮（→10.3）である。

エルミート演算子 2つの波動関数  $\varphi$  と  $\psi$  に対して、（\* は複素共役）

$$(\varphi, \psi) = \int \varphi^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (10.19)$$

で定義される量を内積といい、定義により

$$(\psi, \psi) = \int |\psi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \geq 0 \quad (10.20)$$

である。演算子  $Q$  に対して

$$(Q^\dagger \varphi, \psi) = (\varphi, Q\psi) \quad (10.21)$$

を満たす演算子  $Q^\dagger$ （ダガー）を、 $Q$  のエルミート共役（な）演算子という。 $Q^\dagger$  のエルミート共役は  $Q$ 、すなわち  $(Q^\dagger)^\dagger = Q$  である。

座標  $x$  は実数で単なるかけ算であったから、 $x^\dagger = x^* = x$  を満たしている。運動量  $p$ （例えば  $x$  成分）も、部分積分を用いた

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} dx = \varphi^* \psi \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} \left( \frac{\partial \varphi^*}{\partial x} \right) \psi dx$$

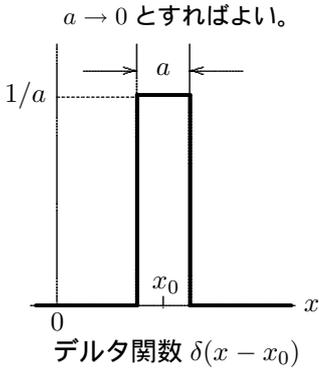
の関係と、無限遠方で  $|\psi| \rightarrow 0$ ,  $|\varphi| \rightarrow 0$  の条件を用いれば

$$p_x^\dagger = \left( -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right)^* = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} = p_x$$

となる。このように物理量に対応する演算子は全て

$$Q^\dagger = Q \quad (10.22)$$

<sup>1</sup> ここで述べた運動量や座標の固有関数は、すぐ後に出てくる直交性は満たすが、規格化はされていない。無限空間を考えると規格化は難しい。



を満たしており、このような演算子をエルミート演算子という。エルミート演算子の固有値はすべて実数であり、もちろん期待値も実数になる。

不確定性原理 2つの物理量のエルミート演算子  $P, Q$  が交換関係

$$[P, Q] = -i\hbar \quad (10.23)$$

をみたとしよう。期待値の不確定度を表す標準偏差（量子揺らぎ）

$$\Delta P = \sqrt{\langle (P - \langle P \rangle)^2 \rangle}, \quad \Delta Q = \sqrt{\langle (Q - \langle Q \rangle)^2 \rangle} \quad (10.24)$$

について、数学的に厳密な計算結果として以下の不等式が導かれる<sup>2</sup>：

$$\Delta P \Delta Q \geq \frac{\hbar}{2} \quad (10.25)$$

規格直交系 9章でみた1次元の箱の中の自由粒子や調和振動子のエネルギー固有値は飛び飛びの値だけが許された。このような場合を離散固有値という。波動関数が無限遠方まで広がっている場合には連続固有値になるが、これも離散的な場合の極限と考えることができる。<sup>3</sup>そこで演算子  $Q$  の固有値に番号  $n = 1, 2, 3, \dots$  をつけて  $\{\lambda_n\}$  とし、対応する固有関数も同様に  $\{\psi_n\}$  と表すことにする。このとき、演算子  $Q$  を作用させた波動関数の内積について以下が成り立つ：

$$(\psi_m, Q\psi_n) = (\psi_m, \lambda_n\psi_n) = \lambda_n(\psi_m, \psi_n) \quad (10.26)$$

$$(Q\psi_m, \psi_n) = (\lambda_m\psi_m, \psi_n) = \lambda_m^*(\psi_m, \psi_n) \quad (10.27)$$

エルミート演算子の場合、定義によりこの2つの式の左辺は等しいから、 $\lambda_n \neq \lambda_m (= \lambda_m^*)$  のとき

$$(\psi_m, \psi_n) = 0 \quad (10.28)$$

でなければならない。これを固有関数の直交性という。 $m = n$  に対して

$$(\psi_n, \psi_n) = \int |\psi_n(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = 1 \quad (10.29)$$

となるように規格化しておけば、まとめて以下のように表すことができる：

$$(\psi_m, \psi_n) = \delta_{mn} \quad (10.30)$$

記号  $\delta_{mn}$  はクロネッカーのデルタと呼ばれ、 $m = n$  のときだけ1、他は0である。これを満たす固有関数の組  $\{\psi_n\}$  を、規格直交系<sup>4</sup>という。規格直交系的一部分（部分空間に相当）も規格直交系になる。

<sup>2</sup>  $\psi$  が規格化されておれば、任意の演算子  $X$  の期待値は  $\langle X \rangle = (\psi, X\psi)$  である。 $P_1 = P - \langle P \rangle$ ,  $Q_1 = Q - \langle Q \rangle$  (ともにエルミート演算子で、 $[P_1, Q_1] = [P, Q]$ , エルミート演算子の交換子は  $A^\dagger = -A$  を満たし純虚数に対応する。),  $X = P_1 + ixQ_1$  ( $x = \text{実数}$ ) として、 $\langle X^\dagger X \rangle = (\psi, X^\dagger X\psi) = (X\psi, X\psi) \geq 0$  より、 $\langle X^\dagger X \rangle = \langle P_1^2 \rangle + \langle i[P_1, Q_1] \rangle x + \langle Q_1^2 \rangle x^2 \geq 0$ 。この不等式が任意の実数  $x$  について成り立つためには、判別式  $\langle i[P_1, Q_1] \rangle^2 - 4\langle P_1^2 \rangle \langle Q_1^2 \rangle \leq 0$ 、したがって  $\Delta P \Delta Q \geq |\langle i[P, Q] \rangle|/2$ 。前章の(9.35)と不確定度の意味が違うから、右辺が違うことを気にする必要はない。

<sup>3</sup> 例えば自由粒子なら、箱の長さ  $L$  を有限にして固有値・固有関数を求めておいてから、あとで  $L \rightarrow \infty$  とすればよい。

<sup>4</sup> 縮退があって同じ固有値に2つ以上の固有関数が存在する場合にも、固有関数の適当な組み合わせ（一次結合）を作って互いに直交するようにすることができる。

### 10.3 固有状態と観測

物理量  $Q$  の固有状態でない一般の状態は、 $Q$  の固有状態の重ね合わせ

$$\psi = \sum_n c_n \psi_n \quad (c_n \text{ は複素数}) \quad (10.31)$$

で表せる。任意の波動関数  $\psi$  がこの形に展開できるよう、 $\{\psi_n\}$  が完全にそろっているとき、完全系であるという。8章のフーリエ級数展開はこの例である。実現確率  $|\psi|^2$  の規格化条件により、係数  $\{c_n\}$  は

$$\int |\psi|^2 d\mathbf{r} = \sum_n c_n^* c_n \int |\psi_n|^2 d\mathbf{r} = \sum_n |c_n|^2 = 1 \quad (10.32)$$

を満たしていなければならない。物理量  $Q$  を観測すると、波動関数はいずれかの固有状態に収縮し、その状態に対応する固有値が測定される。この場合の  $Q$  の期待値は、 $\{\psi_n\}$  の規格直交性を用いると以下で与えられる：

$$\langle Q \rangle = \int \psi^* Q \psi d\mathbf{r} = \sum_m \sum_n c_m^* c_n \int \psi_m^* Q \psi_n d\mathbf{r} = \sum_n |c_n|^2 \lambda_n \quad (10.33)$$

すなわち、観測により固有値  $\lambda_n$  が測定される確率が  $|c_n|^2$  である。そこで展開係数  $\{c_n\}$  のことも確率振幅と呼ぶ。物理量  $Q$  の測定値は、状態が  $Q$  の固有状態のときだけは確定的で、必ずこれに対応する固有値となる。

### 10.4 ベクトルと行列による表記法

物理量に対応する演算子と固有状態の関係を角運動量などの物理量に拡張した場合、固有関数は座標の関数とは限らない場合も出てくる。このような場合も含めて便利な表記法がある。

規格直交系  $\{\psi_n\}$  を基底（ここでは basis の意味）とするベクトル空間<sup>5</sup>を考える。(10.31) を基底ベクトルを用いたベクトルの展開形とみなし、

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |\psi_n\rangle \quad (10.34)$$

のように書き、 $|\dots\rangle$  をケット・ベクトルという。これに対して  $\psi^*$  を

$$\langle\psi| = \sum_n c_n^* \langle\psi_n| \quad (10.35)$$

<sup>5</sup> 一般には無限次元のベクトル空間（ヒルベルト空間）で係数も複素数になるが、直感的に理解すればよい。通常のユークリッド空間のベクトルは、 $\{e_n\}$  を基底として、

$$\mathbf{a} = \sum a_n \mathbf{e}_n, \quad \mathbf{b} = \sum b_n \mathbf{e}_n \quad (\text{係数 } \{a_n\}, \{b_n\} \text{ は実数})$$

のように表される。2つのベクトル  $\mathbf{a}$ 、 $\mathbf{b}$  の内積（またはスカラー積）は行ベクトル  $(a_1, a_2, a_3, \dots)$  と列ベクトル  $(b_1, b_2, b_3, \dots)^T$  の積を用いて以下で定義される：

$$(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = (a_1, a_2, a_3, \dots)(b_1, b_2, b_3, \dots)^T = \sum a_n b_n \quad (T \text{ は転置行列記号})$$

と表して、ブラ・ベクトルという。

2つの波動関数の内積 (10.19) を、ブラ・ケットを用いて

$$(\varphi, \psi) = \int \varphi^* \psi \, d\mathbf{r} = \langle \varphi | \psi \rangle \quad (10.36)$$

と書き、固有関数の規格直交性 (10.30) は以下のように表す：

$$\langle \psi_m | \psi_n \rangle = \delta_{mn} \quad (10.37)$$

2つの波動関数

$$\psi = \sum_n c_n \psi_n, \quad \varphi = \sum_n b_n \psi_n \quad (10.38)$$

の内積は、

$$\langle \varphi | \psi \rangle = \sum_m \sum_n b_m^* c_n \langle \psi_m | \psi_n \rangle = \sum_n b_n^* c_n \quad (10.39)$$

となり、ブラベクトル  $\langle \varphi |$  を行ベクトル  $(b_1^*, b_2^*, b_3^*, \dots)$ 、ケットベクトル  $|\psi\rangle$  を列ベクトル  $(c_1, c_2, c_3, \dots)^T$  ( $T$  は転置) とみなすことができる。

物理量の行列表現 物理量の演算子  $Q$  に対して

$$Q_{mn} = (\psi_m, Q\psi_n) \quad (10.40)$$

を  $m$  行  $n$  列 要素とする正方行列  $Q$  を定義する。 $\{\psi_n\}$  が  $Q$  の固有関数の場合には対角行列になるが、ここでは  $\{\psi_n\}$  は任意の完全な規格直交系でよい。エルミート演算子は、以下を満たすエルミート行列に対応する：

行列のエルミート共役を、 $A^\dagger = (A^*)^T$  (複素共役転置) として

$$\text{エルミート行列} \quad A^\dagger = A \quad (10.41)$$

行列要素は、行列を基底行ベクトルと基底列ベクトルではさんで

$$Q_{mn} = \langle \psi_m | Q | \psi_n \rangle \quad (10.42)$$

で取り出される。この表式を用いると、物理量  $Q$  の期待値 (10.4) は

$$\langle Q \rangle = (\psi, Q\psi) = \sum_m \sum_n c_m^* c_n (\psi_m, Q\psi_n) = \sum_m \sum_n c_m^* c_n Q_{mn} \quad (10.43)$$

により、ベクトル-行列形式では

$$\langle Q \rangle = \sum_m \sum_n c_m^* c_n \langle \psi_m | Q | \psi_n \rangle = \langle \psi | Q | \psi \rangle \quad (10.44)$$

と表される。同様にして、波動関数  $\psi$  に演算子  $Q$  を作用させた結果は、行列  $Q$  をケットベクトル  $|\psi\rangle$  にかけたベクトル  $Q|\psi\rangle$  に対応することが示される。したがって、演算子  $Q$  の固有値方程式 (10.13) は、対応する行列  $Q$  の固有値方程式

$$Q|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle \quad (10.45)$$

となり、固有値は同じである。したがって、以降は演算子  $Q$  と対応する行列  $Q$  の記号（フォント）を区別せず、交換子も同じ書き方をする。

このような行列形式で量子力学を構成したのがハイゼンベルグの行列力学であり、シュレーディンガ方程式の固有値を求める問題は行列の固有値を求める問題と同等であることが示された。

## 10.5 シュレーディンガ表示とハイゼンベルグ表示

前節の結果を用いれば、(10.40) で定義されるハミルトニアン（エネルギー演算子）の行列を  $H$  とするとき、シュレーディンガ方程式は、

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = H |\psi(t)\rangle \quad (10.46)$$

と表される<sup>6</sup>。この形もシュレーディンガ方程式と言い、偏微分で表されたエネルギー演算子ではない場合にも拡張される。行ベクトルであるブラベクトルではこの複素共役転置形（エルミート共役形）、すなわち行列  $H^\dagger (= H)$  が 右から かけ

$$-i\hbar \frac{d}{dt} \langle \psi(t)| = \langle \psi(t)| H \quad (10.47)$$

となる。この2つの方程式の解は、行列の指数関数<sup>7</sup> を用いて形式的に

$$|\psi(t)\rangle = e^{-iHt/\hbar} |\psi\rangle, \quad \langle \psi(t)| = \langle \psi| e^{iHt/\hbar} \quad (10.49)$$

と書くことができる。以上をシュレーディンガ表示と言う。

これを用いると物理量  $Q$  の期待値の時間変化は

$$\langle Q \rangle_t = \langle \psi(t)| Q | \psi(t) \rangle = \langle \psi| e^{iHt/\hbar} Q e^{-iHt/\hbar} | \psi \rangle \quad (10.50)$$

で与えられる。この式から明らかなように、状態（波動関数、または状態ベクトル）が時間的に変化するとする代わりに、物理量（行列）が

$$Q(t) = e^{iHt/\hbar} Q e^{-iHt/\hbar} \quad (10.51)$$

に従って時間変化するとみなすこともできる。これをハイゼンベルグ表示と言う。この時間変化を含む行列は、運動方程式

$$\frac{d}{dt} Q(t) = \frac{i}{\hbar} [H, Q(t)] \quad (10.52)$$

<sup>6</sup> 波動関数  $\psi(x)$  は  $x$  を指標（添字）とする連続無限次元ベクトルの第  $x$  成分である。

<sup>7</sup> 行列の指数関数は級数展開で定義される。すなわち、 $A$  を正方行列として

$$e^A = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} A^n, \quad \frac{d}{ds} e^{sA} = A e^{sA} = e^{sA} A \quad (10.48)$$

に従う。これをハイゼンベルグ方程式と言う。これにより、ハミルトニアンと可換な物理量は、時間的に変化しない保存量であることがわかる。

シュレーディンガー表示では状態（すなわち波動関数）に時間発展を負わせたのに対して、ハイゼンベルグ表示では物理量に時間発展を負わせることになるが、物理量そのものの運動方程式という意味では、ハイゼンベルグ表示は古典力学の形式に近い。実際、p.106 で見たように期待値ではなく、物理量の行列が従うハイゼンベルグ方程式が、古典力学のハミルトン方程式（→p.83）に対応する。このことは、以下の例で推測できよう。

問1 1次元運動の座標と運動量を  $x, p$ 、ポテンシャルを  $V(x)$  とする。まず、交換関係  $[x, p] = i\hbar$  から、 $[x^n, p] = i\hbar n x^{n-1} = i\hbar (x^n)'$  となることを、 $n = 2, 3, \dots$  および  $n = -1, -2, -3, \dots$  と順番に示せ。これは  $V(x)$  にも適用できて、 $[V(x), p] = i\hbar V'(x)$  となる。これを用いてハイゼンベルグの運動方程式が

$$\frac{dx}{dt} = \frac{p}{m} \left( = \frac{\partial H}{\partial p} \right), \quad \frac{dp}{dt} = -V'(x) \left( = -\frac{\partial H}{\partial x} \right) \quad (10.53)$$

となることを示せ。( ) の中はハミルトン方程式との対応を表す。[ヒント： $n = 2$  は、 $x^2 p - p x^2 = x(xp - px) + (xp - px)x = 2i\hbar x = i\hbar (x^2)'$ 、 $[p^2, x]$  についても同様。 $n = -1$  は、 $x^{-1} p - p x^{-1} = x^{-1}(px - xp)x^{-1} = -i\hbar x^{-2} = i\hbar (x^{-1})'$ ]

## 10.6 角運動量

角運動量 図のように質点の運動において、動径  $r$  が単位時間に塗りつぶす面積を面積速度といい、

$$\dot{S} = \frac{1}{2} \mathbf{r} \times \mathbf{v} \quad (10.54)$$

で定義する。これは大きさが

$$|\dot{S}| = \frac{1}{2} r v \sin \alpha = \frac{1}{2} b v = \frac{1}{2} r^2 \dot{\phi} \quad (10.55)$$

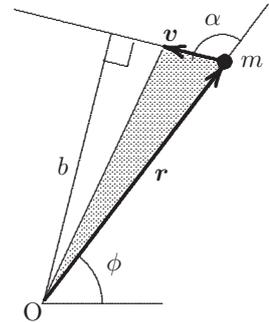
で、方向は  $r, v$  に垂直な（この図では紙面に垂直で表向きの）ベクトルである。ケプラーは太陽系の惑星の軌道が太陽を焦点とする楕円であり、この楕円軌道上で太陽から近い所でも遠い所でも、この面積速度が一定であることを見出した。ニュートンは、惑星に働く力が常に太陽（原点）に向かう中心力であれば、面積速度が一定になることを導いた。

運動量を  $p = mv$  として、運動量のモーメント

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} \quad (= 2m\dot{S}) \quad (10.56)$$

を角運動量という。角運動量もベクトルである。角運動量の時間変化は

$$\frac{d\mathbf{L}}{dt} = \frac{d\mathbf{r}}{dt} \times \mathbf{p} + \mathbf{r} \times \frac{d\mathbf{p}}{dt}$$



であるが、速度  $dr/dt (= p/m)$  は  $p$  に平行なベクトルだから第一項は 0 であり、第二項の  $dp/dt$  は運動方程式により、質点に働く力  $F$  に等しい。したがって角運動量の時間変化の方程式は

$$\frac{d\mathbf{L}}{dt} = \mathbf{r} \times \mathbf{F} \quad (= N : \text{力のモーメント}) \quad (10.57)$$

となる。ここで、 $F = 0$  のときはもちろんであるが、力が原点に向かう中心力のときにも、 $F$  は常に  $r$  に平行なため力のモーメントは 0 であり、

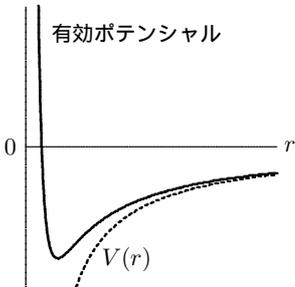
$$\frac{d\mathbf{L}}{dt} = 0 \quad (10.58)$$

すなわち角運動量の保存則が成り立つ。角運動量はベクトルであるからその方向も一定となり、軌道はこれに垂直な平面上に限定される。惑星の運動の場合、こうしてエネルギーと角運動量が与えられれば軌道が決まる。運動エネルギーは軌道平面上での極座標、 $x = r \cos \phi$ ,  $y = r \sin \phi$  を用いて

$$K = \frac{m}{2}(\dot{x}^2 + \dot{y}^2) = \frac{m}{2}[\dot{r}^2 + (r\dot{\phi})^2]$$

と表されるから、中心力のポテンシャルを  $V(r)$  とすると、エネルギーは  $|L| = 2m|\dot{S}| = mr^2\dot{\phi}$ 、すなわち  $r\dot{\phi} = |L|/mr$  により

$$H = \frac{m}{2} \left( \frac{dr}{dt} \right)^2 + \frac{L^2}{2mr^2} + V(r) \quad (10.59)$$



と書くことができる。 $L^2$  は定数であるから、これにより原点からの距離  $r$  に対する 1 次元の運動として解くことが可能になる。第 2 項は遠心力のポテンシャルと呼ばれ、第 3 項とあわせて図のような有効ポテンシャルとして扱うことができる。こうして  $r(t)$  が求まれば、次に軌道面内での回転角  $\phi(t)$  が、面積速度一定の法則から、すなわち角運動量の大きさを  $|L|$  (定数) として  $\dot{\phi}(t) = |L|/mr(t)^2$  から決まる。

問 2 エネルギーが有効ポテンシャルの最小値よりは高いが負のときには、有効ポテンシャル中での往復運動になるが、これは何を意味するか？また、円軌道になるのはどういう場合か？有効ポテンシャルが極小になる半径を求めてみよ。

## 10.7 角運動量演算子

原子核と電子の間にクーロン引力が働いている原子の場合にも、電子の全角運動量は保存され、角運動量が重要な物理量になる。<sup>8</sup>

<sup>8</sup> 電子が複数個ある場合でも、2つの電子間のクーロン力は同一直線上で互に向きが反対の、同じ大きさの力であるため、力のモーメントの和は 0 であり、角運動量全体に影響を及ぼすことはない。

原子レベルでの角運動量は、量子力学的な演算子として扱わなければならない。(10.56) を成分で書くと

$$\begin{aligned} L_x &= yp_z - zp_y = \frac{\hbar}{i} \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ L_y &= zp_x - xp_z = \frac{\hbar}{i} \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ L_z &= xp_y - yp_x = \frac{\hbar}{i} \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \end{aligned} \quad (10.60)$$

であり、もちろん、すべてエルミート演算子である。この場合、球座標（3次元極座標）が便利であり、大きさ  $L^2 (= L_x^2 + L_y^2 + L_z^2)$  と  $L_z$  は

$$L^2 = -\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right\} \quad (10.61)$$

$$L_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (10.62)$$

となる。これを用いると運動エネルギーは

$$\frac{p^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 = -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{L^2}{2mr^2} \quad (10.63)$$

と書くことができる。 $L^2$  には  $\phi$  は微分  $\partial/\partial\phi$  でしか含まれていないから、 $L^2$  と  $L_z$  は互いに可換であり、ともに運動エネルギーと可換である。これは、原子の周りに複数の電子が存在しているような場合でも、個々の電子の角運動量のベクトル和である全角運動量について成り立つ。

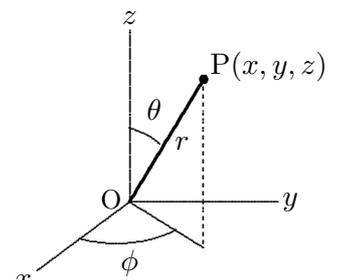
原子の固有状態 さらに、原子内の電子のような中心力の問題の場合には、ポテンシャル  $V(r)$  は原点からの距離  $r = |\mathbf{r}|$  だけの関数であって変数  $\theta, \phi$  を含んでいないから、 $L^2$  および  $L_z$  はハミルトニアン  $H$ （エネルギー演算子）と可換である。したがって  $(H, L^2, L_z)$  は同時に同じ固有状態をもつ。原子の問題では、それぞれの固有値を表す番号を主量子数、角運動量子数（方位量子数）、磁気量子数と呼び、これを表す3つの整数の組  $(n, l, m)$  で固有状態を指定している。

角運動量の固有値 (10.61), (10.62) に対応するシュレーディンガー方程式で、2つの角座標  $\theta, \phi$  について周期的になるような固有関数を求めることにより、 $L^2$  と  $L_z$  の固有値は以下のように決まる：

$$L^2 = l(l+1)\hbar^2 \quad (l = 0, 1, 2, 3, \dots) \quad (10.64)$$

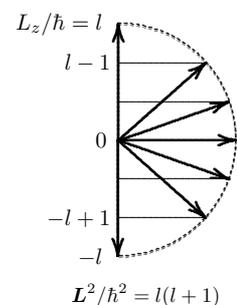
$$L_z = m\hbar \quad (m = -l, -l+1, \dots, l-1, l) \quad (10.65)$$

$z$  成分の絶対値が最も大きい  $m = \pm l$  のときでも  $L^2 \neq L_z^2$  であることに注意しよう。これも不確定性原理の一つの表れである（→ 付録 H, p.166, 脚注）。このため角運動量ベクトルの大きさは  $\sqrt{l(l+1)}\hbar$  ではなく、 $l$  の値を用いて「大きさ  $l\hbar$ 」、あるいは簡単に「大きさ  $l$ 」という言い方をする。

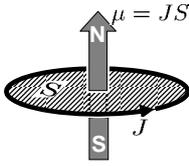


球座標（3次元極座標）

$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \phi \\ y &= r \sin \theta \sin \phi \\ z &= r \cos \theta \end{aligned}$$



磁気モーメント 電荷が円運動をすると円電流となり，円板磁石と等価である。質量  $m$  の電荷  $q$  が半径  $r$  の円を速さ  $v$  で回るとき，電流（1秒あたりの電荷の流れの通過量）は  $J = qv/2\pi r$ ，角運動量は  $L = mrv$  である。磁気モーメント  $\mu$  は「電流  $\times$  軌道の囲む面積」で与えられ，ベクトルとして角運動量に比例する：



$$\pi r^2 J = \frac{qrv}{2} = \frac{qL}{2m}, \quad \text{よって } \mu = \frac{q}{2m} L \quad (10.66)$$

原子の周りの電子の軌道運動も，ミクロな磁気モーメント

$$\mu = \frac{-e}{2m_e} L = -\mu_B \frac{L}{\hbar} \quad (10.67)$$

をもつ。ただし， $-e$ ， $m_e$  はそれぞれ電子の電荷と質量である。

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9.274009 \times 10^{-24} \text{ A m}^2 \text{ (または J/T)} \quad (10.68)$$

をボーア磁子といい，電子レベルの磁気モーメントの基準単位量となる。T は磁束密度の単位，テスラである。電子が複数存在する場合には全角運動量についてこの関係が成り立つ。ミクロな磁気モーメント  $\mu$  も，磁束密度  $B$  の磁場中の電荷の運動を表す量子力学的なハミルトニアンから，古典電磁気学と同じ形の以下のエネルギーをもつことが示される<sup>9</sup>：

$$E = -\mu \cdot B \quad (10.69)$$

## 10.8 スピン

角運動量の行列計算 座標と運動量間の交換関係 (10.11) と (10.12) を用いて角運動量  $L$  の各成分 (10.60)，および大きさ  $L^2 (= L_x^2 + L_y^2 + L_z^2)$  の間に，以下の交換関係が成り立つことを示すことができる：

$$[L_x, L_y] = i\hbar L_z, \quad [L_y, L_z] = i\hbar L_x, \quad [L_z, L_x] = i\hbar L_y \quad (10.70)$$

$$[L^2, L_x] = [L^2, L_y] = [L^2, L_z] = 0 \quad (10.71)$$

各成分  $L_x$ ， $L_y$ ， $L_z$  は  $L^2$  と可換であるが，たがいに可換ではないから， $L^2$  と同時に同じ固有状態をもつようにできるのはこの中の一つだけであり，普通はこれを  $L_z$  に選ぶ。このとき  $z$  方向を量子化軸の方向という。

巻末の付録 H で示されているように，この交換関係を用いて角運動量の行列要素を計算することができる。その結果， $L^2$ ， $L_z$  の固有値として

$$L^2 = l(l+1)\hbar^2, \quad (l = 0, 1/2, 1, 3/2, 2, 5/2, 3, \dots) \quad (10.72)$$

$$L_z = m\hbar, \quad (m = -l, -l+1, \dots, l-1, l) \quad (10.73)$$

<sup>9</sup> 先ず角運動量  $L$  に対して， $E = -(q/2m) L \cdot B$  が導かれる。『雑書庫』[ 213 ]

が得られ、固有状態のケット・ベクトルを  $|l, m\rangle$  のように表す。

大きさ「 $l = \text{奇数}/2$  (半整数)」の角運動量は軌道角運動量 (10.64) では存在しない。軌道角運動量とは別に、電子や核子 (陽子, 中性子) が粒子自身もつ固有の性質として、 $l = 1/2$  の角運動量をもっていることがわかり、スピン角運動量、あるいは簡単にスピン<sup>10</sup>と名付けられた。複数の核子から成る原子核では核子の数 (質量数) に応じて半整数、または整数 ( $l = 0$  の場合も含む) のスピン角運動量が可能になる。スピン角運動量も磁気モーメントをもち、これらの粒子はミクロの磁石になっている。

スピンは普通  $S$  で表し、電子や核子のスピンの固有値は

$$S^2 = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right) \hbar^2 = \frac{3}{4} \hbar^2, \quad S_z = \pm \frac{\hbar}{2} \quad (10.74)$$

で与えられる。電子のスピン磁気モーメントをボーア磁子を用いて

$$\mu = g\mu_B \frac{S}{\hbar} \quad (10.75)$$

と書くとき、係数  $g$  を  $g$  因子という。例えば電子は質量も電荷も一様に分布した小さな回転球であるとみなせば、軌道角運動量の場合と同じで (10.67) が成り立ち、 $g = -1$  であるが、相対論的電磁気学から理論値  $g = -2$  が求められた。実際には  $g \simeq -2.002319$  である。理論値からのずれを異常磁気モーメントといい、周りにできる電磁場との相互作用の結果であると理解されている。核子は質量が電子の約 1836 倍あるため、核磁子

$$\mu_N = 5.050784 \times 10^{-27} \text{ J/T} \quad (\simeq \mu_B/1836) \quad (10.76)$$

を基準単位量として

$$\mu = g\mu_N \frac{S}{\hbar} \quad (10.77)$$

と書くとき、陽子で  $g \simeq 5.585695$ 、中性子で  $g \simeq -3.826085$  である。核子は 3 つのクォークの複合粒子であるため、基本粒子と考えられていた場合の理論値 (陽子  $g = 2$ 、中性子  $g = 0$ ) からのずれが大きく、さらに、非常な高エネルギーを要するが、 $l \geq 3/2$  の励起状態も可能である。

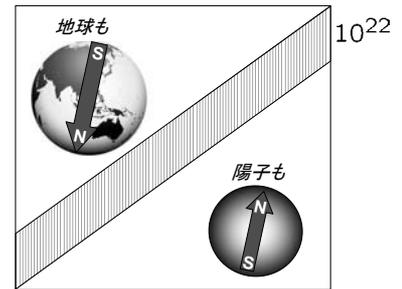
パウリ行列 電子や核子の大きさ  $\hbar/2$  のスピンは、 $\hbar/2$  を単位として

$$S = \frac{\hbar}{2} \sigma \quad (10.78)$$

と書くことがある。 $\sigma$  の各成分はパウリ行列と呼ばれる 3 つの  $2 \times 2$  行列

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (10.79)$$

<sup>10</sup> スピンはフィギュアスケートの回転技で知られ、粒子の自転の角運動量を連想させる。しかしながら古典的な自転の角運動量はいくらでも大きくなるが、各粒子のスピンの大きさは一定であり、質量や電荷と同様にミクロの粒子の量子力学独特の属性というほかない。電荷の分布した球が自転すれば円電流による磁気モーメントをもち、電氣的に中性の中性子も磁気モーメントをもち、核子 (ハドロン) のスピンは、基本粒子であるクォークとそれを結びつけるグルオンのスピンと内部運動 (軌道角運動量) に起因する。



大きさはまったく異なるが……

で表現され、スピンの状態は、このいずれかの成分の 2 つの固有状態を基底とする 2 次元ベクトルとして表される。<sup>11</sup> 普通は、対角行列  $\sigma_z$  の固有値  $\pm 1$  に対する固有状態  $|+\rangle, |-\rangle$  (あるいは磁気モーメントの向きをイメージしやすい「アップ」 $|\uparrow\rangle$ 、「ダウン」 $|\downarrow\rangle$ ) を基底にとる:

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = |+\rangle = |\uparrow\rangle, \quad \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = |-\rangle = |\downarrow\rangle \quad (10.80)$$

問3 パウリ行列の固有値, 交換関係および  $\sigma^2$  を求めよ。

## 10.9 パウリの排他原理

2 粒子系の波動関数を考えよう。2 つの粒子の位置とスピンをそれぞれ  $(\mathbf{r}_1, \sigma_1), (\mathbf{r}_2, \sigma_2)$  とし、波動関数  $\psi(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \mathbf{r}_2, \sigma_2)$  を簡単に  $\psi(1, 2)$  と表す。ハミルトニアン  $H[1, 2]$  の固有値  $E$  をもつ固有関数を  $\psi_E(1, 2)$  としよう。粒子の番号 1, 2 はどのように付けてもよいため、一般に

$$H[1, 2]\psi_E(1, 2) = E\psi_E(1, 2) \rightarrow H[2, 1]\psi_E(2, 1) = E\psi_E(2, 1) \quad (10.81)$$

と書き換えても事情は変わらない。

例えばヘリウム原子の場合、電荷  $2e$  の原子核の周りに 2 個の電子が存在し、磁場がないときのハミルトニアンは、

$$H[1, 2] = \sum_{i=1}^2 \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{-2e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_i|} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \quad (10.82)$$

で与えられる。第 2 項は電子間のクーロン斥力を表している。この例のように区別できない同種粒子が 2 つあって、ハミルトニアンが 2 つの粒子について対称な場合は、粒子の番号をつけ替えてもハミルトニアンは不変、すなわち  $H[2, 1] = H[1, 2]$  だから、(10.81) の後ろの式は、

$$H[1, 2]\psi_E(2, 1) = E\psi_E(2, 1) \quad (10.83)$$

となる。これは、 $\psi_E(2, 1)$  もハミルトニアン  $H[1, 2]$  の同じ固有値  $E$  に対応する固有関数であることを示している。したがって、縮退しているのだから、 $\psi_E(2, 1)$  と  $\psi_E(1, 2)$  は位相因子の違いしかない ( $\rightarrow$ p.107)。現実には存在する粒子では、以下の場合しかないことが知られている:

$$\begin{aligned} \text{スピンの整数のときは} & \quad \psi_E(2, 1) = \psi_E(1, 2) & \quad (\text{対称}) \\ \text{" 半整数のときは} & \quad \psi_E(2, 1) = -\psi_E(1, 2) & \quad (\text{反対称}) \end{aligned}$$

粒子の数が 2 つ以上の場合でも、その中の任意の 2 つの粒子の番号の入れ替えに対してこの対称性が成り立つ。対称になる粒子をボーズ粒子、

<sup>11</sup> このような場合を含めて「演算子」と「行列」を用語として区別せず、また (ブラケット) ベクトルを広い意味で「波動関数」と呼ぶことも多い。

反対称になる粒子をフェルミ粒子という。スピンの  $1/2$  の電子や陽子・中性子は代表的なフェルミ粒子である。

パウリの排他原理 1 粒子の場合の固有状態を、空間状態やスピンの状態をあわせて  $A, A', \dots$  で表すとする。多粒子系の場合でも、粒子をほとんど独立とみなしてよいときには、波動関数は 1 粒子の波動関数の積で表される。粒子 1 は状態  $A$ 、粒子 2 は状態  $A'$  にある 2 粒子系の状態が

$$|AA'\rangle = \psi_A(1)\psi_{A'}(2)$$

と書けるとしよう。同種の 2 粒子の反対称な固有関数は、このような波動関数の重ね合わせ

$$\psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_A(1)\psi_{A'}(2) - \psi_A(2)\psi_{A'}(1)] \quad (10.84)$$

によって構成できる。 $\psi(2,1) = -\psi(1,2)$  であることは明かであろう。

この式で、固有状態が同じ、すなわち  $A = A'$  である場合は、恒等的に  $\psi(1,2) = 0$  となり、そのような反対称状態は存在しないことになる。これは、粒子数が 2 個以上のとき<sup>12</sup>にも成り立ち、フェルミ粒子の場合、

1 つの固有状態を 2 つ以上の同種粒子が占めることはない。

これをパウリの排他原理（排他律）という。粒子の入れ替えに対して対称なボーズ粒子にはこの制限はない。

たとえば原子核の周りの電子の場合、主量子数、角運動量子数、磁気量子数  $(n, l, m)$  で与えられる 1 つの状態（古典力学の軌道に相当）には、内部自由度であるスピンの状態が異なる  $\sigma_z = \pm 1$  の 2 個の電子しか入れないことになる。これにより原子の周期律が説明された。

自由粒子の集団の場合、ボーズ粒子、フェルミ粒子ともに高温では古典的な理想気体の性質を示すが、低温ではこの量子力学的な対称性の違いが著しい効果をもたらす。これは量子統計として 12 章で扱う。

<sup>12</sup> 反対称な固有関数 (10.84) は、2 行 2 列の行列式により、

$$\psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_A(1) & \psi_A(2) \\ \psi_{A'}(1) & \psi_{A'}(2) \end{vmatrix}$$

と表すことができる。 $N$  粒子の場合も、これを一般化して  $N$  行  $N$  列の行列式を用いて、

$$\psi(1,2,3,\dots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_A(1) & \psi_A(2) & \psi_A(3) & \cdots & \psi_A(N) \\ \psi_{A'}(1) & \psi_{A'}(2) & \psi_{A'}(3) & \cdots & \psi_{A'}(N) \\ \psi_{A''}(1) & \psi_{A''}(2) & \psi_{A''}(3) & \cdots & \psi_{A''}(N) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{vmatrix}$$

で構成できる。行列式は 2 つの列（粒子の番号）を入れ替えると符号が変わり、同じ内容の行（= 同じ固有状態）が 2 行以上あれば 0 である。

# 11

## 磁気共鳴法の原理

今日の医療現場で広く用いられている磁気共鳴画像装置 (MRI) は、原子核のもつ磁気モーメントに電磁波を照射したときにおきる核磁気共鳴 (NMR) と呼ばれる現象を原理とし、コンピュータ画像処理によって身体組織の断層映像や活動状況の動的映像を得る装置である。X線 CT スキャンのように体組織の密度情報だけでなく、化学的な情報を得ることも可能である。用いられる電磁波は、X線に比べて波長が非常に長くエネルギーが低いため、体組織に与える影響が小さいと考えられている。ここでは画像処理の部分は他の書にまかせ、物理的原理である核磁気共鳴について簡単に紹介しておこう。<sup>1</sup> (MRI=Magnetic Resonance Imaging, NMR=Nuclear Magnetic Resonance, CT=Computed Tomography)

### 11.1 核磁気モーメント

10章でふれたように、電子や原子核を構成する陽子・中性子などの基本粒子は、各粒子固有のスピン角運動量 (単にスピンという) をもつ。スピンは古典力学の自転角運動量に相当する物理量であるが、質量や電荷と並んで基本粒子の種類を特徴づける量子力学独特の粒子属性と理解する方がよい。医療用 MRI では、体内のどこにでも存在している水分子やアミノ酸、脂肪などを構成する水素の原子核、すなわち陽子 (プロトン) のスピンを利用する。陽子 (プロトン) のスピンの大きさは、中性子や電子と同じで  $L = \hbar/2$  である。(この章ではスピン  $S$  の代わりに、 $L$  を用いる。) 簡単のため  $L = \hbar I$  とおいて記号  $I$  を用い、 $I = 1/2$  とすることも多い。

10.8 で述べたように、スピンをもつ基本粒子は微小磁石の性質をもつ。その強さを表す磁気モーメント (磁気双極子能率) はスピンの比例し、

$$\mu = \gamma L \quad (11.1)$$

と表される。 $\gamma$  は磁気回転比と呼ばれ、10.8 節で与えられた値から陽子 (プ

---

<sup>1</sup> この章に関しては、近畿大学理工学部の近藤康准教授とシニアサイエンティストの千葉明朗氏 (いずれも 2 版改訂当時) から数々の貴重なコメントやヒントをいただいた。

ロトン)では<sup>2</sup>

$$\gamma = g\mu_N/\hbar = 267.5222 \times 10^6 \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

である。この磁気回転比  $\gamma$  の値が陽子(プロトン), 中性子や他の原子核, あるいは電子など粒子の種類により異なるため, 実験で特定の粒子, 例えば陽子(プロトン)の情報だけを選択的に取り出すことが可能になる。

マクロな磁気モーメントは, 図のように磁場から磁場の方向に向きを変えようとする力のモーメントを受けるから, 磁場の中で磁気モーメントを傾けるには仕事を要する。この仕事を計算することにより, 磁場中の磁気モーメントの位置エネルギー(この場合, 配向のエネルギー)を求めることができる。この結果はミクロの磁気モーメントにも適用され,  $+z$  方向の磁束密度  $B$  の磁場の中に置かれた核スピンの位置エネルギーは,

$$E = -\mu B \cos \theta = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = -\gamma B L_z \quad (11.2)$$

となる(→p.116)。これをゼーマン・エネルギーという。したがって磁場中では, スピンの状態は  $I_z = \pm 1/2$  に対応するエネルギー差,

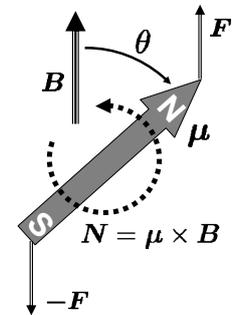
$$\Delta E = \gamma \hbar B \quad (11.3)$$

の2つの準位に分離する。これをゼーマン効果という。核スピンの値が  $I = 1/2$  でない核の場合は,  $2I + 1$  本の準位に分離する。

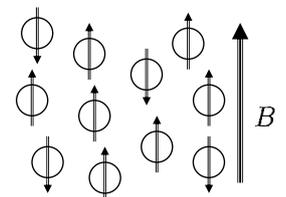
核磁化 核磁気モーメントの集団は, このエネルギー差と温度に対応した熱平衡分布に従う。 $\gamma$  が正の場合には磁場と同じ向きに向く ( $I_z = +1/2$ ) 方がエネルギーが低いから,  $+1/2$  状態のスピンの方が多くなる。したがって, 単位体積あたりの磁気モーメントの平均値, すなわち磁化ベクトル,  $M = n\bar{\mu}$  は  $+z$  方向の熱平衡値をもつ(核磁化)。ここで  $n$  は単位体積あたりの磁気モーメントの数(密度),  $\bar{\mu}$  は熱平衡状態での平均値である。熱平衡における磁化の強さ  $M_0$  はほぼ磁場の強さに比例する。比例定数(磁化率)は温度により, 普通, 温度が高いほど小さい。ゼーマン・エネルギーはかなり強い磁場  $B = 1 \text{ T}$  でも  $2.82 \times 10^{-26} \text{ J}$  程度であるのに対して, 常温 ( $T = 300 \text{ K}$ ) では  $kT = 4.14 \times 10^{-21} \text{ J}$  であるから,  $I_z = \pm 1/2$  準位の占有数の差(したがって  $\bar{\mu}$ ) は実際にはごくわずかである。(次の問を参照)しかしながら, 密度  $n$  が大きい(アボガドロ数の程度)ため, 磁化の強さ  $M_0$  は観測可能な有意な大きさになる。

問 磁場中の核磁気モーメントを5章(55, または60ページ)の「2準位系」とみなして, 温度  $T$  のもとでの平均値を求めよ。

<sup>2</sup> T(テスラ)は磁束密度の単位。磁気モーメントの単位  $\text{A m}^2$  はエネルギーの関係式から  $\text{J/T}$  と書くこともできる。また, 角運動量(あるいは  $\hbar$ )の単位は  $\text{J s}$  である。

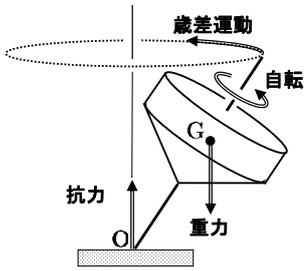
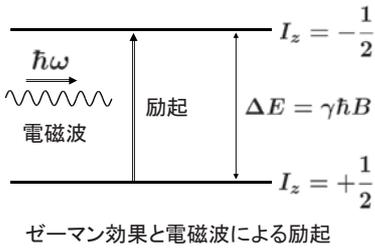


磁場による力のモーメント



上向きスピンの数が少し多い。

## 11.2 核磁気共鳴



重力中のコマの歳差運動

磁場中の核スピンは、(11.3) のゼーマン・エネルギー差  $\Delta E$  に等しいエネルギーの電磁波を吸収すれば励起される。これが核磁気共鳴である。これは、原子の中の電子が、固有スペクトルに属する波長の光によってエネルギー準位間を励起されるのと同じ原理である。しかしながら今の場合、1 T の強磁場のもとでも、エネルギー差  $\Delta E = \gamma\hbar B$  に共鳴する電磁波の振動数は 42.6 MHz (メガヘルツ)、波長が 7 m 程度のラジオ波 (RF 波) と呼ばれる波長帯に属するものであって、光に比べるときわめてゆっくりとした振動である。このため、以下のようにして量子力学というよりも古典力学的な振動の共振現象の描像で理解する方がわかりやすい。

古典力学では、高速で自転するコマのように角運動量をもつ物体に力のモーメントが働くとき、コマは倒れることなく首を回すように自転軸の方向が回転する歳差運動を行うことが知られている ( 付録 I )。静磁場中の核スピンの歳差運動を、量子力学から求めておこう。

$+z$  方向に一樣な静磁場 ( 定磁場 )  $B_0$  がかけられた場合、(11.2) によりハミルトニアンは

$$H = -\gamma B_0 L_z \quad (11.4)$$

で与えられる ( 回転の運動エネルギーは考えない<sup>3)</sup> )。スピンの各成分 ( $L_x, L_y, L_z$ ) に対するハイゼンベルグの運動方程式 (10.52) に角運動量の交換関係 (10.71) を代入すれば、角運動量の各成分に対して運動方程式

$$\frac{d}{dt} L_x = \frac{i}{\hbar} [H, L_x] = -\gamma B_0 \frac{i}{\hbar} [L_z, L_x] = \gamma B_0 L_y \quad (11.5)$$

$$\frac{d}{dt} L_y = \frac{i}{\hbar} [H, L_y] = -\gamma B_0 \frac{i}{\hbar} [L_z, L_y] = -\gamma B_0 L_x \quad (11.6)$$

$$\frac{d}{dt} L_z = \frac{i}{\hbar} [H, L_z] = -\gamma B_0 \frac{i}{\hbar} [L_z, L_z] = 0 \quad (11.7)$$

が得られる。第 3 式から、 $L_z = \text{一定}$  である。一方、第 1 式の両辺をさらに時間  $t$  で微分してから右辺に第 2 式を代入すれば、単振動の方程式

$$\frac{d^2}{dt^2} L_x = -\omega_0^2 L_x, \quad \text{ただし } \omega_0 = \gamma B_0$$

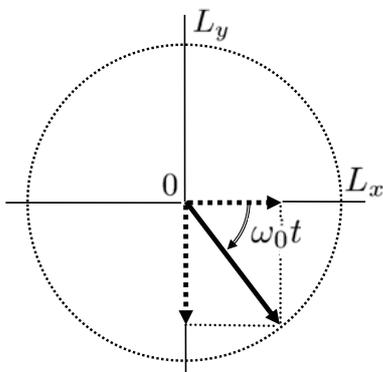
となり、時間に依存する演算子 (ハイゼンベルグ表示) の解として

$$L_x(t) = L_x \cos \omega_0 t + L_y \sin \omega_0 t \quad (11.8)$$

$$L_y(t) = -L_x \sin \omega_0 t + L_y \cos \omega_0 t \quad (11.9)$$

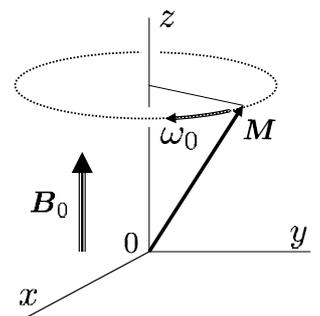
が得られる ( → 付録 H 補足 )。これは、角運動量ベクトルが時計回りに角速度  $\omega_0$  で回転 (= 座標軸が反時計回りに回転) することを表す。

<sup>3</sup> 角運動量の大きさが一定だから、古典力学的に考えれば回転エネルギーも一定である。その大きさは陽子・中性子で  $10^{-12}$  J (温度換算で  $10^{11}$  K) 程度と見積もられる。



角運動量の xy 成分の回転

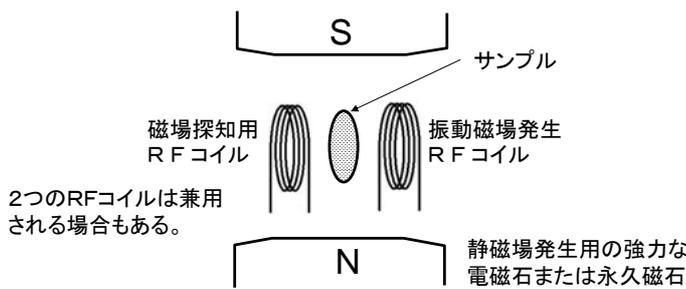
要するに、スピンは傾き ( $z$  成分  $L_z$ ) および  $L_x(t)^2 + L_y(t)^2$  を一定に保ちながら  $z$  軸の周りを角速度  $\omega_0 = \gamma B_0$  で回転する。これは高速で自転するコマの歳差運動と同じで、この場合、ラーモアの歳差運動と呼ばれ、角振動数 (角速度)  $\omega_0$  をラーモア角振動数という。磁気回転比が  $\gamma$  である特定の原子核 (ここでは陽子) の磁気モーメントの局所的な和に対応する磁化ベクトル  $M (= n\bar{\mu})$  も、同じ角振動数  $\omega_0$  の歳差運動を行う。



磁化ベクトルの歳差運動

歳差運動は、(11.8), (11.9) のように 2 つの単振動の合成であるから、 $z$  軸と垂直な横方向に同じ角振動数  $\omega_0$  の振動磁場 (横磁場) をかけて揺さぶると、振り子<sup>4</sup> と同じように共振が起き、微弱な振動磁場であってもエネルギーが効率よく吸収されて磁化ベクトルの歳差運動は傾きを増していく。これが古典的な描像による核磁気共鳴のメカニズムである。

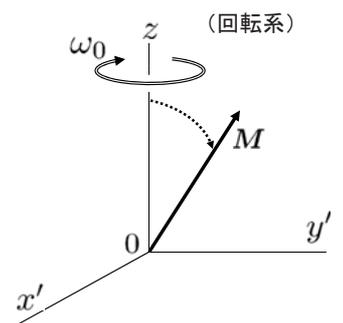
共鳴して歳差運動を始めた磁化ベクトル (磁石) により、その周りには時間的に振動する磁場が発生するから、導線でできたコイルを置けば誘導電流が流れ、これを測定することにより陽子 (プロトン) を探知できる。



NMR装置の基本概念図

実際には以下のようにして共鳴を引き起こしている。

回転系 ラーモア歳差運動を、同じ角速度  $\omega_0$  で同じ向きにぴったりと追いかける回転系 (回転座標系) でながめれば、すべてのスピンの磁化ベクトルもそれぞれの姿勢を保ったまま静止する。ちょうど無重力空間でコマを回せば、角運動量の保存則により、コマが任意の姿勢を保ったまま静かに自転を続けるのと同じで、回転系はいわば無磁場空間であり、歳差運動の原因であった静磁場  $B_0$  が消えたとみなせる。



回転系では傾いたまま静止する。

横磁場 この歳差運動と同じ角振動数  $\omega_0$  で同じ向きに方向が回転する横磁場 (回転磁場)

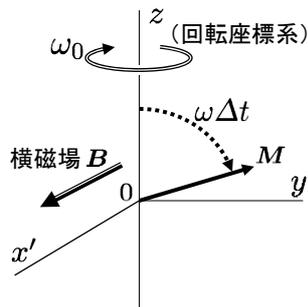
$$B(t) = (B \cos \omega_0 t, -B \sin \omega_0 t, 0) \quad (11.10)$$

<sup>4</sup> 適当なおもりをひもにぶら下げた振り子を作り、ひもを持つ手を左右に小さく振ってみよ。この速さが速すぎると、いくら大きく振ってもおもりはじっとしたままであり、遅すぎるとおもりは真すぐ下がったまま手の動きにぴったりと着いてくるだけである。ちょうど振り子の固有の振動数にあわせて手を動かせば、ほんのわずかな手の動きであっても、おもりは激しく揺れ始める。これが共振である。

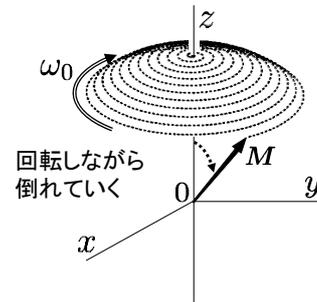
をかけた<sup>5</sup>としよう。角速度  $\omega_0$  の回転系から見れば、この横磁場は回転しておらず、回転系の  $x'y'$  面内のある決まった方向を向いた強さ  $B$  の静磁場とみなせる。回転系ではこの静磁場しか存在しない。したがって、この方向を回転座標系の  $x'$  方向とすると、磁化ベクトル  $M$  は、回転系において今度は  $x'$  軸の周りに角振動数  $\omega = \gamma B$  で歳差運動（回転）を行う。

**RF パルス 共鳴を起こすには**、この横磁場は  $z$  方向の静磁場の強さ  $B_0$  に比べてかなり弱くてもよく、普通、 $10^{-4}$  T（1 万分の 1 テスラ）程度の磁場が用いられる。このとき、この回転系における  $x'$  軸の周りの歳差運動は周期がミリ秒程度となり比較的遅いため、 $x'$  軸の周りをおある角度まで回転させるのに要する、限られた時間  $\Delta t$  の間だけ振動磁場をかけることが技術的に可能である。 $x'$  軸の周りにちょうど 4 分の 1 回転させるのに要する時間だけかける振動磁場のことを 90 度パルス、または  $\pi/2$  パルス、半回転させる場合を 180 度パルス、または  $\pi$  パルスという。

元の座標系（実験室系）で見れば、磁化ベクトル  $M$  は  $z$  軸のまわりに角振動数  $\omega_0$  で歳差運動を始めるとともに、時間  $\Delta t$  の間に  $+z$  方向からゆっくりと傾いていく（右図）。これが共鳴であり、各スピンはエネルギーを吸収してゼーマンエネルギーの高い状態へ次々に励起されていく。



RFパルスによる回転



固定座標系(実験室系)

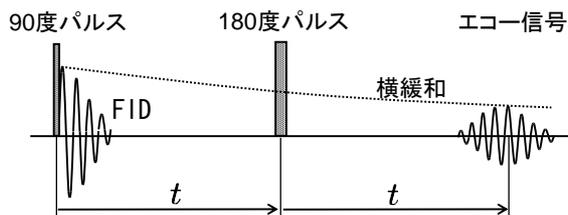
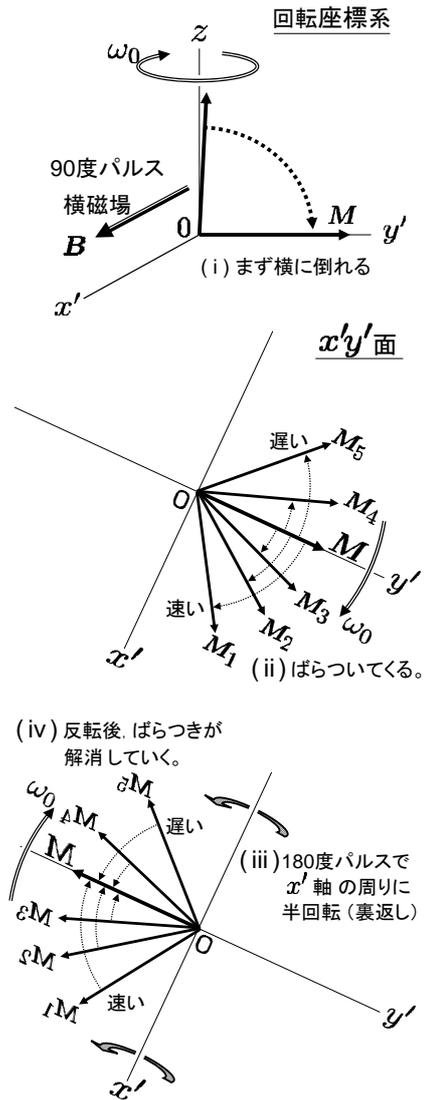
### 11.3 スピンエコー法

物質内部の磁化ベクトルにかかっている静磁場は完全に一様ではなく、磁石（電磁石）の設計や環境の差違により、サンプル内の位置によってその強さに多少の不均一がある。したがって磁化ベクトルの  $z$  軸周りの歳差運動の速さ、すなわちラーモア角振動数は  $\omega_0$  の前後にばらつきをもつ。

横磁場による  $x'$  軸の周りのゆっくりした歳差運動が、ちょうど 4 分の 1 回転する時間の間だけ横磁場をかけたとしよう（90 度パルス）。

<sup>5</sup> 実際には一方向にだけ振動する磁場をかけ、これを歳差運動と同じ向きの回転磁場と、反対回りの回転磁場の合成とみなしている。反対回りの回転磁場は、RF パルスにより回転系で磁化ベクトルが傾いていく際に、微小なジグザグをもたらすだけである。

磁化ベクトルは、(i)  $y'$  軸方向を向いたあと  $xy$  面内で歳差運動を続けるが、歳差運動の速さにばらつきがあるため、その方向は回転する  $x'y'$  面内で  $y'$  軸（標準的な磁化ベクトル  $M$  の方向）の前後に、(ii)  $M_1, M_2, M_3, \dots$  と扇形にばらついてくる（右中図）。磁化ベクトルの方向にばらつきが生じると、これにともなう磁場は互いにキャンセルしあって弱まるため、探知コイルの電流信号は次第に減衰する（自由誘導減衰, FID= Free Induction Decay）。ここで、ある程度の時間  $t$  が経過して信号が見えなくなったあと、磁化ベクトルを (iii)  $x'y'$  面上の任意の方向、たとえば  $x'$  軸の周りに半回転させる 180 度パルスをかけると、磁化ベクトルはばらつきを保ったまま反転して扇が裏返しになり、回転方向に向かって順序が逆転する。各磁化ベクトルの歳差運動の向きと速さはこの操作で不変だから、(iv) 今度は扇が閉じていき、ちょうど同じ時間  $t$  が経過すると磁化ベクトルの方向が  $-y'$  方向（一般には、 $+y'$  方向を向いた標準的な磁化ベクトル  $M$  が 180 度パルスで反転した方向）に再びそろろう。これにより磁化ベクトルにともなう磁場の強さが回復し、探知コイルの電流信号も一時復活する。これをスピンエコー<sup>6</sup>という。この段階では外部パルス磁場は存在しない。



自由誘導減衰（FID）は確率的な原因（ノイズ）によって起きたものではないため、このように復元することが可能なのである。ただし、時間がたつと各位置の磁化ベクトルを構成している核スピンの向きも多少ばらついてくるため、磁化ベクトルの大きさは次第に小さくなり、エコー信号の強さは 90 度パルスをかけた直後の信号に比べて少し減衰する。これは次節に述べる横緩和と呼ばれる現象である。

## 11.4 磁気緩和

振動する横磁場に共鳴して磁化ベクトル  $M$  が強い静磁場  $B_0$  の方向、 $+z$  方向から逆方向に傾いた場合、スピンは全体として外部からエネルギーを吸収し、熱平衡状態からはずれた状態になる。このあと振動磁場を切れば、磁化ベクトルは熱平衡状態、すなわち元の安定な  $+z$  方向にもどっていく。この過程を磁気緩和という。

<sup>6</sup> 超音波エコーの「エコー」とは意味が異なることに注意。こちらは超音波が体組織から文字通りこだまのように反響して返ってくる信号のことである。

通常、かけられた静磁場に平行な磁化ベクトルの成分（今の場合  $z$  成分,  $M_z$ ）の緩和を縦緩和, その緩和にかかる時間の目安を縦緩和時間  $T_1$  という。この緩和はエネルギーをまわりの原子・分子の振動（固体中では格子振動）へ共鳴放出することによって起きるため, スピン-格子緩和ということもある。縦緩和時間  $T_1$  は, 90 度パルスをかけて磁化が横を向いた直後の時間経過が

$$M_z(t) = M_0(1 - e^{-t/T_1})$$

の形で表されるとみなし, 実験データを解析して求める。  $M_0$  は 1 節に出てきた熱平衡状態での磁化 ( $z$  方向) の強さである。

これに対して, 磁化ベクトルの垂直成分（今の場合  $x, y$  成分,  $M_x, M_y$ ）の緩和を横緩和, その緩和時間の目安を横緩和時間  $T_2$  と呼ぶ。あるいは, 横緩和はエネルギーの放出ではなくスピン間の相互作用によって起きるため, スピン-スピン緩和ということもある。横緩和時間  $T_2$  は, 90 度パルスかけた直後の横成分の強さを  $M'_0$  として

$$M_{x,y}(t) = M'_0 e^{-t/T_2}$$

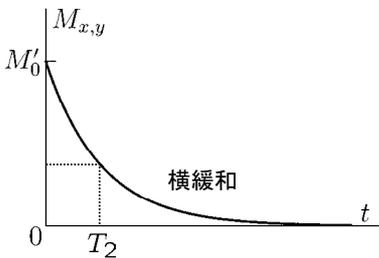
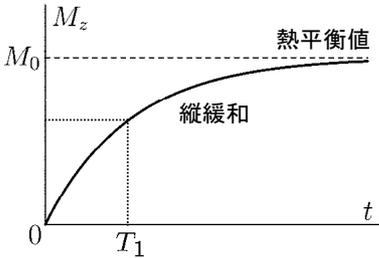
の形で表されるとみなし, 実験データを解析して求める。

測定 横緩和は上記のエコー信号の減衰として観測される。普通, 縦緩和は横緩和に比べてゆっくりとしており ( $T_2 < T_1$ ), 例えば  $M_z$  の値がある程度回復したところを見計らって再度 90 度パルスをかけ, このときに現れる誘導電流信号の強度 (減衰の様子) を測定して観測される。

## 11.5 MRI の原理

医療現場で普通に見かける MRI 装置の, あの人間が寝たまますっぽり入る巨大な円筒は, 静磁場をかけるためのソレノイド (電磁石) だと思えばよい。今日では数テスラ程度の強磁場が用いられている。このような強磁場に曝されることは, 進化の過程で生物はおそらく未体験である。(参考: 地球磁場は数十  $\mu\text{T}$  (マイクロテスラ) 程度である。) 強力な磁場を発生させるためには巨大な電流が必要であり, 最近ではこの目的のため抵抗のない超伝導電流が利用されるようになっている。超伝導電流は永久電流とも呼ばれ, いったん流せば数年間は流れ続ける。実際, 医療用 MRI 装置では, 検査に使用しないときにも電流は流しっぱなしにしてあり, 常に強磁場が発生しているので注意を要する。<sup>7</sup>ただし, 今のところ超伝導状態を維持するためには 10 K (ケルビン) 程度の極低温に保つ必要があり, 冷却剤として液体ヘリウムが使用され, 定期的に補給されている。数十 K (マイナス 100 ~ 200 度) 程度でも可能な高温超伝導の実用化が待たれる。

<sup>7</sup> 酸素ボンベや車いすが磁場に吸引されて装置に激突したという事故の話もある。



さて、以上の磁気共鳴の基本原則だけでは、共鳴信号が得られても陽子（プロトン）が体内のどこかにあるということが分かるだけである。誘導電流信号の強さは振動磁場を発生する磁化ベクトルの強さに比例する。磁化ベクトルは単位体積あたりの陽子（プロトン）の密度  $n$  に比例するから、位置さえ特定できれば、信号の強さから陽子（プロトン）の密度の濃淡に関する情報を得ることができる。実際のMRI装置では、サンプル（体組織）の位置情報や組織情報を得るために以下のような様々な工夫が行われている。<sup>8</sup>

**化学シフト** 外からかけられた強い静磁場により、核の周りの電子（の軌道運動およびスピンによる磁気モーメント）にも磁化が生じる。核スピンのラーモア共鳴振動数は、この電子の磁化による微弱な内部磁場の影響を受けるため、その原子の化学結合状態によって微妙な差違が現れる。これを化学シフトといい、様々な化合物についてその値が得られている。共鳴はかなり鋭く起きるから、これにより特定の化合物の中の特定の核、例えば水分子の中の陽子（プロトン）だけを選択的に探知することができる。

**勾配磁場（傾斜磁場）** 一様な強い静磁場の他に、位置によって強さが異なる勾配磁場を加えて、サンプル内の位置により共鳴振動数が異なるようにすれば、いわば焦点をしぼって、ある位置（距離）の陽子（プロトン）の共鳴だけ起こさせることが可能になる。これを幾つかの方向について走査し画像解析すれば、位置情報を得ることができる。

**緩和時間の測定** 縦緩和も横緩和も陽子（プロトン）をとりまく他の原子核や他の陽子、原子分子等との相互作用によって起きるから、組織によって緩和時間に差違が現れる。したがって緩和時間  $T_1$ ,  $T_2$  の測定から組織情報を得ることが可能である。ガン組織や脳梗塞、脂肪肝のような組織異変の解明にも応用できよう。

#### （補足）ラジオ波のエネルギー量子

ラジオ波あたりの電磁波になると、エネルギー量子  $\hbar\omega$  が非常に小さいため、粒子として観測されることはなく、普通はマクロな波（電波）として観測される。アンテナ線に交流電流を流せば、おびたしい数の電子が揃って振動し、マクロなスケールで位相の揃った電磁波を発生させることができる。光の領域でこれを実現しているのがレーザーである。逆に電磁波のこの状態を光子で表すのは難しく、コヒーレント状態（『雑書庫』[210]）と呼ばれる表示が必要になる。

しかしながらこの場合でも、電磁波の量子性は磁気共鳴現象においてちゃんと顔を出しているのである。エネルギー量子  $\hbar\omega$  が、1個の核スピンのゼーマンエネルギー差  $\gamma\hbar B$  にちょうど等しくなるような振動数（ラーモア角振動数  $\omega = \gamma B$ ）の電磁波だけが共鳴して、磁場中のスピンの励起を引き起こすことができる。

<sup>8</sup> 入門的な紹介しかできないので、この節に関してはMRI関連の書物を参照してほしい。特に、MRIのもう1つの重要な要素である画像処理については全くふれていない。

# 12

## 量子統計

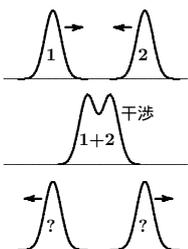
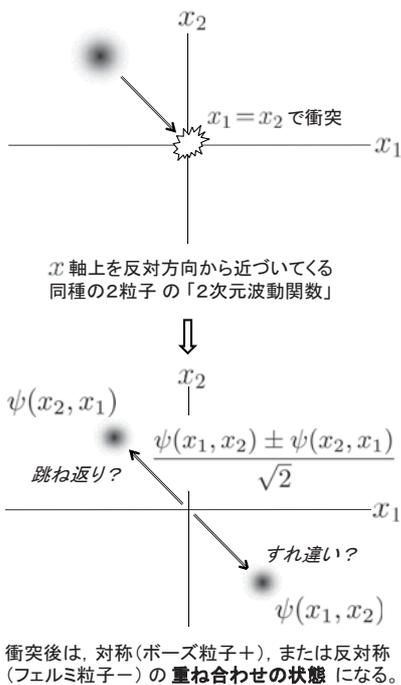
6章の統計力学で学んだように、ボルツマンの式  $S = k \log W$  を用いてエントロピー  $S$  を計算するには、微視的状態の数（かず）という概念が必要であった。古典力学では状態はもちろん連続であり、状態の数を定義するため位相空間の体積の「最小単位」を導入しなければならなかった。量子力学では状態は飛び飛びに存在していて、番号を付けて数えることができるという、統計力学にとってはまことに都合のよい形になっている。6章のプランクの量子の発想は、この「状態を数える」という考えからもたらされたものであり、結果として（後の）プランク定数  $h$  だけでなく、ボルツマンの式の係数  $k$  をも決定することが出来た。このため定数  $k$  も「プランク定数と呼ぶべきだ」と弟子が進言したが、プランクはボルツマンに敬意をはらって断ったという話もどこかで読んだことがある。

### 12.1 量子力学における状態の数え方

10章の最後でみたように、量子力学的な同種粒子系では、2つの粒子を入れ替えても波動関数は変わらないか（対称 = ボーズ粒子）、符号が変わるだけ（反対称 = フェルミ粒子）であって、状態は不変である。つまり粒子を入れ替えた状態は同じ一つの状態である。言い換えれば、状態数を計算する際に、同種粒子の場合には 粒子に番号をつけて区別することはしない ということである。必ずしも正確ではないが、直感的には「2つの粒子の波束が十分に離れていたときに番号をつけていても、接近して重なり、分かれて再び2つの波束になったとき、2つの粒子がすれ違ったか跳ね返しあったかは、両方とも同等の可能性をもつ」と思えばよいだろう。

自由粒子系 ほとんど相互作用のない同種粒子系の場合、系全体の固有状態は1粒子の固有状態（準位）で構成することができる。同種粒子を区別しないのであるから、「どの粒子がどの準位にいるか？」ではなく、単にどの準位を何個の粒子が占めているか？

だけが意味をもつ。すなわち、各準位を占めている粒子の数の組  $\{n_i\}$  1つで1つの状態が指定されることになる。何人かの子供にアメ玉を分け



際の分け方の数は，アメ玉が全く同じものかそうでないかによって違ってくる。3人姉妹が同じアメ玉3個を分けるときは話は簡単に片づくが，もしアメ玉に大中小があるならば大騒ぎになるだろう。

さらにフェルミ自由粒子の場合には，1つの固有状態に粒子は2つ以上入れないという制限（パウリの排他原理）があった。ボーズ粒子ではこの制限はない。この違いを

(a) ボーズ-アインシュタイン統計（BE 統計）

1つの準位にいくらかでも入れる： $n_i = 0, 1, 2, 3, \dots$

(b) フェルミ-ディラック統計（FD 統計）

1つの準位には1つしか入れない： $n_i = 0, 1$

と呼ぶ。5章55ページ，例2の古典力学的な理想気体の状態数の計算では，まず粒子に番号をつけて区別しておいて

(c) マクスウェル-ボルツマン統計（MB 統計）

$\frac{1}{N!}$  { どの粒子が，どこ（どの準位）にいるかの組み合わせ数 }

としたことに相当する。

例  $N$  個の同じアメ玉を  $V$  人の子供に残さずに分ける分け方の数：

(a) BE 統計：アメ玉を一行に並べておいて  $V-1$  本の仕切りを入れると，1番目の子，2番目の子，... にわたる数が表せるから

$$W_{BE} = \frac{(N+V-1)!}{N!(V-1)!} \quad (12.1)$$

$N = 8, V = 10$   
 $\{n_i\} = (2, 1, 0, 1, 0, 0, 2, 1, 1, 0)$

(b) FD 統計： $N < V$  の場合，アメ玉をもらえる子を  $V$  人から  $N$  人選ぶ選び方の数でよく，

$$W_{FD} = \frac{V!}{N!(V-N)!} \quad (12.2)$$

$N \geq V$ ，つまりアメ玉が余りある場合は，全員が1個ずつもらえるという1通りの配分方法だけである。

(c) MB 統計：まずアメ玉が区別できるとして各アメ玉がどの子にわたるかの配分数を求めてから， $N!$  で割ればよいから，以下となる：

$$W_{MB} = \frac{V^N}{N!} \quad (12.3)$$

この場合，

$$\frac{(N+V-1)!}{N!(V-1)!} = \frac{1}{N!} \underbrace{V(V+1)(V+2)\dots(V+N-1)}_{N \text{ 個}} > \frac{V^N}{N!}$$

$$\frac{V!}{N!(V-N)!} = \frac{1}{N!} \underbrace{V(V-1)(V-2)\dots(V-N+1)}_{N \text{ 個}} < \frac{V^N}{N!}$$

より

$$W_{\text{FD}} < W_{\text{MB}} < W_{\text{BE}} \quad (12.4)$$

である。 $N \ll V$  で子供の数が圧倒的に多く，どの子もアメ玉を「せいぜい1個もらえたらラッキー」という，期待が希薄な極限では， $W_{\text{FD}} \simeq W_{\text{BE}} \simeq V^N/N! = W_{\text{MB}}$  となり，どの統計でもほとんど違いはなくなる。

## 12.2 ボーズ分布とフェルミ分布

1粒子状態のエネルギー準位を 縮重度を含めて通し番号 をつけて  $\{\varepsilon_i\}$ ，各準位を占めている粒子の数を  $\{n_i\}$  としよう。上のような約束のもとで，系全体の粒子数  $N (= \sum_i n_i)$ ，エネルギー  $E (= \sum_i n_i \varepsilon_i)$  を決めておいて可能な状態数  $W$  を数え上げるミクロカノニカル分布の方法は，一般には大変やっかいである。実はこの場合には，粒子数を制限しない大きいカノニカル分布の方法が最も便利である。整数の組  $\{n_i\}$  1つに全系の状態が1つ対応するから，大分配関数を求める (5.51) において状態数を  $G_N(E) = 1$  とおき，可能な整数の組  $\{n_i\}$  のすべてについて和をとるだけでよいのである。

ボーズ分布 ボーズ粒子の場合， $n_i = 0, 1, 2, \dots$  であるから，大分配関数は等比級数の公式を利用して次式のように計算される：

$$\begin{aligned} \Xi(T, V) &= \sum_{\{n_i\}} e^{-\beta(E-\mu N)} = \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots e^{-\beta \sum (\varepsilon_i - \mu) n_i} \\ &= \prod_i \sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu) n_i} = \prod_i \frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}} \end{aligned}$$

$$\text{よって } \log \Xi(T, V) = - \sum_i \log(1 - e^{-\beta\varepsilon_i + \alpha}) \quad (12.5)$$

$\beta = 1/kT$  であり，ここでも  $\beta\mu = \alpha$  とおいた。これを用いれば，(5.53)，(5.54) により，エネルギーと粒子数の平均値は

$$\bar{E} = - \frac{\partial \log \Xi}{\partial \beta} = \sum_i \frac{\varepsilon_i e^{-\beta\varepsilon_i + \alpha}}{1 - e^{-\beta\varepsilon_i + \alpha}} = \sum_i \frac{\varepsilon_i}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} - 1} \quad (12.6)$$

$$\bar{N} = \frac{\partial \log \Xi}{\partial \alpha} = \sum_i \frac{e^{-\beta\varepsilon_i + \alpha}}{1 - e^{-\beta\varepsilon_i + \alpha}} = \sum_i \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} - 1} \quad (12.7)$$

となる。したがって、エネルギー  $\varepsilon_i$  の準位を占拠する粒子数の平均値は

$$\bar{n}_i = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} - 1} \quad (12.8)$$

となる。これはボーズ分布と呼ばれ、古典統計のマクスウェル-ボルツマン分布に対応する。全粒子数の平均値を表す (12.7) から、化学ポテンシャル  $\mu$  を決めることができる。

ボーズ粒子としてはヘリウム原子  ${}^4\text{He}$  がよく知られている。その他に、電磁波を粒子と見なした光子（フォトン）もボーズ粒子である。(12.8)において  $\mu = 0$ ,  $\varepsilon_i = h\nu$  とおき、エネルギー  $h\nu$  と振動数分布  $g(\nu)$  をかければ、プランク分布 (6.23) が得られる。すなわち、熱放射中の振動数  $\nu$  の電磁波の強度は、エネルギー量子  $h\nu$  をもつ光子の数に比例すると考えればよい。化学ポテンシャルを  $\mu = 0$  とおくのは、原子・分子と違って光子が物体の表面からいくらでも自由に放射・吸収されるため、光子の総数  $N$  に制限がないことに対応する。固体中の振動、すなわち音波に粒子像を適用したものは音量子（フォノン）と呼ばれ、やはりボーズ粒子の性質をもつ。

フェルミ分布 フェルミ粒子の場合は  $n_i = 0, 1$  だから、計算はさらに簡単で

$$\begin{aligned} \Xi(T, V) &= \sum_{\{n_i\}} e^{-\beta(E - \mu N)} = \sum_{n_1=0}^1 \sum_{n_2=0}^1 \dots e^{-\beta \sum (\varepsilon_i - \mu) n_i} \\ &= \prod_i \sum_{n_i=0}^1 e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu) n_i} = \prod_i (1 + e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}) \end{aligned}$$

よって  $\log \Xi(T, V) = \sum_i \log(1 + e^{-\beta\varepsilon_i + \alpha}) \quad (12.9)$

となる。同様にエネルギーおよび粒子数の平均値

$$\bar{E} = -\frac{\partial \log \Xi}{\partial \beta} = \sum_i \frac{\varepsilon_i e^{-\beta\varepsilon_i + \alpha}}{1 + e^{-\beta\varepsilon_i + \alpha}} = \sum_i \frac{\varepsilon_i}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} + 1} \quad (12.10)$$

$$\bar{N} = \frac{\partial \log \Xi}{\partial \alpha} = \sum_i \frac{e^{-\beta\varepsilon_i + \alpha}}{1 + e^{-\beta\varepsilon_i + \alpha}} = \sum_i \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} + 1} \quad (12.11)$$

が得られ、エネルギー  $\varepsilon_i$  の準位を占拠する粒子数の平均値は

$$\bar{n}_i = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} + 1} \quad (12.12)$$

となる。これをフェルミ分布という。

ボーズ粒子とフェルミ粒子で統計が全く異なるのに、両分布の違いは分母の  $\pm 1$  だけという、覚えやすい結果になっている。

### 12.3 量子理想気体 \*

長さ  $L$  の 1 次元の容器に入れられた相互作用のない自由粒子系の場合、定在波の運動量の大きさの固有値は、(9.10) 式

$$p = \frac{nh}{2L} \quad (n = 0, 1, 2, \dots)$$

で与えられた。体積  $V = L^3$  の容器の場合は、運動量空間の第一象限 ( $p_x, p_y, p_z \geq 0$ ) の体積  $(h/2L)^3 = h^3/8V$  ごとに 1 つの固有値があることになる。今の場合、エネルギーは運動エネルギーだけだから、エネルギーが  $\varepsilon$  と  $\varepsilon + d\varepsilon$  の間にある状態の数は、 $p = \sqrt{2m\varepsilon}$  の関係を用いると、

$$g(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{4\pi p^2 dp}{8} \times \frac{8V}{h^3} = \frac{V \times 4\pi p^2 dp}{h^3} = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon \quad (12.13)$$

で与えられる。これを自由粒子の状態密度という。ただし、粒子がスピン角運動量をもつ場合、スピンの大きさ  $l$  に応じて 1 つのエネルギー準位に  $L_z$  の異なる  $2l + 1$  個の状態が存在するが、ここではこのことを省略している。スピン  $1/2$  の電子の場合については 12.5 節で修正する。

これを用いれば、全粒子数に対する条件 (12.7), (12.11) は積分で表すことができ

$$\frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \mp 1} = \frac{N}{V} \quad (12.14)$$

となる。分母の複符号  $\mp$  の  $-$  はボーズ粒子、 $+$  はフェルミ粒子に対応する。この式により未知変数である化学ポテンシャル  $\mu(T, V, N)$  が決まる。

古典統計と量子統計 \* すでに見たように、ボーズ分布 (12.8)、フェルミ分布 (12.12) とともに条件  $e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \gg 1$  が成り立つときは、

$$\bar{n}_i \simeq e^{\beta\mu} e^{-\beta\varepsilon_i} \ll 1 \quad (12.15)$$

となり、理想気体のマクスウェル-ボルツマン分布に一致する。このためには少なくとも  $\mu < 0$  である必要がある。 $\bar{n}_i \ll 1$  が成り立っているということは、1 つの準位を 2 つ以上の粒子が占めることはめったにないという、子供の数に対してアメ玉が極端に少ない希薄な期待の場合に相当する。この極限ではボーズ-アインシュタイン統計とフェルミ-ディラック統計の規則の違いは無意味になり、両者とも古典的なマクスウェル-ボルツマン統計に移行する。この場合、化学ポテンシャルを決める式 (12.14) は

$$\frac{N}{V} \simeq \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} e^{\beta\mu} \int_0^\infty \sqrt{\varepsilon} e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon = \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} e^{\beta\mu} \quad (12.16)$$

となり、条件  $e^{\beta\mu} \ll 1$  は

$$\frac{N}{V} \ll \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (12.17)$$

と表せる。 $h/\sqrt{2\pi mkT}$  ( $= \lambda_T$  ; 熱的ド・ブロイ波長, 量子的干渉効果が支配する距離の目安) が長さの次元をもつ量<sup>1</sup>であることを考慮すれば,

$$\text{粒子間の平均距離} \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} \gg \lambda_T \quad (12.18)$$

と書くこともできる。 $V/N$  は各分子にあてがわれている空間的な「領土」(平均的な占有体積)である。この条件を満たすような低密度, あるいは高温では古典的に扱ってよい。たいていの粒子は粒子間に相互作用が働いているため, この条件が成り立たないような高密度あるいは低温においても自由粒子として扱えるような実例は, そう多くはない。量子効果が著しく現れる例については, 以下の2節で扱う。

## 12.4 ボーズ-アインシュタイン凝縮\*

自由ボーズ粒子系では化学ポテンシャル  $\mu$  は (12.14), すなわち

$$\begin{aligned} \frac{N}{V} &= \frac{2\pi(2m)^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} \\ &= \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{\sqrt{x} dx}{e^{x-\alpha} - 1} \quad (\alpha = \beta\mu) \end{aligned} \quad (12.19)$$

により, 密度  $n = N/V$  と温度  $T$  の関数として決まる。 $\varepsilon = p^2/2m \geq 0$  に対して被積分関数の分母が 0 にならないためには,  $\mu < 0$  でなければならない。 $\mu = 0$  でも分子に  $\sqrt{x}$  ( $\rightarrow 0$ ) があるため積分は収束し,  $\mu = 0$  で最大となる。したがって低温または粒子密度が大きくて<sup>2</sup>

$$\text{最大値} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \zeta(3/2) < \frac{N}{V} \quad (12.20)$$

のときは (12.19) が満たされない。実際, 十分高温では (12.16) より

$$\mu \simeq kT \left( \log n - \frac{3}{2} \log T + \text{constant} \right) < 0$$

であるが, 密度  $n = N/V$  を一定, すなわち体積  $V$  を一定に保ったまま温度を下げていくと, 次の図 (a) で示されるように温度が下がるにしたがい  $\mu$  は増大し,

$$\left(\frac{2\pi mkT_C}{h^2}\right)^{3/2} \zeta(3/2) = n \quad (12.21)$$

<sup>1</sup> 熱運動の平均的運動量  $p_T = \sqrt{3mkT}$  に対応するド・ブロイ波長  $h/p_T = h/\sqrt{3mkT}$  に相当する量で, 気体の統計力学ではしばしばこの形で現れる ( $\rightarrow$ p.60)。常温の気体では, 分子間距離  $(V/N)^{1/3} \sim 3.3 \times 10^{-9}$  m に対して,  $O_2$  分子で  $\lambda_T \sim 1.8 \times 10^{-11}$  m (原子の大きさより小) になり,  $N!$  で割ること以外は量子統計を気にすることはない。

<sup>2</sup>  $\zeta(3/2)$  は (12.19) の係数  $2/\sqrt{\pi}$  まで含めた積分の最大値。 $\zeta(z)$  はツェータ (ゼータ) 関数と呼ばれるもので,  $\zeta(3/2) = 2.612375\dots$ ,  $\zeta(5/2) = 1.341487\dots$  である。( 付録 J )

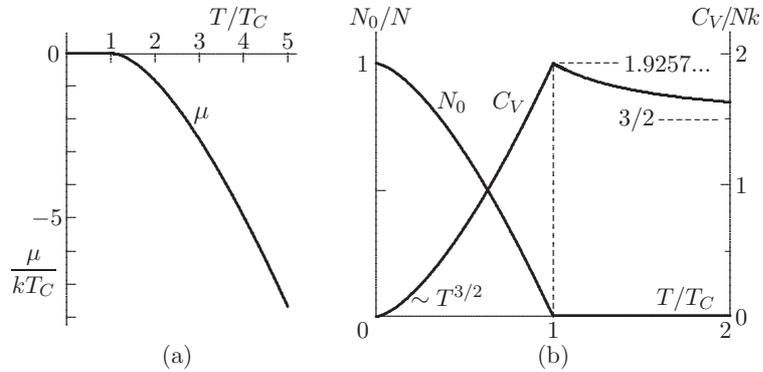
で決まる転移温度  $T_C$  で  $\mu = 0$  となる。 $\mu > 0$  にはなり得ないから、以後  $T < T_C$  では  $\mu = 0$  のままである。全粒子のうち上の積分の最大値の範囲で入りきらなかった分、すなわち

$$N_0 = N - V \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \zeta(3/2) \quad (12.22)$$

に相当する  $N_0$  個の粒子は、積分に影響しない  $\varepsilon = 0$  の最低準位に集中せざるを得ない。ボーズ粒子では1つの準位にいくらでも入ることができるから、これが許される。これをボーズ-アインシュタイン凝縮という。(12.21) を用いれば、最低準位に凝縮した粒子数の比率は

$$\frac{N_0(T)}{N} = 1 - \left( \frac{T}{T_C} \right)^{3/2} \quad (T < T_C) \quad (12.23)$$

と書くことができ、図 (b) のような振舞いを示す。



一方、エネルギーは

$$\begin{aligned} E &= \frac{2\pi V(2m)^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} \quad (\alpha = \beta\mu) \\ &= \frac{3kTV}{2} \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{x^{3/2} dx}{e^{x-\alpha} - 1} \end{aligned} \quad (12.24)$$

となり、変形されたツェータ関数で表すことができる (→ 付録 J)。これを用いると比熱  $C_V$  も計算でき、図 (b) のように  $T = T_C$  で最大となる。

十分高温  $T \gg T_C$  では、当然のことながら古典理想気体の結果、

$$E \simeq \frac{3}{2} NkT, \quad C_V \simeq \frac{3}{2} Nk$$

と一致する。 $T \leq T_C$  では、(12.24) で  $\mu = 0$  とおけば

$$\frac{E}{NkT_C} = \frac{3}{2} \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} \left( \frac{T}{T_C} \right)^{5/2} = 0.77027 \left( \frac{T}{T_C} \right)^{5/2} \quad (12.25)$$

となる。これより  $T \leq T_C$  における比熱の公式が得られる：

$$\frac{C_V}{Nk} = \frac{15}{4} \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} \left( \frac{T}{T_C} \right)^{3/2} = 1.9257 \left( \frac{T}{T_C} \right)^{3/2} \quad (12.26)$$

熱力学第三法則  $T = 0$  では全粒子が  $\varepsilon = 0$  の最低準位に落ち込むため身動きできず、可能な配分法（組み合わせ）はただ一つで微視状態数  $W = 1$ 、したがってエントロピー  $S = k \log W = 0$  である。6.2 で、 $T = 0$  でエントロピーが同じ有限な値をもち、これを 0 とすることができることを熱力学第三法則と呼んだが、量子力学でこれが保証されていることになる。 $T \rightarrow 0$  で  $S = \text{有限}$  であるためには、定積比熱  $C_V = T(\partial S/\partial T)_V$  は、上の結果のように  $\lim_{T \rightarrow 0} C_V = 0$  でなければならない<sup>3</sup>。定圧比熱  $C_P$  についても同様なのであるが、今の場合、圧力一定の条件の下では、ある温度より低温の状態は存在しない（→p.169）。

運動量空間での凝縮 ボーズ-アインシュタイン凝縮は、密度の不連続を伴う気体から液体への通常の凝縮とは全く別ものである。圧力に寄与しない運動量  $p = 0$  の状態への凝縮、いわば運動量空間での凝縮である。

状態方程式 ボーズ理想気体でも圧力とエネルギー密度  $u = E/V$  の間の関係 (4.15) 式、 $P = 2u/3$  が成り立つ。(5.56) の大分配関数の関係式  $PV = kT \log \Xi$  に (12.5) の積分版を適用し、 $\sqrt{\varepsilon} = \varepsilon^{1/2} = (2/3)(\varepsilon^{3/2})'$  であることを利用して部分積分すれば得られる ( $\alpha = \beta\mu$ ,  $\beta kT = 1$ ):

$$\begin{aligned}
 PV &= -kT \times \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \sqrt{\varepsilon} \log(1 - e^{-\beta\varepsilon + \alpha}) d\varepsilon \\
 &= \frac{2}{3} \frac{2\pi V (2m)^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon - \alpha} - 1} \quad \left( = \frac{2}{3} E \right) \quad (12.27)
 \end{aligned}$$

この等式と (12.19) を用いれば、 $(P, V, T)$  の間の関係が求められる。先ほどとは違って、(12.19) 式で今度は温度  $T$  を一定として圧縮していくと、密度  $n$  の増大に伴って  $\mu (< 0)$  が増大していくが、密度（体積）が

$$n_C = \frac{N}{V_C} = \zeta(3/2) \left( \frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (12.28)$$

に達した後はやはり  $\mu = 0$  となる。この後は、(12.27) の右辺は  $V$  で割れば温度だけで決まるため、 $P$  は一定となる。これは、通常の気体-液体の凝縮で、密度の異なる 2 相が共存することで圧力が一定に保たれるのと似ている。（参考：下の図で、温度を一定に保って気体を圧縮していくと、G 点で液化が始まり L 点で全部液体に変わるまで 2 相が共存して、その構成比が連続に変化し、この間は破線 GL に沿って圧力が一定に保たれる。）

巨視的な量子状態  $\varepsilon = 0$  の状態は運動量  $p = 0$ 、すなわち波数  $k = 0$ （波長  $\lambda = \infty$ ）の状態である。このような巨視的な空間スケールでモル規模の数の粒子が一つの固有状態を占めていることから、ボーズ-アインシュタイン凝縮した状態を巨視的な量子状態ということがある。

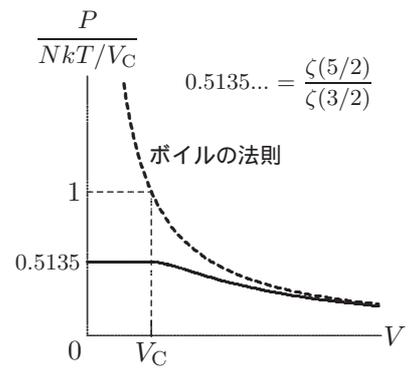
<sup>3</sup> 6.2 でも述べたように、(3.21) の  $(\partial S/\partial T)_V = C_V(T)/T$  を積分して  $S(0, V) = S(T, V) - \int_0^T C_V(T')/T' dT'$  と書くとき、 $T' \rightarrow 0$  における積分の収束条件。

(部分積分)

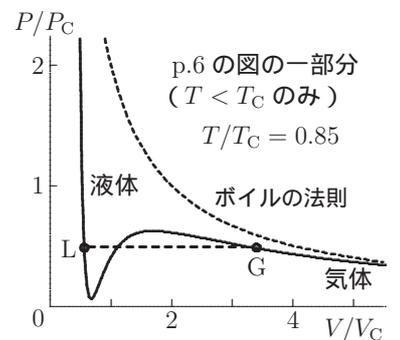
$$f'g = (fg)' - fg'$$

より

$$\int_0^\infty f'g dx = fg \Big|_0^\infty - \int_0^\infty fg' dx$$



等温曲線 (PV-曲線)



通常の気体-液体等温曲線

問1 ヘリウムは常圧では4.2K以下の温度でようやく液体となり、その密度はおおよそ  $\rho = 1.25 \times 10^2 \text{ kg/m}^3$  である。 $m = 6.68 \times 10^{-27} \text{ kg}$  として粒子数密度  $n = \rho/m$  を求め、転移温度  $T_C$  を計算してみよ。他の諸量は、 $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ 、 $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$  とせよ。

[おおよそ、 $T_C \simeq 2.8 \text{ K}$  となる。これに対して粘性抵抗のない超流動ヘリウムに転移する温度は  $T_\lambda = 2.17 \text{ K}$  である。これは  $\lambda$  転移と呼ばれ、超流動性が巨視的な量子現象として理解されることから、基本的にはボーズ-アインシュタイン凝縮であると考えられているが、比熱が  $T_\lambda$  で  $\lambda$  字型の不連続（または弱い発散）を示し、第2種相転移と呼ばれる。ボーズ-アインシュタイン凝縮は比熱が連続なため、第3種相転移と呼ばれることもある。気体から液体への普通の凝縮のようにのエントロピーそのものが不連続になり潜熱を伴う相転移が、第1種相転移である。]

## 12.5 強く縮退したフェルミ気体\*

次にフェルミ自由粒子の場合を考えてみよう。エネルギーはほとんど連続であると考えて、分布(12.12)の代わりに、連続関数

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} \quad (12.29)$$

を用いることにする。また、以下で見ると低温での振舞いではエネルギー状態密度の全体の形は影響を及ぼさないで、しばらくは(12.13)のような具体的な形を用いず、 $g(\varepsilon)$  としたまま議論を進めよう。化学ポテンシャルを決める条件は、今の場合<sup>4</sup>

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon = N \quad (12.30)$$

である。フェルミ分布関数(12.29)は、 $T \rightarrow 0$  ( $\beta \rightarrow \infty$ ) では

$$f(\varepsilon) = \begin{cases} 1 & \varepsilon < \mu \text{ のとき} \\ 1/2 & \varepsilon = \mu \text{ のとき} \\ 0 & \varepsilon > \mu \text{ のとき} \end{cases} \quad (12.31)$$

だから、完全な階段関数状になる。 $T = 0$  における化学ポテンシャルは

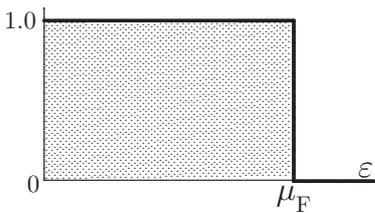
$$\int_{-\infty}^{\mu_F} g(\varepsilon) d\varepsilon = N \quad (12.32)$$

で決まる。この値  $\mu_F$  をフェルミ準位という。

$T = 0$  では、この準位以下の各状態に 1つずつ 粒子が詰まり、これが最低エネルギー

$$E_0 = \int_{-\infty}^{\mu_F} \varepsilon g(\varepsilon) d\varepsilon \quad (12.33)$$

<sup>4</sup> エネルギー準位  $\varepsilon$  は下限  $\varepsilon_0$  をもつのが普通であるが、これは  $g(\varepsilon) = 0$  for  $\varepsilon < \varepsilon_0$  とすればよいから、積分の下限は  $-\infty$  と書いてある。

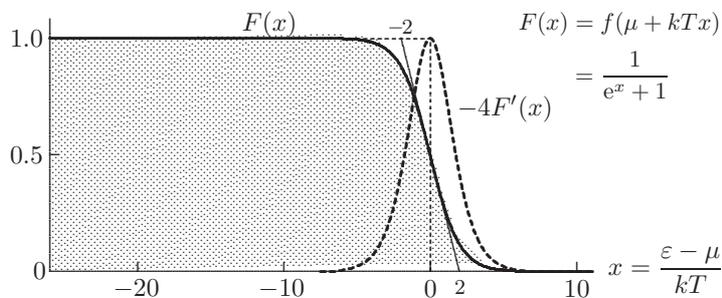


の状態になる。このエネルギーをフェルミエネルギーといい、このような状態のことを完全に縮退した状態という。この状態もまた、全く身動きできない状態で微視状態数は  $W = 1$ 、したがって熱力学第三法則  $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$  が成り立っており、 $\lim_{T \rightarrow 0} C_V = 0$  でなければならない。これを計算してみよう。

$\varepsilon_0 = 0$  を実際の最低エネルギー準位として  $\mu_F$  に対応する温度

$$T_F = \mu_F/k \quad (12.34)$$

を縮退温度といい、以下ではこれが量子的效果が現れるかどうかの温度の目安になる。十分低温、すなわち  $T \ll T_F$  では、フェルミ分布  $f(\varepsilon)$  は図のように、幅  $\varepsilon - \mu \sim \pm 4kT$  程度のごく狭い範囲内でだけ少々崩れかかった階段状の関数になる。これを強い縮退の状態という。



$f'(\varepsilon)$  は

$$-F'(x) = \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} = \frac{1}{(e^x + 1)(e^{-x} + 1)} \quad (12.35)$$

からわかるように  $\varepsilon - \mu = kTx$  について偶関数であり、縮退が強い場合、図の破線の曲線のように  $\varepsilon = \mu$  ( $x = 0$ ) を中心とする  $4kT$  程度の狭い幅の中だけで有効な値をもつ。このことを利用すれば、物理量を温度  $T$  についての展開で近似することができる。

まず化学ポテンシャルは

$$\mu = \mu_F - \frac{\pi^2 g'(\mu_F)}{6g(\mu_F)} (kT)^2 + \dots \quad (12.36)$$

となる。これを用いるとエネルギーは

$$E = E_0 + \frac{\pi^2 g(\mu_F)}{6} (kT)^2 + \dots \quad (12.37)$$

となり、これより低温での比熱に対する以下の公式が得られる：

$$C_V \simeq \frac{\pi^2 g(\mu_F)}{3} k^2 T \quad (12.38)$$

自由電子気体の比熱 電子では，スピン自由度  $\sigma_z = \pm 1$  のため 1 つのエネルギー準位に 2 つまで電子が入ることができるから，状態密度は (12.13) を 2 倍したもので，すなわち

$$g(\varepsilon) = \frac{4\pi V(2m)^{3/2}}{h^3} \sqrt{\varepsilon} = \frac{3N}{2\mu_F^{3/2}} \sqrt{\varepsilon}, \quad (\varepsilon \geq 0) \quad (12.39)$$

である。ただし，フェルミ準位  $\mu_F$  は (12.32) に上式を代入して得られる

$$\mu_F = \frac{h^2}{2m} \left( \frac{3N}{8\pi V} \right)^{2/3} \quad (12.40)$$

である。また，フェルミエネルギーは (12.33) より

$$E_0 = \frac{3N}{2\mu_F^{3/2}} \int_0^{\mu_F} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon = \frac{3N\mu_F}{5}$$

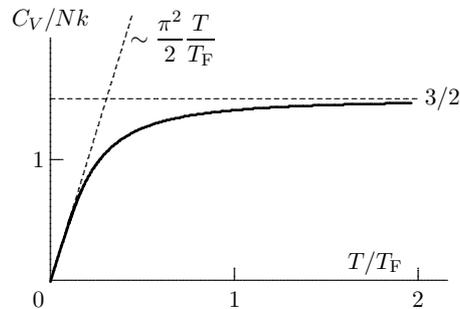
となり，展開は

$$E = \frac{3N\mu_F}{5} \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{12\mu_F^2} (kT)^2 + \dots \right] \quad (12.41)$$

となる。以上より，低温での電子比熱

$$C_V \simeq \frac{\pi^2}{2\mu_F} Nk^2 T = \frac{\pi^2 Nk}{2} \frac{T}{T_F} \quad (12.42)$$

が得られる。



自由フェルミ粒子気体も高温では古典理想気体とみなすことができ，比熱は  $C_V = 3Nk/2$  となる。この値は，エネルギー等分配則により粒子の質量にはよらないから，内部に自由電子を有する金属固体の比熱には，この電子比熱が加わることが予想される。例えば一価金属では原子 1 個に自由電子が 1 個存在するから，デュロン-プティの法則に従う原子の格子振動の比熱（格子比熱という）とあわせて， $C_V = 3Nk + 3Nk/2 = 9Nk/2$  である。しかしながら，自由電子を古典気体として扱えるのは，上の結論から  $T > T_F$  であり，普通の金属では  $T_F$  は数万～十萬 K，これに対して

デュロン-プティの法則が成り立つ目安であるデバイ温度  $\Theta_D$  ( 付録 D ) は数百 K であるため、固体の金属を対象としているような通常の温度域 ( 数千 K 程度以下 ) では、電子の比熱はほとんど寄与しないと言えよう。( 数万 K ともなれば、どんな金属でも融けて液体になるどころか、気体、しかも電離気体 — プラズマ状態 — になるであろう。太陽の表面でさえ、せいぜい 6000 K である。)

逆に低温域では、格子比熱は  $T^3$  則に従うため、数 K 以下の極低温になると、上記の  $T$  に比例する電子比熱の方が支配的になる可能性がある。

問 2 銅の場合、1 原子あたり 1 個の自由電子が供給されて金属内で電子気体ができているとして、縮退温度  $T_F$  を求めてみよ。銅の原子量  $M = 63.5 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$ 、アボガドロ数  $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 、密度  $\rho = 8.93 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$  より、 $n$  を求めよ。他の諸量は、 $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ 、 $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ 、電子の静止質量  $m = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$ 。

[ およそ、 $T_F = 82000 \text{ K}$  となる。これに対して銅のデバイ温度は、およそ  $\Theta_D = 340 \text{ K}$  なので、電子比熱がデバイ比熱 (D.5)、 $C_V \simeq (12\pi^4 R/5)(T/\Theta_D)^3$  を上回るようになるのは 3 K 程度以下となる。]

---

ボーズ-アインシュタイン凝縮 (BEC) は、量子力学がようやく完成を迎えようとしていた時期の 1925 年に、インドのボーズの着想を知らされたアインシュタインによって予言され、ボーズ粒子である  $^4\text{He}$  原子の極低温における超流動現象は、基本的にはその例であると理解されてきた。その後、特殊な金属で起きる超伝導現象も、電子のある種の対 (クーパー対) がボーズ粒子として振舞うことから、BEC であると説明された。しかしながら理想ボーズ気体の BEC が直接確かめられたのは、70 年後の 1995 年になってからで、ボーズ粒子であるアルカリ金属 Rb や Na 原子の気体を用いた実験で示された。この発見が 2001 年のノーベル物理学賞の対象となったことは、学生時代に量子統計力学の美しい結論 — 統計力学では、これほどめざましい、自明でない結果が初等的な計算で導き出されることは珍しい — に感激しながら、その後は極低温領域の物性物理学には疎かった筆者にとっては「え? なんで今頃 BEC が?」と驚きであった。レーザー冷却という、超極低温を実現する最新の技術の賜物だったのだ。

# A

## (2章付録) 熱伝導とエントロピー生成

温度の異なる2つの物質が接触していると、物質そのものは移動しなくても内部エネルギーが移動する。これを熱と呼んだ。有限の温度差のもとでの熱の移動は非可逆変化であり、必ずエントロピーが増大する。物質内部で温度が連続に変化していて温度勾配があるときにも、物質内部で熱が流れる。この場合のエントロピー増大則(熱力学第2法則)はどのように表されるであろうか?

気体や液体などの流体では、対流や拡散により物質自身が移動してエネルギーなどの熱力学的量を運ぶが、これ以外に、物質移動のない固体中에서도起きるエネルギーの移動がある。すなわち、物体の各部分の温度が異なるとき、隣り合って接している部分において、熱の形で内部エネルギーが移動する。これを熱伝導という。このときの内部エネルギーの流れの密度(単位面積を単位時間に通過するエネルギー量)を熱流という。

熱流は、温度変化がさほど激しくない場合、大きさは温度勾配に比例し、方向は温度勾配の逆方向である。簡単のため、先ず断面積1の棒状物体を考えよう。長さの方向を  $x$  とするとき

$$\text{熱流 } j_q = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x} \quad (\text{A.1})$$

この比例定数  $\kappa$  を熱伝導度といい、クラウジウスの原理により  $\kappa > 0$  である。ある範囲の温度域で物質によって決まる定数とみなしてよい。熱伝導以外に、内部で化学反応や電流によるジュール熱などエネルギーが発生したり吸収されたりする現象が起きていないときには、エネルギー保存則により、ある微小区間  $dx$  に含まれる内部エネルギー  $u dx$  の時間変化は、 $dx$  の両端での熱流の出入りの差だけで決まるから

$$\frac{\partial}{\partial t}(u dx) = j_q(x) - j_q(x + dx), \text{ よって } \frac{\partial u}{\partial t} = -\frac{\partial j_q}{\partial x} = \kappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (\text{A.2})$$

で与えられる。したがって、両端の温度が与えられ、時間的に変化しない定常状態になっている場合には  $\partial u / \partial t = 0$ 、すなわち  $j_q = \text{定数}$  であり、

温度分布は以下をみたす：

$$\frac{d^2T}{dx^2} = 0 \quad \text{よって } T = c_1x + c_2 \quad (\text{A.3})$$

両端で境界温度に一致するよう積分定数  $c_1, c_2$  を決めれば，直線的に変化する温度分布が決まる。

一般の形の物体では，熱流は温度勾配ベクトルを用いて<sup>1</sup>

$$\mathbf{j}_q = -\kappa \nabla T \quad (\text{A.4})$$

で与えられ，物質内部で熱発生がない場合のエネルギーの保存則は次式で表される：

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{j}_q \quad (\text{A.5})$$

この形の方程式を連続の式といい，質量，電荷など，保存される物理量がある場合に必ず出てくる式である。

エントロピー密度  $s(u, n)$  は，今はとりあえず固体でモル数密度  $n$  は変化しないと考えれば内部エネルギー密度  $u$  だけの関数であり，エネルギー変化量は熱による分だけであるから， $ds = du/T$  より

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \frac{1}{T} \frac{\partial u}{\partial t} = -\frac{1}{T} \nabla \cdot \mathbf{j}_q \quad (\text{A.6})$$

である。エントロピーの流れと熱流についても同様に

$$\mathbf{j}_s = \frac{\mathbf{j}_q}{T} \quad (\text{A.7})$$

と関係づけられる。これを用いると

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{j}_s - \frac{1}{T^2} \mathbf{j}_q \cdot \nabla T \quad (\text{A.8})$$

となり，エネルギーの場合のような連続の式の形にはならない。これはエントロピーが保存量ではなく系内で起きている非可逆現象（今の場合，温度勾配によって起きる内部エネルギーの移動＝熱伝導）によって各点で生成されるからである。(A.8) 式の右辺第2項がこれを表しており，エントロピー生成と呼ばれる。(A.4) とあわせると

$$\sigma = \mathbf{j}_q \cdot \nabla \frac{1}{T} = \kappa^{-1} \left( \frac{\mathbf{j}_q}{T} \right)^2 \quad (= \lambda^{-1} \mathbf{j}_q^2) > 0 \quad (\text{A.9})$$

となり，たとえ物質内部で熱の発生がない定常状態であっても，熱流がある限り常に正のエントロピー生成（湧き出し， $\nabla \cdot \mathbf{j}_s = \sigma$ ）がある。

熱流の式 (A.4) と連続の式 (A.5) の両者をあわせると

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \kappa \nabla^2 T \quad (\text{A.10})$$

<sup>1</sup> 熱流を  $\mathbf{j}_q = \lambda \nabla(1/T)$  とし， $\lambda (= \kappa T^2)$  を熱伝導度という場合もある。

これを熱伝導方程式という。もし、内部エネルギー密度が温度のある範囲内で

$$u = CT + \text{constant} \quad (C \text{ は単位体積あたりの比熱}) \quad (\text{A.11})$$

の形で与えられるならば、熱伝導方程式は

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D\nabla^2 u \quad \text{ただし } D = \kappa/C \quad (\text{A.12})$$

と、拡散方程式の形になる。 $D$  (または  $\kappa$  そのもの) を熱拡散率ともいう。物質中の『熱素』が粒子のように密度の高いところから低いところへ向かって拡散するとみなした名残であろう。定常状態では (A.10) は

$$\nabla^2 T = 0 \quad (\text{A.13})$$

となり、ラプラス (Laplace) 方程式と呼ばれている。熱伝導以外にも静電ポテンシャルの問題など、物理学の多くの場面で出てきてやはりラプラス方程式と呼ばれ、多様な解法が工夫されている。境界条件が同じ形の静電ポテンシャルの問題の解を知っておれば、それを熱伝導の問題にも当てはめることができる。

(問) 半径  $a, b$  の同心球の間に熱伝導度  $\kappa$  の物質が詰められ、各球面の温度が  $T_1, T_2$  に保たれているときの温度分布を求めよ。[定常だから  $4\pi r^2 j = \text{一定} = c_1$ ,  $-\kappa dT/dr = j = c_1/4\pi r^2$ , これを積分して  $T(r) = -c_1/4\pi\kappa r + c_2$ , 境界条件より  $T(r) = T_1 - [ab(T_1 - T_2)/(b - a)](1/a - 1/r)$  となる。 $j$  を電場とみれば、静電ポテンシャルの場合にガウスの法則を用いて解く方法と同じである。]

(参考) ここで  $\nabla$  は

$$\nabla = \left( \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right) \quad (\text{A.14})$$

で定義されるベクトル的な演算子で『ナブラ』と読む。スカラー量 (ここでは温度  $T$ ) に作用したときには、 $\text{grad } T$  と書かれ、勾配ベクトル

$$\nabla T = \text{grad } T = \left( \frac{\partial T}{\partial x}, \frac{\partial T}{\partial y}, \frac{\partial T}{\partial z} \right) \quad (\text{A.15})$$

を与える。ベクトル量に作用するときは、スカラー積として作用する場合、 $\text{div } j$  と書かれ、『発散』と呼ばれるスカラー量

$$\nabla \cdot j = \text{div } j = \frac{\partial j_x}{\partial x} + \frac{\partial j_y}{\partial y} + \frac{\partial j_z}{\partial z} \quad (\text{A.16})$$

である。このほか、ベクトル量にベクトル積的に作用する場合もあり、『回転』または『循環』と呼ばれるベクトル量で

$$\nabla \times \mathbf{a} = \text{rot } \mathbf{a} = \left( \frac{\partial a_z}{\partial y} - \frac{\partial a_y}{\partial z}, \frac{\partial a_x}{\partial z} - \frac{\partial a_z}{\partial x}, \frac{\partial a_y}{\partial x} - \frac{\partial a_x}{\partial y} \right) \quad (\text{A.17})$$

である。また  $\nabla$  と  $\nabla$  のスカラー積も可能で

$$\nabla \cdot \nabla = \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (\text{A.18})$$

で定義され、ラプラシアンという。一方、ベクトル積は  $\nabla \times \nabla = 0$  である。

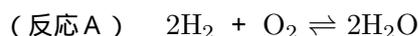
## B

### ( 3 章付録 ) 質量作用の法則

3章の熱力学関数を総括的に応用できるのが化学反応である。少々むずかしくなるので、自習材料として紹介しておく。

#### B.1 気体の化学反応

化学反応に関与する反応物も、反応によってできる生成物もすべて理想気体であるような気体反応を考えよう。例えばよく知られた



である。この場合、系は{水素、酸素、水(水蒸気)}の混合気体であり、各成分のモル数が反応によって変化する。化学反応の場合、各成分のモル数の間には反応式によって決まる拘束条件がある。例えば上の反応Aでは、『水素・酸素・水』のモル数変化量は(反応が右へ進むとき)  $-2 : -1 : 2$  である。 $\{X_i\}$  が分子記号を表すとして、一般の化学反応式を

$$\sum_i \nu_i X_i \rightleftharpoons \sum_j \nu'_j X'_j$$

と書こう。各成分の前に書かれる係数  $\{\nu_i\}$  (化学量論係数) は簡単な整数になることが知られており、これも分子論の強力な根拠になった事実である。ここでは反応が進む方向を「右向きを正」とし、右辺に出てくる係数を正として扱うことにする。このとき、各成分のモル数  $\{n_k\}$  の変化量の間には「右辺では正、左辺では負」という符号の約束まで含めて

$$\delta n_1 : \delta n_2 : \dots = \nu_1 : \nu_2 : \dots \quad (\text{B.1})$$

の拘束条件がある。ここで、反応の進み度を表す新しい変数  $\xi$  を導入する。いわば反応式の右向きを正の方向と見るような、一種の「座標」である。これを用いれば反応式による拘束条件は

$$\delta n_k = \nu_k \delta \xi \quad (\text{B.2})$$

と表すことができる。すなわち、反応にあずかる成分のモル数変化は1つの変数  $\xi$  だけで表され、1つの反応式の自由度は1である。

化学平衡条件 与えられた  $(T, P)$  のもとで反応が進み、組成比が一定の値に達して右方向と左方向が釣り合い、反応が進まなくなった状態を化学平衡という。この場合の平衡条件は、反応による粒子数(モル数)の変化に対して「ギブス自由エネルギーが極小」であるから、(3.85) および拘束条件 (B.2) を用いて

$$\begin{aligned} \delta G &= \sum_k \left( \mu_k^0(T, P) + RT \log x_k \right) \delta n_k \\ &= \left[ \sum_k \nu_k \left( \mu_k^0(T, P) + RT \log x_k \right) \right] \delta \xi = 0 \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

である。 $\delta \xi$  は任意の大きさの仮想的な変化であるから、条件は係数 [...] = 0 となり、反応式1つに対してこのような平衡条件が1つ与えられることになる<sup>1</sup>。平衡条件 (B.3) を書き直せば

$$-\sum_k \nu_k \log x_k = \frac{1}{RT} \sum_k \nu_k \mu_k^0(T, P), \quad \prod_k x_k^{-\nu_k} = K(T, P) \quad (\text{B.4})$$

となる。これを質量作用の法則という。ここで

$$K(T, P) = \exp \left[ \frac{1}{RT} \sum_k \nu_k \mu_k^0(T, P) \right] \quad (\text{B.5})$$

を(濃度)平衡定数<sup>2</sup>といい、反応式によって決まる  $(T, P)$  の関数である。化学では、例えば先の「反応A」の場合、成分  $X_k$  のモル組成比  $x_k$  を  $[X_k]$  のように表現して

$$\frac{[\text{H}_2]^2 [\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = K(T, P) \quad (\text{B.6})$$

と書くことがある。反応物と生成物の構成比は、この式を満たすようになるまで反応が進んで平衡に達することになる。これでわかるように、反応を右向きに促進するには、『反応物をどんどん供給し、生成物をせっせと除去せよ』というあたりまえのことをやればよい。

<sup>1</sup> この係数 [...] を以下のようにおいて、化学親和力と呼ぶことがある：

$$A = \sum_k \nu_k \left( \mu_k^0(T, P) + RT \log x_k \right) = \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P}$$

反応式がいくつも共存する場合には、それを区別する添え字  $r$  を付けると、化学反応による粒子数の変化がある場合のギブス自由エネルギーの微分形は、以下ようになる：

$$dG = -SdT + VdP + \sum_k \mu_k dn_k = -SdT + VdP + \sum_r A_r d\xi_r$$

<sup>2</sup> 気体の場合に (B.4) を分圧  $P_k = x_k P$  で書くときは圧力平衡定数という。 $K'$  と表すと、化学ポテンシャルの圧力部分  $RT \log(P/P_0)$  ( $P_0$  は標準状態圧力) を用いて、 $\log K' = \log K(T, P) - (\sum_k \nu_k) \log P = \log K(T, P_0) - (\sum_k \nu_k) \log P_0$ 、変数は温度  $T$  だけである。逆に、 $\log K(T, P) = \log K'(T) + (\sum_k \nu_k) \log P$  の形であることも分かる。

## B.2 ルシャトリエ-ブラウンの法則

平衡定数  $K(T, P)$  の  $(T, P)$  依存性を調べることにより, 外的条件の変化によって平衡状態 (したがって平衡組成比) がどのように変わるかを知ることができる。この目的には単調増加関数である対数形が便利である:

$$\log K(T, P) = \frac{1}{RT} \sum_k \nu_k \mu_k^0(T, P) \quad (\text{B.7})$$

### (1) 圧力依存性

$$\left( \frac{\partial \log K}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{RT} \sum_k \nu_k \left( \frac{\partial \mu_k^0}{\partial P} \right)_T \quad (\text{B.8})$$

$\mu_k^0$  は 1 モルあたりのギブス自由エネルギーだから, 圧力  $P$  で微分すれば 1 モルの体積  $V (= RT/P)$  になり, 前ページ脚注 2 から分かるように

$$\left( \frac{\partial \log K}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{P} \sum_k \nu_k \quad (\text{B.9})$$

となる。ここで  $\sum_k \nu_k$  は反応が右へ  $\Delta\xi = 1$  だけ進んだときの全モル数の増加量である。例えば反応 A では  $2+1=3$  モルから 2 モルが生成されるので,  $-3+2 = -1 < 0$  となり負, したがって  $K$  は  $P$  の減少関数である。このとき  $P$  を大きくすると  $K$  は小さくなるから, 反応物 / 生成物の組成比を減らす方向へ, すなわち反応が右へ進んで新しい平衡に達することになる。これは全モル数を減らす方向, すなわち混合気体の圧力を減らす方向である。したがって一般に以下のように言うことができる:

圧力を変えると, その効果を減らす方向に反応が進み  
新しい平衡に達する

### (2) 温度依存性

$$\left( \frac{\partial \log K}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{R} \sum_k \nu_k \left( \frac{\partial}{\partial T} \frac{\mu_k^0}{T} \right)_P = -\frac{1}{RT^2} \sum_k \nu_k H_k(T) \quad (\text{B.10})$$

$\mu_k^0$  が 1 モルあたりのギブス自由エネルギーであることから, ギブス-ヘルムホルツの関係 (3.17) を用いて, 各成分のモルあたりのエンタルピー<sup>3</sup>で表した。右辺の

$$-\sum_k \nu_k H_k \quad (= Q_r \text{ とおく。}) \quad (\text{B.11})$$

は, 反応が右へ  $\Delta\xi = 1$  だけ進んだときのエンタルピーの 減少量 であり, 圧力一定 ( $dP = 0$ ) のもとでは (3.26) の  $dH = dQ$  より, 外へ出る熱 を表す。すなわち, 上式のように定義した量  $Q_r$  が反応で発生する反応熱で

<sup>3</sup> 理想気体ではエンタルピーは圧力や分圧には依存しないので, 右肩の 0 は不要。

ある。化学反応を起こす混合気体の場合には、純粋なときの化学ポテンシャル  $\mu_k^0$ 、あるいはエンタルピー  $H_k$  に各分子の結合エネルギーを含めておかなければならない。これにより反応熱を計算することができるが、これは量子化学の課題であり熱力学の範囲では求まらない。

$Q_r > 0$  のときは発熱反応、 $Q_r < 0$  のときは吸熱反応である。 $Q_r > 0$  のときは、平衡定数  $K(T, P)$  は  $T$  の増加関数であり、温度を上げると  $K$  が大きくなり、反応が左へ進んで、すなわち吸熱の方向へ進んで新たな平衡に達する。この場合も一般に

温度を変えると、その効果を減らす方向に反応が進み  
新しい平衡に達する。

このように、一般に熱現象では「ルシャトリエ-ブラウンの法則」

外的条件を変えると、それに逆らう方向に変化が進み  
新しい平衡に達する

が、広く成り立つことが知られている。

(後の付録 G, p.159 の補足) Taylor 展開の指数関数形

$$f(x+a) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{a^n}{n!} \left( \frac{d}{dx} \right)^n f(x) = e^{a(d/dx)} f(x)$$

により、(10.62) の角運動量、 $\partial/\partial\phi = iL_z/\hbar$  は、 $e^{i\alpha L_z/\hbar}$  の形で  $z$  軸周りの角度  $\alpha$  の座標回転を表す。これを参考にして  $2 \times 2$  のユニタリ行列

$$U = e^{-(i\phi/2)\sigma_z} e^{-(i\theta/2)\sigma_y}, \quad (L_z = \hbar\sigma_z/2, L_y = \hbar\sigma_y/2)$$

を定義<sup>4</sup> すれば、量子化軸を  $(\theta, \phi)$  の方向に移したスピン演算子 (G.3) は、

$$\sigma'_z = U\sigma_z U^\dagger$$

で与えられる。演算子  $Q$  の固有値  $q$  の固有ベクトル  $|q\rangle$  は、

$$Q|q\rangle = q|q\rangle \quad \text{のとき} \quad (UQU^\dagger) U|q\rangle = UQ|q\rangle = q U|q\rangle$$

により  $U|q\rangle$  に変換されることを使えば、 $\sigma'_z$  の固有値  $\pm 1$  に対応する固有ベクトルは、元の基底系 で

$$|+\rangle = U|+\rangle = e^{-i\phi/2} \cos \frac{\theta}{2} |+\rangle + e^{i\phi/2} \sin \frac{\theta}{2} |-\rangle$$

$$|-\rangle = U|-\rangle = -e^{-i\phi/2} \sin \frac{\theta}{2} |+\rangle + e^{i\phi/2} \cos \frac{\theta}{2} |-\rangle$$

と表される。このように、状態ベクトルの空間での角度の変化は半分で、スピンの波動関数は  $2\pi$  回転では符号が逆転しており、角度変数に関して 2 価関数 (周期が  $4\pi$ ) という性質をもつ。

<sup>4</sup> 角度パラメータの負符号は、座標変換と演算子の変換の違いである。パウリ行列の以下の性質を使って計算して直接確認すればよい:  $\exp(-i\phi\sigma_\xi) = \cos \phi - i\sigma_\xi \sin \phi$ ,  $\xi = x, y, z$

# C

## (4章付録) Maxwell 分布の導出

5.2 で示されているように、気体のように夥しい数の分子から成る巨視系では、組み合わせ数が最大の「最もありふれた状態」が全状態の圧倒的部分を占める。したがって、これがほとんどの時間に実現されている平衡状態と考えてよい。

### C.1 最もありふれた状態

$N$  個の分子を速度空間（または座標と速度をあわせた 6 次元空間）の各セル、すなわち「箱 1」に  $N_1$  個、「箱 2」に  $N_2$  個、... と配分する組み合わせの数は

$$G = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots} \quad (\text{C.1})$$

である。これを最大にするような配分  $\{N_i\}$  を決めるのであるが、 $G$  の代わりに単調増加関数である  $\log G$ 、すなわち、 $N_i \gg 1$  として、スターリング (Stirling) の公式<sup>1</sup> の主要部  $\log M! \simeq M(\log M - 1)$  を用いた

$$\log G = \log N! - \sum_i \log N_i! = N(\log N - 1) - \sum_i N_i (\log N_i - 1) \quad (\text{C.2})$$

の最大で考えてよい。ただし、次の 2 つの拘束条件のもとでの最大である。セル  $i$  の表す状態における分子のエネルギーを  $\varepsilon_i$  として、

$$\text{全粒子数} \quad N = \sum_i N_i = \text{一定} \quad (\text{C.3})$$

$$\text{全エネルギー} \quad E = \sum_i N_i \varepsilon_i = \text{一定} \quad (\text{C.4})$$

すなわち、極値条件

$$\delta \log G = - \sum_i (\log N_i) \delta N_i = 0 \quad (\text{C.5})$$

---

<sup>1</sup>  $M! \simeq (M/e)^M \sqrt{2\pi M}$  ( $\rightarrow$  p.54)  $M!$  そのものの誤差は  $M=9$  で 1% 以下、さらに  $M! \simeq (M/e)^M \sqrt{2\pi M} (1 + 1/12M)$  では  $M=1$  でも 0.99898... で、誤差は 0.1%。

において，仮想的な変化  $\{\delta N_i\}$  は独立ではなく，以下の2つの条件

$$\delta N = \sum_i \delta N_i = 0, \quad \delta E = \sum_i \varepsilon_i \delta N_i = 0 \quad (\text{C.6})$$

が課せられているため，(C.5) で単純に「すべての  $\delta N_i$  の係数 = 0」と置いて終りというわけにはいかない。このような条件付き極値条件には，ラグランジュの未定係数法が用いられる。一般論は省略するが，後ろの問の具体例で使い方はわかるであろう。

拘束条件に対して未定係数を導入し，それぞれ  $\alpha, -\beta$  として，0である3つの項 (C.5), (C.6) の和

$$\delta \log G + \alpha \delta N - \beta \delta E = \sum_i (-\log N_i + \alpha - \beta \varepsilon_i) \delta N_i = 0$$

を作る。ここで  $\{\delta N_i\}$  が あたかも独立であるようにみなして，各項の係数を0と置くことにより， $\log G$  を最大にする分布の関数の形として

$$\log N_i = \alpha - \beta \varepsilon_i \quad \text{よって} \quad N_i = e^\alpha e^{-\beta \varepsilon_i} \quad (\text{C.7})$$

が得られる。2つの未定係数は，この仮の結果を用いて，以下のように条件 (C.3), (C.4) から決める。

$\varepsilon_i = mv^2/2$  であり， $N_i$  の代わりに単位体積当たりの分布関数 (4.2) を用いると，（注 指数関数  $e^X$  の変数  $X$  が複雑な時は， $\exp(X)$  と書く。）

$$f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = A \exp\left(-\frac{\beta m v^2}{2}\right) dv_x dv_y dv_z \quad (\text{C.8})$$

となる。ここで  $e^\alpha$  に対応する未定定数を  $A$  とした。未定定数  $A$  と  $\beta$  は，全分子数密度に対する規格化条件 (4.3)，

$$A \iiint_{\text{全域}} \exp\left(-\frac{\beta m v^2}{2}\right) dv_x dv_y dv_z = n \quad (= N/V) \quad (\text{C.9})$$

と，運動エネルギーの平均値に対する関係式 (4.20)，

$$\bar{\varepsilon} = \frac{A}{n} \iiint_{\text{全域}} \frac{m v^2}{2} \exp\left(-\frac{\beta m v^2}{2}\right) dv_x dv_y dv_z = \frac{3}{2} kT \quad (\text{C.10})$$

から決めることができる。（注・ $n$  はモル数ではなく分子数の密度）

積分する関数が速度の大きさ  $v$  だけの関数になっているから，体積要素を  $dv_x dv_y dv_z = 4\pi v^2 dv$  にとれば，2つの条件はそれぞれ

$$\begin{aligned} \frac{n}{4\pi A} &= \int_0^\infty v^2 \exp\left(-\frac{\beta m v^2}{2}\right) dv = I_2\left(\frac{\beta m}{2}\right) \\ \frac{3nkT}{4\pi mA} &= \int_0^\infty v^4 \exp\left(-\frac{\beta m v^2}{2}\right) dv = I_4\left(\frac{\beta m}{2}\right) \end{aligned}$$

となり，あとは 49 ページ脚注のガウス積分公式の値を代入すればよい。  
この結果，

$$\beta = \frac{1}{kT}, \quad A = n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \quad (\text{C.11})$$

が得られる。(計算は省略)

問 条件  $ax + by + cz = 1$  のもとでの  $f = x^2 + y^2 + z^2$  の最小値を，ラグランジュの未定係数法を用いて求めよ。

(解)

極値条件は

$$\delta f = 2x\delta x + 2y\delta y + 2z\delta z = 0 \quad (\text{C.12})$$

拘束条件は

$$a\delta x + b\delta y + c\delta z = 0 \quad (\text{C.13})$$

未定係数を  $-\lambda$  として両式の和を作って

$$\begin{aligned} & (2x\delta x + 2y\delta y + 2z\delta z) - \lambda(a\delta x + b\delta y + c\delta z) \\ & = (2x - \lambda a)\delta x + (2y - \lambda b)\delta y + (2z - \lambda c)\delta z = 0 \end{aligned} \quad (\text{C.14})$$

ここで， $\delta x$ ,  $\delta y$ ,  $\delta z$  をあたかも独立とみなして，各係数を 0 とおくことにより，極値を与える  $x$ ,  $y$ ,  $z$  の「候補」の形が求まる：

$$x = \frac{\lambda a}{2}, \quad y = \frac{\lambda b}{2}, \quad z = \frac{\lambda c}{2} \quad (\text{C.15})$$

上の仮の結果は，まだ未定係数  $\lambda$  を含んでいる。未定係数  $\lambda$  は，これを最初の条件式， $ax + by + cz = 1$  に代入することで決まり

$$\frac{\lambda}{2}(a^2 + b^2 + c^2) = 1, \quad \text{よって } \lambda = \frac{2}{a^2 + b^2 + c^2} \quad (\text{C.16})$$

となる。したがって  $f$  を最小にする  $x_0$ ,  $y_0$ ,  $z_0$  は，これを用いて

$$x_0 = \frac{a}{a^2 + b^2 + c^2}, \quad y_0 = \frac{b}{a^2 + b^2 + c^2}, \quad z_0 = \frac{c}{a^2 + b^2 + c^2} \quad (\text{C.17})$$

これを  $f$  に代入すれば最小値は

$$f_{\min} = \frac{1}{a^2 + b^2 + c^2} \quad (\text{C.18})$$

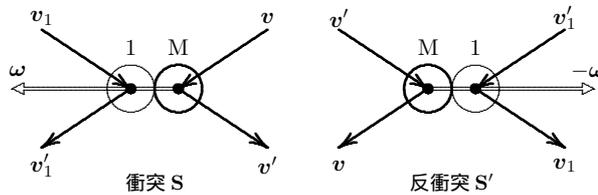
となる。

$z$  を消去して求める初等的な方法でやってみよ。計算はなかなかやっかいである。この例ではラグランジュの未定係数法は， $ax + by + cz = 1$  で表される平面（その法線方向が  $(a, b, c)$  に平行）と接する球の半径（の 2 乗）を求めることに相当する。それが平面と球が共有点をもつぎりぎりの限界である。その考えでもう一度求めてみよ。

### C.2 衝突と反衝突の釣り合いの状態

平衡分布は分子が互いに衝突を繰り返すことで達せられる。この分子間の衝突に注目して別の考え方でマクスウェル分布を導くことも出来る。

速度  $v$  の分子 M と速度  $v_1$  の分子 1 が衝突して速度  $v'$  と  $v'_1$  になる衝突を「衝突 S」、下の図で表されたその逆の衝突、すなわち衝突によって速度  $v$ 、速度  $v_1$  の分子ができる衝突を「反衝突 S'」と呼ぼう。この衝突と反衝突が容器の中のあるあちこちで同じ頻度で起きているならば、化学平衡と同じように釣り合いが成り立ち、速度分布は定常に保たれる。これを詳細釣り合いの状態という。



衝突の機会は衝突に関与する粒子が多いほど、すなわち混雑しているほど増える。衝突 S の頻度は速度  $v$ 、速度  $v_1$  の分子の密度の積に比例し、

$$C[S] f(v)f(v_1)$$

の形になる。比例定数  $C[S]$  は、4章で衝突数  $\nu$  や  $Z$  を求めたのと同様に考えればよい。左に再掲した 47 ページの図で影をつけた柱状部分の高さは、相対速度ベクトル  $v_1 - v$  と、衝突した瞬間の 2 つの分子の中心を結ぶ長さ 1 の方向ベクトル  $\omega$  のスカラー積、 $|(v_1 - v) \cdot \omega|$  で与えられる。(剛体球に限らず) 運動エネルギーと運動量が保存される弾性衝突においては、下図のように反射の法則により、この大きさは

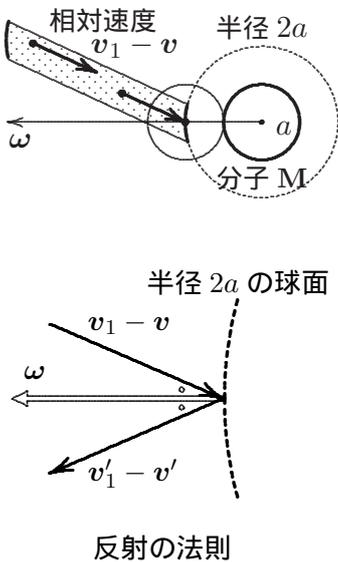
$$|(v_1 - v) \cdot \omega| = |(v'_1 - v') \cdot (-\omega)|$$

を満たしており、 $C[S] = C[S']$  となる。すなわち衝突 S と反衝突 S' で比例定数は共通である。したがって、上の詳細釣り合いの条件は

$$f(v)f(v_1) = f(v')f(v'_1) \tag{C.19}$$

と書ける。一方でエネルギー保存則から  $v^2 + v_1^2 = (v')^2 + (v'_1)^2$  であり、この 2 つの条件をみただけで関数は指数関数  $f(v) \sim e^{-bv^2}$  の形しかない。

ボルツマンの H 定理 衝突と反衝突の間の対称性  $C[S] = C[S']$  を用いれば、 $H(t) = \int f(v, t) \log f(v, t) dv$  で定義される量は不等式  $dH/dt \leq 0$  を満たして必ず減少し、等号が成り立つのは (C.19) の形するときだけであることが示される。つまり、時間がたつと速度分布は確率的に上の指数関数形に落ち着いていく。



## D

### (6章付録) 固体の比熱

アインシュタインは、固体を振動数  $\nu$  が全て等しい  $3N$  個の結合して  
いない独立な振動子の集まりと仮定し、エネルギー量子の考えを適用して  
固体の比熱を論じた。(6.30) より

$$\frac{d\overline{E}_1}{dT} = k \left( \frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2} \quad (\text{D.1})$$

であるから、これを  $3N_A$  倍することにより、モル比熱は次式で表される。

$$C_V = 3R \left( \frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2} \quad (\text{D.2})$$

高温では  $h\nu \ll kT$  より、 $C_V \simeq 3R$  となり、デュロン-プティの法則 (6.10)  
に一致する。一方、低温  $h\nu \gg kT$  では

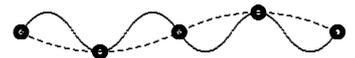
$$C_V \simeq 3R \left( \frac{h\nu}{kT} \right)^2 e^{-h\nu/kT} \rightarrow 0$$

となり、熱力学第三法則 (6.11) が成り立っている。(固体では  $C_P \simeq C_V$   
とする)。これは、実現されるエネルギーの値が連続ではなく飛び飛びで  
あるという、量子効果が低温で著しいことによる。すなわち、68 ページ  
の図で示されているように、エネルギーの最小単位 (エネルギー量子)  $h\nu$   
よりも  $kT$  が小さくなるような低温では、入れ物に入るエネルギー量子の  
数はほとんど 0 で、「入れ物の大きさ」 $kT$  に比例しなくなるためである。

このように、比熱が  $T \rightarrow 0$  で 0 になることは量子力学を適用すること  
で初めて説明されたが、(D.2) は減少が急激過ぎて固体の  $T^3$  則 (6.13) に  
はあわない。これは「振動子の振動数が全て同じ」としたためである。

これに対してデバイは、固体中の基準振動の振動数の分布について (6.20)  
と同様の考えで導かれる以下の形を用いるとともに、電磁波とちがって固  
体中の原子の振動では、基準振動数に上限があるとした。つまり、波長が  
原子間距離より短いような振動は波として意味がないのである：

$$g(\nu)d\nu = \begin{cases} (9N/\nu_D^3) \nu^2 d\nu & (\nu \leq \nu_D) \\ 0 & (\nu > \nu_D) \end{cases} \quad (\text{D.3})$$



短い波は波として意味がない。  
破線の形の波と同じである。

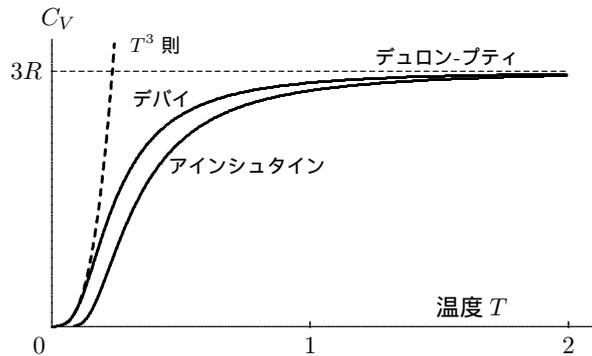
$\nu_D$  は基準振動の個数を有限にするための振動数の上限で、係数は総自由度数が  $3N$  になるように決めてある。モル比熱は、 $N = N_A$  として 1 振動子の比熱 (D.1) に振動数の分布 (D.3) をかけて積分することにより

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{9N_A k}{\nu_D^3} \int_0^{\nu_D} \frac{(h\nu/kT)^2 e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2} \nu^2 d\nu \\ &= 3R \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} 3x^4 \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} dx \end{aligned} \quad (D.4)$$

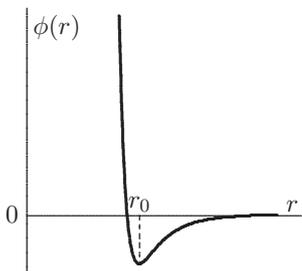
となる。 $\Theta_D = h\nu_D/k$  はデバイ温度と呼ばれる。高温 ( $T \gg \Theta_D$ ) では積分の上限が小さいので展開することにより積分は  $\simeq (\Theta_D/T)^3$  となり、再びデュロン-プティの法則が得られる。低温 ( $T \ll \Theta_D$ ) では、積分の上限を  $\infty$  とすることで定積分の値が求まり、以下の  $T^3$  則が導かれる<sup>1</sup>：

$$C_V \simeq \frac{12\pi^4 R}{5} \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \quad (D.5)$$

実際には、デバイ温度  $\Theta_D$  を固体の種類に応じて比熱の結果が実験値に最もよく合うように決めればよい。なお、上の定積分を求める際には、エネルギーの計算に付録 J のツェータ関数の値  $\zeta(4) = \pi^4/90$  が用いられる。(注：上の式から直接求めるには部分積分を行ってから適用すればよい。)



(温度の単位はアインシュタインでは  $h\nu/k$  , デバイでは  $\Theta_D$ )



原子間力のポテンシャル

このように固体の調和振動子モデルは比熱についてはまことらしい結果を与えるが、熱膨張現象 に関しては全く無力である。温度が上がると単振動の振幅は増えても、プラスマイナスで常に「のびの平均=0」であり、ばねの長さそのものの平均値は温度によらないからである。図のように、縮むときは堅い、つまりこれ以上は縮まないという、ばねの非線形性(ポテンシャルの非対称性)が必要である。また、結合した調和振動子系は独立な基準振動の集まりに分解することができ、個々の基準振動子のエネルギーが保存されるため、エルゴード性が成り立たない典型的な例である。この場合にも上記の非線形性が不可欠であることが知られている。

<sup>1</sup> 電磁波では振動数の上限がないので、全ての温度で  $T^3$  則(したがってエネルギーはシュテファン-ボルツマンの  $T^4$  則)が成り立つと言える。

## E

### (9章付録) ド・ブロイ波の分散関係

分散関係 真空中の光の速さ  $c$  は振動数によらず一定で、角振動数と波数の間には  $\omega = ck$  の関係が成り立っているが、物質中では一般に光の速さは波長に依存し、屈折率が波長によって異なる。これにより物質中に入射した光が屈折する際に、白色光が各色のスペクトル成分に分かれる分散現象が起きる。この場合、波長(波数)に依存する速さを  $c(k)$  とすると角振動数と波数の関係は  $\omega = c(k)k$  となる。そこで光以外の一般の波の場合にも、角振動数  $\omega$  と波数  $k$  の関数関係  $\omega(k)$  のことを分散関係という。

分散関係の導出\* 局在した粒子と空間的に広がった物質波を結びつけるのは、8章92ページでみた波のかたまり、波束である。波数と角振動数がそれぞれ  $\Delta k$ 、 $\Delta\omega$  だけ異なる2つの波が重なると振幅がゆっくりと変化する波束ができ、波束の進む速さである群速度が  $\Delta\omega/\Delta k$  で与えられた。すぐ後の例で示すように、波数がある値の周りに連続に分布した多数の波が重なると局在した波束ができ、群速度はこれを連続化した

$$v_G = \frac{d\omega}{dk} \quad (\text{E.1})$$

で与えられる。分散がない場合、すなわち、 $\omega(k) = ck$  の場合は、右辺は位相速度  $c = \omega/k$  に等しいが、分散がある場合には一般に群速度と位相速度は異なる。この群速度が自由粒子の速さ  $p/m$  に対応するとすれば

$$\frac{d\omega}{dk} = \frac{p}{m} = \frac{\hbar k}{m} \quad \text{よって} \quad \hbar\omega = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \quad (+\text{積分定数}) \quad (\text{E.2})$$

となる。普通の波と同様に波長が非常に長いとき、すなわち  $k \rightarrow 0$  のとき振動しなくなる、すなわち  $\omega \rightarrow 0$  であるとするれば、積分定数 = 0としてよく、分散関係(9.4)が得られる。右辺は  $p = \hbar k$  により運動エネルギーであるから、物質粒子のエネルギーについても光子と同じように

$$E = \hbar\omega (= h\nu) \quad (\text{E.3})$$

の関係をおけばよいことを示している。この式と運動量の式をあわせてアインシュタイン-ド・ブロイの関係という。

波束の例 \*\* 波数が  $k_0$  を中心に小さい幅 (標準偏差)  $\Delta k$  のガウス分布の形で連続に分布した多数の波の重ね合わせ,

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta k} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\frac{(k-k_0)^2}{2(\Delta k)^2}\right] e^{i[kx-\omega(k)t]} dk \quad (\text{E.4})$$

を考えてみよう。  $\omega(k)$  が緩やかに変化する関数で、せまい幅  $\Delta k$  の範囲では直線とみなせるとして

$$\omega(k) \simeq \omega_0 + v_0(k - k_0), \quad \omega_0 = \omega(k_0), \quad v_0 = \left(\frac{d\omega}{dk}\right)_{k=k_0} \quad (\text{E.5})$$

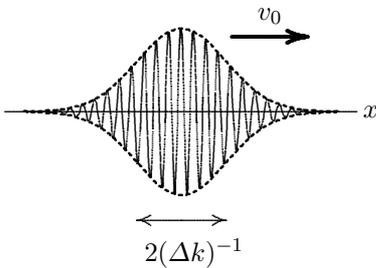
と近似すれば、(E.4) は積分 (フーリエ変換) できて

$$\psi(x, t) \simeq \exp\left[-\frac{(\Delta k)^2}{2}(x - v_0 t)^2\right] e^{i(k_0 x - \omega_0 t)} \quad (\text{E.6})$$

となる。これは、図のような幅 (標準偏差)  $(\Delta k)^{-1}$  のガウス関数の外形をもつ、局在した波束であり、ピーク位置が  $x = v_0 t$ 、すなわち速さ  $v_0$  で進む。これが上記 (E.1) で与えられた群速度である。

この場合、重ね合わせる波の波数の幅  $\Delta k$  を小さくすると波束は広がったものになり、逆の場合は狭い範囲に局在した波束になるが、運動量の幅  $\Delta p = \hbar\Delta k$  と位置の幅  $\Delta x = (\Delta k)^{-1}$  の間には以下の関係が成り立つ<sup>1</sup> :

$$\Delta p \cdot \Delta x = \hbar \quad (\text{E.7})$$



### (9章 p.102 – p.103: 2重スリットによる回折に関する補足)

物質波の考えのように1個の電子が2つに分かれて両スリットを通るわけではないから、半々の確率で「どちらかを通った」と考えてもかまわない。ただし、量子論的な粒子の場合はパチンコ玉とちがって、「どちらを通ることも可能であるときにAを通る」と「Bが閉じているときにAを通る」とは異なることを理解した上でならである。前者の場合のAを通るときの波動関数は、「Bは通行禁止」すなわち  $-\psi_B$  を加えて打ち消すと後者の場合の波動関数  $\psi_A$  になるような関数  $\psi_A + \psi_B$  であり、Bを通るときも全く同じである。量子力学では、確率ではなく波動関数 (確率振幅) が所定の法則 (決定論的なシュレーディンガー方程式) に従って行動し、同じ条件のもとで電子を入射すれば常に同じ解になる。どちらを通るかを特定できない条件の場合には、波動関数そのものが、Aを通ることとBを通ることが対等であるような形のものでなければならず、p.102の(9.38)で述べた、あるときは  $\psi_A$ 、あるときは  $\psi_B$  になるような解はない。一方、電子がどちらを通るかを特定できる条件の場合には異なる解となり、干渉縞は現れない。

<sup>1</sup>  $|\psi|^2$  で標準偏差を計算すれば右辺は  $\hbar/2$  となる。→10章, p.109 (不確定性原理)

## F

### (9章付録) 井戸型ポテンシャル

井戸型ポテンシャル (9.18) に対するシュレーディンガ方程式

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \begin{cases} \kappa^2\psi & |x| > L/2 \text{ のとき} \\ -k^2\psi & |x| \leq L/2 \text{ のとき} \end{cases} \quad (\text{F.1})$$

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}, \quad \kappa = \sqrt{\frac{2m(W-E)}{\hbar^2}} \quad (\text{F.2})$$

の解を実際に求めてみよう。ここでは  $E < W$  に限定している。

この例のように、ポテンシャル  $V(x)$  が左右対称<sup>1</sup>のとき、固有関数は偶関数か奇関数のいずれかである。(→p.157, 補足)

(解き方) (F.1)の右辺の(未知の)係数はともに定数だから、解は指数関数か三角関数である。境界条件  $\psi(\pm\infty) = 0$  をみたく偶関数は

$$\begin{aligned} L/2 < x & : \psi = Be^{-\kappa x}, & \psi' &= -B\kappa e^{-\kappa x} \\ -L/2 \leq x \leq L/2 & : \psi = A \cos kx, & \psi' &= -Ak \sin kx \\ x < -L/2 & : \psi = Be^{\kappa x}, & \psi' &= B\kappa e^{\kappa x} \end{aligned} \quad (\text{F.3})$$

の形しかない。 $x = \pm L/2$  で  $\psi(x)$ ,  $\psi'(x)$  がともに連続<sup>2</sup>という条件から

$$A \cos \frac{kL}{2} = Be^{-\kappa L/2}, \quad Ak \sin \frac{kL}{2} = B\kappa e^{-\kappa L/2} \quad (\text{F.4})$$

この2つの式の各辺を割り算すれば、未知数  $k$  に対する方程式

$$k \tan \frac{kL}{2} = \kappa = \sqrt{\frac{2mW}{\hbar^2} - k^2} \quad (\text{F.5})$$

が得られる。奇関数の解は  $\cos kx$  の代わりに  $\sin kx$  として、以下となる：

$$-k \cot \frac{kL}{2} = \sqrt{\frac{2mW}{\hbar^2} - k^2} \quad (\text{F.6})$$

<sup>1</sup> p.95 の1次元の箱も、箱を  $x = -L/2$  から  $x = L/2$  までとすれば左右対称である。

<sup>2</sup> 2階微分方程式であるシュレーディンガ方程式の解は、ポテンシャルが有限である限り2階微分  $\psi''$  が有限でなければならない。1次元の箱のように、ポテンシャルが無限大になるところでは  $\psi = 0$  であればよく、 $\psi'$  が不連続 ( $\psi''$  が無限大) であってもよい。

ここで

$$\theta = \frac{kL}{2}, \quad a = \sqrt{\frac{mWL^2}{2\hbar^2}} \quad (\text{F.7})$$

とおけば, (F.5), (F.6) は  $\theta$  を未知数として以下のように書ける:

$$\tan \theta = \frac{\sqrt{a^2 - \theta^2}}{\theta} \quad (\geq 0), \quad -\cot \theta = \frac{\sqrt{a^2 - \theta^2}}{\theta} \quad (\geq 0) \quad (\text{F.8})$$

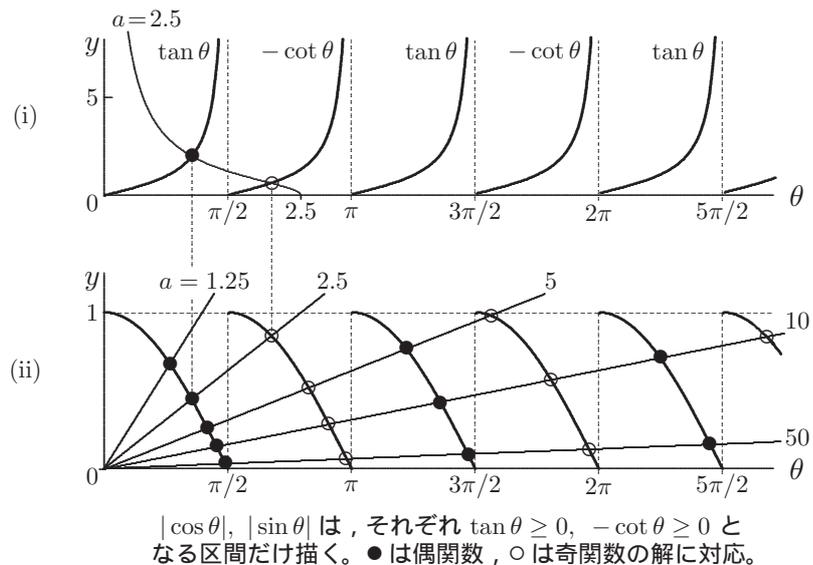
これをグラフで解く。左辺は2式あわせて下の図 (i) のような周期  $\pi/2$  の関数であるが, 右辺は描きにくい関数である ( $a = 2.5$  のみ描いてある)。そこで,  $\cos^2 \theta = 1/(1 + \tan^2 \theta)$ ,  $\sin^2 \theta = 1/(1 + \cot^2 \theta)$  の関係を用いて

$$\text{偶関数の解} \quad \tan \theta \geq 0 \text{ のとき, } |\cos \theta| = \frac{\theta}{a} \quad (\text{F.9})$$

$$\text{奇関数の解} \quad -\cot \theta \geq 0 \text{ のとき, } |\sin \theta| = \frac{\theta}{a} \quad (\text{F.10})$$

と変形し, 図 (ii) のように  $y = |\cos \theta|$ ,  $|\sin \theta|$  と直線  $y = \theta/a$  の交点を求めればよい。こうして,  $a$  の値に応じて特定の  $\theta$  の値が決まり, (F.7) から波数  $k$ , さらに (F.2) からエネルギー固有値  $E$  が得られる。あとは (F.4) の第一式 (第二式でも同じ) から係数の比  $B/A$  を決めれば, 波動関数は滑らかにつながる。係数  $A$  は波動関数の規格化条件から決まる。

図 (ii) には, いくつかの  $a$  の値 (傾き) に対する直線  $y = \theta/a$  が描かれている。 $a$  がいくら小さく (傾きが大きく) ても必ず1つは交点 (解) があり,  $a$  が大きくなるにつれて交点の数が増え, 偶関数の解  $\bullet$  と奇関数の解  $\circ$  が交互に現れる<sup>3</sup>ことがわかる。 $a$  ( $= \sqrt{mWL^2/2\hbar^2}$ ) が十分大きい (傾きが微小な) ときには  $\theta \simeq n\pi/2$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ), したがって  $k$  の値は (9.9) に, エネルギー固有値は (9.11) に近づく。



<sup>3</sup> 1次元の箱の場合も, 前ページ脚注1のように箱を  $x = -L/2$  から  $x = L/2$  とすればそうなっているし, p.98の1次元調和振動子の場合もそうである。

## (補足) 固有関数の偶奇性 (パリティ)

必ずしも左右対称ではないポテンシャル  $V(x)$  の場合のハミルトニアン,

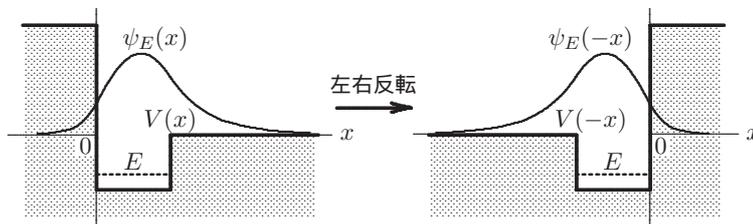
$$H[x] = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \quad (\text{F.11})$$

に対するシュレーディンガー固有値方程式の, 固有値  $E$  をもつ固有関数を  $\psi_E(x)$  とする。このとき, 図のように左右反転したポテンシャル  $V(-x)$  のもとでは,  $\psi_E(-x)$  が同じ固有値  $E$  の固有関数である。すなわち

$$H[-x] = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(-x) \quad (\text{F.12})$$

として

$$H[x]\psi_E(x) = E\psi_E(x) \quad \text{のとき} \quad H[-x]\psi_E(-x) = E\psi_E(-x) \quad (\text{F.13})$$



左右反転, すなわち  $-x$  を新たに変数  $x$  としても事情は変わらない。

左右対称ポテンシャル  $V(-x) = V(x)$  なら  $H[-x] = H[x]$  だから, (F.13) は

$$H[x]\psi_E(x) = E\psi_E(x) \quad \text{のとき} \quad H[x]\psi_E(-x) = E\psi_E(-x) \quad (\text{F.14})$$

となる。これは, この場合は  $\psi_E(-x)$  も元のハミルトニアン  $H[x]$  の固有値  $E$  の固有関数であることを示している。このとき, 一次結合で作られる 2 つの関数

$$\psi_e = \frac{1}{2}(\psi_E(x) + \psi_E(-x)), \quad \psi_o = \frac{1}{2}(\psi_E(x) - \psi_E(-x)) \quad (\text{F.15})$$

も, 同じ  $H[x]$  の固有値  $E$  の固有値方程式を満たす。この対は, 直交条件 (9.29)

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_e^*(x)\psi_o(x)dx &= \frac{1}{4} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_E^*(x)\psi_E(x)dx + \frac{1}{4} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_E^*(-x)\psi_E(x)dx \\ &\quad - \frac{1}{4} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_E^*(-x)\psi_E(-x)dx - \frac{1}{4} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_E^*(x)\psi_E(-x)dx = 0 \end{aligned}$$

が成り立つ<sup>4</sup>ので, たがいに直交していて独立である (= 単なる定数倍ではない) か, あるいは一方が恒等的に 0 であるかのどちらかである。両方とも恒等的に 0 というケースは,  $\psi_E(x), \psi_E(-x)$  とともに恒等的に 0 となるから, あり得ない。

縮退 ( $\rightarrow$ p.107) がなければ固有値  $E$  の固有関数は 1 つしかないから,  $\psi_e, \psi_o$  のどちらか一方は 0, すなわち  $\psi_E(-x) = \pm\psi_E(x)$  (偶/奇) のいずれかである。

縮退がある場合は, もし偶関数でも奇関数でもない固有関数  $\psi_E(x)$  があれば, それから作られる (F.15) の  $\psi_e$  と  $\psi_o$  はいずれも, 恒等的に 0 ではない。そこで,  $\psi_E(x), \psi_E(-x)$  の代わりに新たにこの偶関数・奇関数の対を (それぞれを規格化して) 直交する固有関数の組とすることができる。 ( $\rightarrow$ p.109, 脚注 3)

<sup>4</sup> 後ろの 2 項は, 定積分の積分変数を  $x$  から  $x' = -x$  に変えれば, それぞれ第 1 項, 第 2 項の定積分と同じになりキャンセルする。

# G

## (9章付録) Bell の不等式

歴代の最前線の物理学者を悩ませてきた波動関数と確率、重ね合わせの状態、観測による波動関数の収縮などは、量子力学の手法が確立された現在でも、いまだに万人がうなづけるすっきりとした説明の仕方がないと言っている。ここでは、量子力学的な確率と古典的な確率の違いを明確に示した「Bell の不等式」を、難しい理屈をできるだけ避けて初学者にも理解可能な形で紹介する。

### G.1 スピン状態

9章の最後で、最も簡単な量子構造をもつ例として「0と1という2状態をとる粒子」に言及したが、具体的には10章で述べた基本粒子のスピン角運動量を用いて説明するのが最もわかりやすい。大きさ $1/2$  (角運動量 $S = \hbar/2$ ) のスピン演算子は、パウリ行列

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (\text{G.1})$$

で表すことができた。(10.8, p.117) 以後はこれを用いる。

上の3成分とも固有値は $\pm 1$ であることは容易に確かめられよう。以下では、任意の方向の成分の固有値、すなわち任意の方向でスピンを観測したときの測定値がやはり $\pm 1$ であることを示し、その固有ベクトルを求めよう。 $\sigma_z$ の固有値 $\pm 1$ に対応する固有ベクトルをそれぞれ

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = |+\rangle, \quad \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = |-\rangle \quad (\text{G.2})$$

とする。任意の測定方向 $\mathbf{n} = (\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta)$ に対して

$$\sigma'_z = \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma} = n_x \sigma_x + n_y \sigma_y + n_z \sigma_z = \begin{pmatrix} \cos \theta & e^{-i\phi} \sin \theta \\ e^{i\phi} \sin \theta & -\cos \theta \end{pmatrix} \quad (\text{G.3})$$

の固有値も $\pm 1$ であることは、固有値の和 $\text{Tr } \sigma'_z = 0$ と積 $\text{Det } \sigma'_z = -1$ からわかる。2行2列の行列の固有値問題を解けば、 $\pm 1$ に対応する固有

ベクトルは以下のように求められる（上の行列をかけて確かめてみよ）:

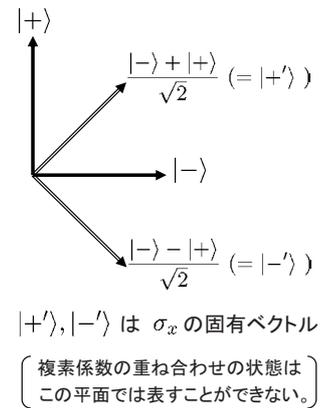
$$|+\prime\rangle = \begin{pmatrix} e^{-i\phi/2} \cos(\theta/2) \\ e^{i\phi/2} \sin(\theta/2) \end{pmatrix} = e^{-i\phi/2} \cos \frac{\theta}{2} |+\rangle + e^{i\phi/2} \sin \frac{\theta}{2} |-\rangle \tag{G.4}$$

$$|-\prime\rangle = \begin{pmatrix} -e^{-i\phi/2} \sin(\theta/2) \\ e^{i\phi/2} \cos(\theta/2) \end{pmatrix} = -e^{-i\phi/2} \sin \frac{\theta}{2} |+\rangle + e^{i\phi/2} \cos \frac{\theta}{2} |-\rangle$$

各々に、絶対値 1 の任意の位相係数がかかってよいが、ここではユニタリ変換で得られる形に合わせた。（→p.146, 補足）

状態ベクトルと測定 上で求めた  $\sigma'_z$  の固有状態は、元の  $|+\rangle, |-\rangle$  から見れば重ね合わせの状態である。つまり、重ね合わせの状態というのは別の物理量の固有状態になっている。一般の系の重ね合わせ状態の場合には、それが固有状態となるような簡単な物理量を思い浮かべるのが難しいだけである。（注：次節の例は全角運動量 0 の固有状態である。脚注参照）

量子力学における状態は（やや抽象的な）ヒルベルト空間のベクトルであり、基底ベクトルの（一般には複素係数の）一次結合で作られる様々な方向のベクトルが可能である。これが重ね合わせの状態である。この状態ベクトルに対してある物理量を測定すれば、状態ベクトルはその物理量のいずれかの固有ベクトル（新たな基底ベクトル）の方向に射影される。



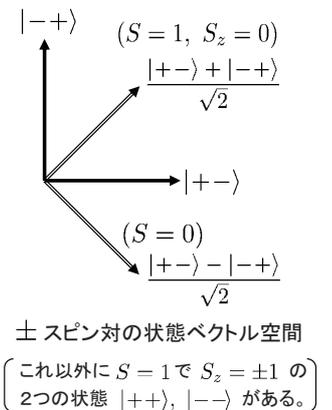
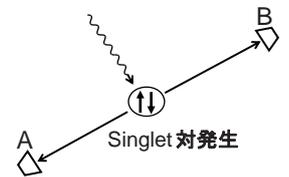
## G.2 EPR パラドックスと Bell の不等式

スピン 1/2 粒子の対が発生し、スピン角運動量の和が 0 であることだけは確かだったとしよう。その後、± スピン対は重ね合わせの波動関数<sup>1</sup>

$$|\psi\rangle = \frac{|+-\rangle - |-+\rangle}{\sqrt{2}} \tag{G.5}$$

で表されたもつれた状態のまま、一方は A に、他方は B に到達したとする。この離れた 2 点の粒子の間には非常に強い非局所的相関がある。— A で粒子のスピンを観測して例えば + であったとき、波動関数は  $|+-\rangle$  に収縮し、B では必ず - であることが自動的に決まる。（9章 p.104）

これは不可解である。状態の変化は何らかの物理的原因で起きる。A の粒子で例えば + であることを観測した瞬間には、離れた B の粒子に何も物理的な影響は及んでいないから（局所性）、この瞬間に B の粒子に変化が起きるはずはない。したがって B の粒子はそれ以前から - でなければならず、+ の可能性ももつ重ね合わせの状態 (G.5) であったことと矛盾する。さもなくば、いかに離れていても連携する非局所的物理量が存在する



<sup>1</sup> 全スピン角運動量  $S = S_1 + S_2$  がベクトル量として 0 である状態は Singlet 状態と呼ばれ、必然的にこの形の重ね合わせの状態になる。(G.4) で与えられるどの方向の成分表示でも  $|\psi\rangle = (|+\prime-\prime\rangle - |-\prime+\prime\rangle)/\sqrt{2}$  と書け、どの方向でも反平行対となっている。一方、 $S = 1$  の状態は  $S_z = 0, \pm 1$  の 3 状態が縮退しており、Triplet 状態と呼ばれる。

(あるいは相互作用が光速を超えて瞬時に伝わった)かのごとく見える。このことを EPR 現象 (あるいは EPR パラドックス) という。<sup>2</sup>

この現象を納得するには、常識的に「スピン対の状態は、測定したときに  $|+-\rangle, |-+\rangle$  のどちらになるか、観測する前から決まっているが、我々にわかっていないだけだ」と考えればよい。波動関数による状態の記述は不完全で、対の状態を決定している隠れた変数があるのではないか? しかしながらこの考えは、簡単な不等式によって明確に否定された。

スピンの相関 後ほど必要になる、方向が  $\theta$  異なる 2 つの方向の成分の相関、 $\langle \sigma_z^A \sigma_z^B \rangle$  を量子力学から求めておこう。ベクトル  $|\psi\rangle$  を、B の方 (  $|\cdot\rangle$  の後ろの  $\pm$  ) だけ (G.4) の逆変換を用いて  $|+\rangle, |-\rangle$  で表して書き直せば以下のように求められ、素朴な予想と合う結果が得られる:

(G.4) の逆変換

$$|+\rangle = e^{i\phi/2} \left( \cos \frac{\theta}{2} |+\rangle - \sin \frac{\theta}{2} |-\rangle \right)$$

$$|-\rangle = e^{-i\phi/2} \left( \sin \frac{\theta}{2} |+\rangle + \cos \frac{\theta}{2} |-\rangle \right)$$

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( e^{-i\phi/2} \sin \frac{\theta}{2} |++\rangle + e^{-i\phi/2} \cos \frac{\theta}{2} |+-\rangle - e^{i\phi/2} \cos \frac{\theta}{2} |-+\rangle + e^{i\phi/2} \sin \frac{\theta}{2} |--\rangle \right)$$

$$\langle \sigma_z^A \sigma_z^B \rangle = \langle \psi | \sigma_z^A \sigma_z^B | \psi \rangle = \sin^2 \frac{\theta}{2} - \cos^2 \frac{\theta}{2} = -\cos \theta \quad (\text{G.6})$$

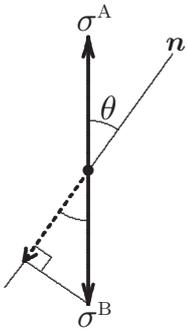
Bell の不等式 A と B のそれぞれにおいて、対粒子のスピンをいくつかの方向  $\{n_i\}$  のいずれかで繰り返し測定してスピン成分の相関  $\langle \sigma_i^A \sigma_j^B \rangle$  を求めるとする。隠れた変数の考えでは、A (および B) で測定したときに得られる各  $n_i$  方向のスピン成分の値  $\sigma_i$  (B では  $-\sigma_i$ ) は粒子対ができたときに決まる。 $\pm 1$  のどちらになるかは、未知の確率的な変数 (複数個も可) に支配されていて、その変数の値が  $u$  のとき  $\sigma_i(u)$ , すなわち  $u$  の値に応じて  $\pm 1$  のどちらかになるとし、値  $u$  の実現確率を  $P(u) (\geq 0)$  としよう。A, B は十分に離れていて一方の測定が他方に影響を与えることはない (局所性)。この場合、A, B におけるスピン成分の相関は

$$\langle \sigma_i^A \sigma_j^B \rangle = - \sum_u \sigma_i(u) \sigma_j(u) P(u), \quad \sum_u P(u) = 1 \quad (\text{G.7})$$

で与えられる。ここで、 $\sigma_i = \pm 1$  ( $i = 1, 2, 3$ ) のどの組み合わせでも、

$$-\sigma_1 \sigma_3 + (\sigma_1 + \sigma_3) \sigma_2 = 1 \quad \text{または} \quad -3$$

<sup>2</sup> Einstein-Podolsky-Rosen の頭文字。原論文の「運動量と座標の同時決定の可能性」など、様々なバージョンがあり、次のように表すこともできよう。— 可換な物理量は共通の固有状態をもち ( $\rightarrow$ p.107), 同時に確定できる。非可換なため固有状態を同時に実現できない 2 つの物理量 (例えば  $\sigma_z$  と  $\sigma_x$ ) を A と B で手分けして (あらかじめ時刻をあわせておいて) 同時に測定 (注) したとする。もし一方における測定 (= ある固有状態に決まる) により他方の状態も瞬時に決まるとすると、A において (B においても) 非可換な 2 つの物理量の固有状態が同時に実現されることになり、矛盾が生じるかに見える。(注: 異なる粒子の  $\sigma_z$  と  $\sigma_x$  は可換で同時測定可能である。) 『雑書庫』 [209]



であり，8通りの組み合わせが確率  $P(u)$  で実現されるわけだから，その期待値であるスピンの相関に関する Bell の不等式が得られる：

$$-3 \leq \langle \sigma_1^A \sigma_3^B \rangle - \langle \sigma_1^A \sigma_2^B \rangle - \langle \sigma_2^A \sigma_3^B \rangle \leq 1 \quad (G.8)$$

不等式の破れ ここで  $n_i, n_j$  の間の角度を  $\theta_{ij}$  とする。量子力学に基づく計算ではスピンの相関は，(G.6) の結果を一般化することにより，

$$\langle \sigma_i^A \sigma_j^B \rangle = -\cos \theta_{ij} \quad (G.9)$$

与えられ，Bell の不等式 (G.8) に現れた相関の式は以下となる：

$$\langle \sigma_1^A \sigma_3^B \rangle - \langle \sigma_1^A \sigma_2^B \rangle - \langle \sigma_2^A \sigma_3^B \rangle = -\cos \theta_{13} + \cos \theta_{12} + \cos \theta_{23}$$

$n_1, n_2, n_3$  がこの順番で同一平面上にあり， $\theta_{12} = \theta_{23} = \theta, \theta_{13} = 2\theta$  である場合には，右辺は

$$-\cos 2\theta + 2\cos \theta = 2\cos \theta(1 - \cos \theta) + 1 \quad (G.10)$$

となる。図のように  $0 < \theta < \pi/2$  の配置では 1 より大きく，Bell の不等式 (G.8) は満たされない。 $\theta = \pi/3$  ( $\cos \theta = 1/2$ ) で最大値  $3/2$  となる。

実験による検証 ある実験は上と少し異なる設定で行われた。A では  $n_1, n_2$  のいずれかの方向，B では  $n_3, n_4$  のいずれかの方向で同時に測定し，A, B における測定値の 4通りの組み合わせで相関を求める。この場合， $\sigma_i = \pm 1$  ( $i = 1, 2, 3, 4$ ) のどの組み合わせであっても

$$(\sigma_1 + \sigma_2)\sigma_3 + (\sigma_2 - \sigma_1)\sigma_4 = \pm 2$$

のいずれかであるから，先ほどと同様にして 4通りの相関に関する新たな不等式が得られる：

注：この不等式では  $\sigma_i^A = -\sigma_i^B$  は不要

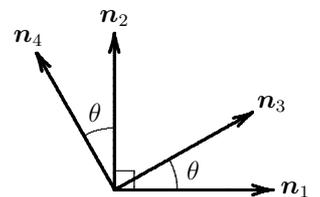
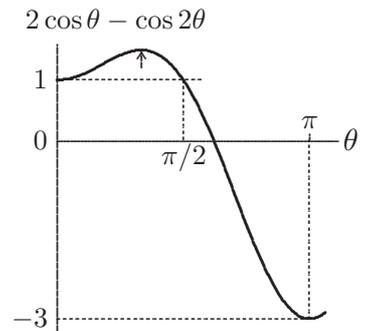
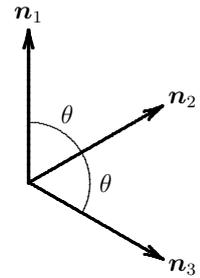
$$-2 \leq \langle \sigma_1^A \sigma_4^B \rangle - \langle \sigma_1^A \sigma_3^B \rangle - \langle \sigma_2^A \sigma_4^B \rangle - \langle \sigma_2^A \sigma_3^B \rangle \leq 2 \quad (G.11)$$

ここで，同一平面上で  $n_1$  と  $n_2, n_3$  と  $n_4$  がそれぞれ直交する方向に測定器を置き， $n_1$  と  $n_3$  を角  $\theta$  だけずらせて測定するとする。Singlet 対の場合，量子力学から計算される相関では，結論 (G.9) を用いて

$$(G.11) \text{ の相関の式} = 2(\cos \theta + \sin \theta) = 2\sqrt{2} \sin\left(\theta + \frac{\pi}{4}\right) \quad (G.12)$$

となる。 $0 < \theta < \pi/2$  で 2 より大きくなり，不等式を破る可能性がある。以上を光の偏光に応用した実験により「測定する前からいずれかに決まっている」とする考え方は量子力学とは相反することが実証された。<sup>3</sup>

<sup>3</sup> スピンと光の偏光との対応については → 「雑書庫」[228]。



**GHZ 状態\*** Bellの不等式は期待値に対するものであるから、同じ測定を何回も繰り返して平均値を求め、それが不等式を満たすかどうかで判定する必要がある。ここでは平均値ではなくて「Yes/No」で決着をつけた理論を紹介する。これほどクリアカットに、しかも簡単な数理で隠れた変数を葬り去った話はない。

以下の話では  $1/2$  のスピンの3つ出てくるので、添え字の煩雑さを避けるため、パウリ演算子  $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$  を  $X, Y, Z$  で、その固有値(観測値)  $\pm 1$  を変数  $x, y, z$  で表すことにする。すなわち、例によって  $Z$  の固有値  $z = \pm 1$  の固有状態を  $|+\rangle, |-\rangle$  で表すとき、

$$X|+\rangle = |-\rangle, X|-\rangle = |+\rangle, Y|+\rangle = i|-\rangle, Y|-\rangle = -i|+\rangle \quad (\text{G.13})$$

また、後で用いる交換関係などは以下の通りである：

$$X^2 = Y^2 = Z^2 = 1 \text{ (単位行列)}, XY = -YX, \dots \text{ (反可換)} \quad (\text{G.14})$$

異なるスピンの間では交換可能： $X_2 Y_1 = Y_1 X_2, \dots$  etc.

今回の話につなぐため、Bellの不等式を導いた考えをもう一度整理しておく。(G.5)で定義された状態(EPR状態) $|\psi\rangle$ は、 $Z$ だけでなく $X, Y$ 、さらに任意の方向の成分についても、「どちらが+で、どちらが-か」は決まらないが、ともかく「 $\pm 1$ の対」になっているという、強い相関をもつ。以下の話に合わせて言えば、この状態 $|\psi\rangle$ は、互いに可換<sup>4</sup>な演算子 $X_1 X_2, Y_1 Y_2, Z_1 Z_2$ の、いずれも固有値 $-1$ の同時固有状態であって

$$X_1 X_2 |\psi\rangle = -|\psi\rangle, Y_1 Y_2 |\psi\rangle = -|\psi\rangle, Z_1 Z_2 |\psi\rangle = -|\psi\rangle \quad (\text{G.15})$$

である。これは(G.13)を用いれば簡単に示される。これにより、いくら離れた2つのスピンの間でも、この「もつれ」が維持されておれば、 $Z_1, Z_2$  (または $X_1, X_2$ か $Y_1, Y_2$ )を観測したとき、「測定結果はランダムであるが、一方で+であれば他方では必ず-」という強い相関が顕れる。(EPR現象)これを素直に説明しようというのが「予め知ることはできないが、隠れた変数によって状態はいずれかに決まっている」とする隠れた変数の考えであった。相関のある確率現象ではごく普通の常識的な状態である。

Bellの話は、単純に「もし観測する前から半々の確率で状態は $|+-\rangle$ か $| - + \rangle$ のいずれかに決まっていたとすれば…」ということではない。これだけであれば、 $X$ の固有状態を $|+\rangle, |-\rangle$ で表すこととして、

$$|+-\rangle = \frac{1}{2}(|+'+\rangle + |+'-\rangle - |-' +'\rangle - |-' -'\rangle)$$

$$|-+\rangle = \frac{1}{2}(|+'+\rangle - |+'-\rangle + |-' +'\rangle - |-' -'\rangle)$$

<sup>4</sup>  $X_1 X_2$ と $Y_1 Y_2$ は、 $X_1 X_2 Y_1 Y_2 = X_1 Y_1 X_2 Y_2 = (-Y_1 X_1)(-Y_2 X_2) = Y_1 X_1 Y_2 X_2 = Y_1 Y_2 X_1 X_2$ で可換。

と書き直すことができるから,  $X_1 X_2$  を観測すれば  $(+1, +1)$  や  $(-1, -1)$  の対, つまり  $x_1 x_2 = +1$  となることもあり得る。したがって, 不等式を持ち出さなくても仮定の正否の判定は可能である。仮定は, 「観測結果はランダムで予測できないが, スピンのどの成分を観測するにしても, その結果が  $\pm 1$  のいずれの値になるかが予め決まっているとすれば ... 」ということである。少なくともこれ等の相関を満たす  $(x_1, x_2; y_1, y_2; z_1, z_2)$  の値には,  $(+1, -1; +1, -1; +1, -1)$ ,  $(-1, +1; +1, -1; +1, -1)$  など, 8通りの組み合わせが可能であるが, 「観測される値の組は観測する前から確定しており, 量子力学が知らない隠れた確率変数が, 観測したときどの組が実現されるかを決めている」とすればよい。この立場から導かれたのが Bell の不等式であった。

今度は  $|\psi\rangle$  の代わりに GHZ 状態と呼ばれる, 3 スピンのもつれた状態

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+++ \rangle - |-- \rangle) \quad (\text{G.16})$$

を考える。この状態  $|\Psi\rangle$  は, 互いに可換な 4 つの演算子

$$Q_0 = X_1 X_2 X_3, \quad Q_1 = X_1 Y_2 Y_3, \quad Q_2 = Y_1 X_2 Y_3, \quad Q_3 = Y_1 Y_2 X_3 \quad (\text{G.17})$$

の, それぞれ固有値が  $-1$  と  $1$  の同時固有状態

$$Q_0 |\Psi\rangle = -|\Psi\rangle, \quad Q_i |\Psi\rangle = |\Psi\rangle \quad (i = 1, 2, 3) \quad (\text{G.18})$$

である。演算子  $\{Q_i\}$  が互いに可換であることは, 公式 (G.13), (G.14) を使えば示される。さらに, 異なるスピンの  $X, Y$  演算子が可換であることと, (G.14) を繰り返し用いれば, これらの演算子の間には

$$\begin{aligned} Q_1 Q_2 Q_3 &= X_1 Y_2 Y_3 Y_1 X_2 Y_3 Y_1 Y_2 X_3 = X_1 Y_1 Y_1 Y_2 X_2 Y_2 Y_3 Y_3 X_3 \\ &= X_1 (-X_2) X_3 = -Q_0 \end{aligned} \quad (\text{G.19})$$

の関係があることが導かれる。最後の負符号は, 異なる演算子の間の反交換関係,  $Y_2 X_2 = -X_2 Y_2$  によってもたらされたものである。

状態  $|\Psi\rangle$  において  $Q_1, Q_2, Q_3$  のいずれかを観測<sup>5</sup>すれば, 測定値は必ず, それぞれ

$$x_1 y_2 y_3 = 1, \quad y_1 x_2 y_3 = 1, \quad y_1 y_2 x_3 = 1 \quad (\text{G.20})$$

となり, やはり 3 つのスピンの間には強い相関が見出される (例えば  $x_1 = +1$  のとき,  $y_2 = +1$  なら  $y_3 = +1$ ,  $y_2 = -1$  なら  $y_3 = -1$ )。ここで前の

<sup>5</sup> 例えば「 $Q_1$  を観測する」と言っても, 実際は異なるスピン 1, 2, 3 でそれぞれ  $X, Y, Y$  を個々に同時に測定することになる。同じスピンの  $X, Y$  を同時には測定できないから,  $Q_1, Q_2, Q_3$  は可換で  $|\Psi\rangle$  の同時固有状態であっても, 同時に測定をすることはできない。(→ 付録) 観測する度に GHZ 状態  $|\Psi\rangle$  を生成, つまりサイコロを振り直す必要がある。

話と同様に「 $Q_1, Q_2, Q_3$  のいずれかを観測したとき,  $x_i = \pm 1, y_i = \pm 1$  のいずれの値になるか, 観測する前から  $(x_1, x_2, x_3; y_1, y_2, y_3)$  の値は確定していたのだ」としてみよう。 $Q_1, Q_2, Q_3$  のどれを観測するかは予め決まっていないから, この値の組  $(x_1, x_2, x_3; y_1, y_2, y_3)$  は, 少なくとも (G.20) の3つの式を同時に満たしていなければならない。可能な組は  $(+1, +1, +1; +1, +1, +1), (+1, -1, -1; +1, -1, -1), \dots$  など8通りあるが, 「隠れた変数」によってその中のどれが選ばれても,  $y_i^2 = 1$  により

$$x_1 y_2 y_3 \times y_1 x_2 y_3 \times y_1 y_2 x_3 = x_1 x_2 x_3 = 1 \quad (\text{G.21})$$

が成り立っている<sup>6</sup>。これは, 状態  $|\Psi\rangle$  で  $Q_0$  の固有値が  $-1$ , したがって  $Q_0$  を観測した場合の測定値が必ず  $x_1 x_2 x_3 = -1$  を満たすことと両立しない。(EPR 状態の場合と違って, いくらがんばってみても, (G.20) の3つの等式と  $x_1 x_2 x_3 = -1$  を同時に満たす  $\pm 1$  の組み合わせは見つからない!) つまり, 「どの組み合わせになるかは確率的であって予知できないが, とまかく観測する前からいずれかの値の組に確定している」という常識的な確率現象を構成する「古典的」状態は, この場合にはそもそも存在し得ないのである。

(付録)  $X$  と  $Y$  の固有値  $\pm 1$  の固有状態を, それぞれ  $|+\rangle, |-\rangle$ , および  $|+\rangle, |-\rangle$  と書くことにする。これ<sup>7</sup> を用いて GHZ 状態ベクトル  $|\Psi\rangle$  を  $Q_1 = X_1 Y_2 Y_3$  向けに書き換えれば, 以下の形になる:

$$|\Psi\rangle = \frac{i}{2} (|+\rangle|+\rangle|+\rangle + |+\rangle|-\rangle|-\rangle + |-\rangle|+\rangle|-\rangle + |-\rangle|-\rangle|+\rangle) \quad (\text{G.22})$$

すなわち  $Q_1$  の固有値  $+1$  の固有ベクトルによる展開(重ね合わせ)になっていて,  $Q_1$  (つまり  $X_1, Y_2, Y_3$ ) を観測すれば, ランダムにこの中のどれかに決定する。しかしそれは  $Q_2, Q_3$  の固有状態ではない。 $Q_2, Q_3$  の場合の展開形は (G.22) のスピンの順序が入れ替わったものとなり, 観測すれば  $Q_1$  とは別の状態に決定する。 $Q_0$  の場合は

$$|\Psi\rangle = -\frac{1}{2} (|-\rangle|-\rangle|-\rangle + |-\rangle|+\rangle|+\rangle + |+\rangle|-\rangle|+\rangle + |+\rangle|+\rangle|-\rangle) \quad (\text{G.23})$$

となり, 各項は  $X_1 X_2 X_3$  の固有値  $-1$  の固有ベクトルになっている。

<sup>6</sup> これは普通の数 (c 数) の計算であって, 演算子 (q 数) の計算 (G.19) で使ったような (反) 交換関係は無縁である。この演算法 (代数) の違いのために, 掛け算結果の符号が食い違ったと言える。

<sup>7</sup> 以下のように逆変換される (必ずしも一意的ではないが結果は同じになる):

$$|+\rangle = \frac{|+\rangle - |-\rangle}{\sqrt{2}} = e^{i\pi/4} \frac{|+\rangle - |-\rangle}{\sqrt{2}}, \quad |-\rangle = \frac{|+\rangle + |-\rangle}{\sqrt{2}} = e^{-i\pi/4} \frac{|+\rangle + |-\rangle}{\sqrt{2}}$$

# H

## (10章付録) 角運動量固有値の導出

偏微分方程式であるシュレーディンガー方程式を解くのではなく、行列計算で固有値を求める例である。

簡単のため、 $\hbar$  を角運動量の単位とし、 $L/\hbar$  を  $I$  と記述する。

$$I_+ = I_x + iI_y, \quad I_- = I_x - iI_y \quad (\text{H.1})$$

で定義される演算子は昇降演算子と呼ばれ、交換関係

$$[I_z, I_+] = I_+, \quad [I_z, I_-] = -I_-, \quad [I_+, I_-] = 2I_z \quad (\text{H.2})$$

を満たす。 $I_{\pm}$  はエルミートではなく、 $I_+^\dagger = I_-$ 、 $I_-^\dagger = I_+$  である。

$I_z$  の固有値を  $m$  とし、対応する固有状態を  $|m\rangle$  で表す。これを直交する基底ベクトルとすると、 $I_z$  は  $m$  を対角要素とする対角行列であり、

$$I_z|m\rangle = m|m\rangle, \quad I_z^2|m\rangle = m^2|m\rangle, \quad \dots, \quad f(I_z)|m\rangle = f(m)|m\rangle \quad (\text{H.3})$$

である。交換関係 (H.2) を展開し、書き直して得られる関係

$$I_z I_+ = I_+ (I_z + 1), \quad I_z I_- = I_- (I_z - 1)$$

により (以下、複号同順)

$$I_z I_{\pm}|m\rangle = I_{\pm} (I_z \pm 1)|m\rangle = (m \pm 1) I_{\pm}|m\rangle \quad (\text{H.4})$$

となる。これは、 $I_{\pm}|m\rangle \neq 0$  であれば  $m \pm 1$  も  $I_z$  の固有値であり、 $I_{\pm}|m\rangle$  が固有ベクトル  $|m \pm 1\rangle$  に対応 (比例) することを示している。すなわち

$$I_+|m\rangle = c|m+1\rangle, \quad I_-|m\rangle = c'|m-1\rangle \quad (\text{H.5})$$

である。これが「昇降」の意味である。右辺の係数はこれから求める。

角運動量の大きさ ( $I^2$  の固有値 = 未定) が与えられると, それに対応して角運動量ベクトルの  $z$  成分である  $I_z$  の固有値には最大値  $l$ , 最小値  $l'$  ( $l \geq l'$ ) があって,  $I_{\pm}$  を作用させてもこれ以上は昇降しない, すなわち

$$I_+|l\rangle = 0, \quad I_-|l'\rangle = 0 \quad (\text{H.6})$$

を満たしているはずである。ここで  $I^2 = I_x^2 + I_y^2 + I_z^2$  として

$$\begin{aligned} I_-I_+ &= (I_x - iI_y)(I_x + iI_y) = I_x^2 + I_y^2 + i(I_xI_y - I_yI_x) \\ &= I_x^2 + I_y^2 - I_z^2 = I^2 - I_z^2 - I_z \end{aligned} \quad (\text{H.7})$$

を, 上記の  $|l\rangle$  に作用させると

$$(I^2 - I_z^2 - I_z)|l\rangle = I_-I_+|l\rangle = 0 \quad (\text{H.8})$$

したがって

$$I^2|l\rangle = (I_z^2 + I_z)|l\rangle = l(l+1)|l\rangle \quad (\text{H.9})$$

となり,  $I^2$  の固有値は  $l(l+1)$  であることがわかる。 $I^2$  は  $I_x, I_y$  と, したがって  $I_{\pm}$  と可換だから,  $j = 1, 2, 3, \dots$  に対して

$$I^2 (I_-)^j |l\rangle = (I_-)^j I^2 |l\rangle = l(l+1) (I_-)^j |l\rangle \quad (\text{H.10})$$

すなわち,

$$(I_-)^j |l\rangle \propto |l-j\rangle, \quad (j = 1, 2, 3, \dots)$$

も  $I^2$  の固有状態であり, 同じ固有値  $l(l+1)$  をもつ。さらに, 今度は

$$\begin{aligned} I_+I_- &= (I_x + iI_y)(I_x - iI_y) = I_x^2 + I_y^2 - i(I_xI_y - I_yI_x) \\ &= I_x^2 + I_y^2 + I_z^2 = I^2 - I_z^2 + I_z \end{aligned} \quad (\text{H.11})$$

を  $|l'\rangle$  に作用させることにより,

$$l(l+1) - l'^2 + l' = (l+l')(l-l'+1) = 0$$

となり,  $l \geq l'$  より最小値は  $l' = -l$  である。 $I_z$  の固有値は昇降演算子によって  $\pm 1$  ずつ変化するから,  $l - (-l) = 2l = \text{整数}$ , したがって  $l = \text{整数}/2$  の形でなければならない。以上より,  $I_z$  の固有値は

$$m = l, l-1, l-2, \dots, -(l-2), -(l-1), -l \quad (l = \text{整数}/2) \quad (\text{H.12})$$

であり, 一つの  $l$  に対してこの  $2l+1$  個の状態が縮退している。<sup>1</sup>

<sup>1</sup>  $m = \pm l$  の固有状態でも  $I_x^2 + I_y^2 = I^2 - I_z^2 = l > 0$  であることに注意 ( $\rightarrow$ p.115)。これは, p.109 の脚注で,  $P = I_x, Q = I_y, [I_x, I_y] = iI_z$  と置いて得られる不等式:  $\Delta I_x \Delta I_y \geq |\langle i[I_x, I_y] \rangle|/2 = |\langle I_z \rangle|/2 = |m|/2$  に対応している (不確定性原理)。

また，上の結果と (H.7) により  $I_- I_+$  は対角行列であり，対角要素は

$$(I_- I_+)_{m,m} = l(l+1) - m^2 - m = (l+m+1)(l-m) \quad (\text{H.13})$$

で与えられる。一方，(H.5) により， $I_+$  は  $(m+1, m)$  の形の要素だけが， $I_-$  は  $(m-1, m)$  の形の要素だけが 0 でない行列であるから，

$$(I_- I_+)_{m,m} = \sum_k (I_-)_{m,k} (I_+)_{k,m} = (I_-)_{m,m+1} (I_+)_{m+1,m}$$

である。ここで， $I_- = I_+^\dagger$  より，

$$(I_-)_{m,m+1} = (I_+)_{m+1,m}^* \quad (\text{複素共役})$$

であるが，普通，固有ベクトル  $|m\rangle$  の位相を調節してこの行列要素を実数にとる。したがって，

$$(I_+)_{m+1,m} = (I_-)_{m,m+1} = \sqrt{(l+m+1)(l-m)} \quad (\text{H.14})$$

が得られ，与えられた  $l$  に対して (H.5) の係数は以下となる：

$$\begin{aligned} I_+ |l, m\rangle &= \sqrt{(l+m+1)(l-m)} |l, m+1\rangle \\ I_- |l, m\rangle &= \sqrt{(l+m)(l-m+1)} |l, m-1\rangle \end{aligned} \quad (\text{H.15})$$

ここでは状態ベクトルを正式に 2 種類の固有値パラメータ  $l, m$  で表した。

問 1  $I^2$  が  $I_x, I_y, I_z$  と可換なこと，および  $I_\pm$  の交換関係 (H.2) を導け。

(補足) ラーモアの歳差運動 (11章, p.122)

(11.5), (11.6) は演算子  $L_\pm = L_x \pm iL_y$  (複号同順) を用いると

$$\frac{d}{dt} L_\pm = \mp i\omega_0 L_\pm \quad (\omega_0 = \gamma B_0) \quad (\text{H.16})$$

と書くことができ，以下の解が得られる：

$$L_+(t) = e^{-i\omega_0 t} L_+, \quad L_-(t) = e^{i\omega_0 t} L_- \quad (\text{H.17})$$

すなわち

$$L_x(t) + iL_y(t) = (L_x + iL_y) e^{-i\omega_0 t} \quad (\text{H.18})$$

$$L_x(t) - iL_y(t) = (L_x - iL_y) e^{i\omega_0 t} \quad (\text{H.19})$$

これより，角運動量演算子  $L_x, L_y$  の時間発展は，演算子の直交変換の形

$$L_x(t) = L_x \cos \omega_0 t + L_y \sin \omega_0 t$$

$$L_y(t) = -L_x \sin \omega_0 t + L_y \cos \omega_0 t$$

で与えられる。これが (11.5), (11.6) の解であり，角運動量 (演算子) の  $xy$  面内成分の時計回りの回転を表している。

問 2 ハミルトニアンが (11.4) 式の  $H = -\gamma B_0 L_z = -\hbar\omega_0 I_z$  で与えられるとき，昇降演算子  $I_+(t), I_-(t)$  にハイゼンベルグ表示 (10.51) を適用し，その行列要素を計算することにより，(H.17) を導け。[ ヒント：(G.3), (G.5) を用いよ。 ]

# I

## ( 11 章付録 ) 高速コマの歳差運動

コマのように大きさをもつ物体 ( 剛体 ) は質点の集まりとして考える。角運動量は、各点の位置を  $r_i$  , 速度を  $\dot{r}_i = v_i$  , 質量を  $m_i$  として

$$L = \sum_i r_i \times m_i v_i$$

で与えられる。角運動量の運動方程式 (10.57) は、一様な重力  $F_i = m_i g$  が働いているとして

$$\frac{d}{dt} L = \sum_i r_i \times m_i g = r \times F, \quad F = mg \quad (\text{I.1})$$

となる。ただし、 $m$  は全質量、 $r$  は重心 G の位置ベクトルで、それぞれ

$$m = \sum_i m_i, \quad r = \frac{1}{m} \sum_i m_i r_i$$

である。このように各点に働く重力のモーメントの和は、重心に働く重力のモーメントとして表される。

回転する物体の角運動量方程式は、各瞬間の回転軸が空間に対してだけでなく物体の中でも動き回るため、一般には扱いが非常に難しいが、固定された軸の周りに回転する場合は単に円運動する質点の集まりとみなせる。回転の角速度を  $\Omega$  , 各点の軸からの距離を  $s_i$  とすると、回転による各点の円運動の速さは  $v_i = s_i \Omega$  だから、角運動量の大きさは

$$L = \sum_i s_i (m_i s_i \Omega) = \left( \sum_i m_i s_i^2 \right) \Omega = C \Omega, \quad C = \sum_i m_i s_i^2$$

で与えられる。 $C$  を、<sup>1</sup> (この固定軸の周りの) 慣性モーメントという。さらに、この固定軸回転の運動エネルギーは以下で与えられる：

$$K = \sum_i \frac{1}{2} m_i v_i^2 = \sum_i \frac{1}{2} m_i (s_i \Omega)^2 = \frac{1}{2} C \Omega^2$$

<sup>1</sup> 力学では記号  $I$  で表すのが慣例であるが、ここではスピンとの混同を避けた。

回転対称な形の普通のコマが高速で自転する場合は、角運動量の方向は中心軸（自転軸）に一致するとみなすことができる。ここで  $\overline{OG} = |\mathbf{r}| = l$ 、中心軸の周りの慣性モーメントを  $C$  とすると、大きさ  $C\Omega$  の角運動量ベクトルは、方向まで含めて

$$\mathbf{L} \simeq C\Omega \frac{\mathbf{r}}{l}$$

と近似される。このとき運動方程式 (I.1) は、 $\mathbf{r}$  を  $\mathbf{L}$  で表すと

$$\frac{d}{dt}\mathbf{L} = \frac{l}{C\Omega} \mathbf{L} \times m\mathbf{g},$$

となる。成分で書けば、 $\mathbf{g} = (0, 0, -g)$  として

$$\frac{d}{dt}L_x = -\frac{mgl}{C\Omega}L_y, \quad \frac{d}{dt}L_y = \frac{mgl}{C\Omega}L_x, \quad \frac{d}{dt}L_z = 0$$

と、(11.5)-(11.7) と同じ形になる。力のモーメントが逆向きだから歳差運動の向きは逆であるが、歳差運動の角速度は同様に以下で与えられる：

$$\omega = \frac{mgl}{C\Omega}$$

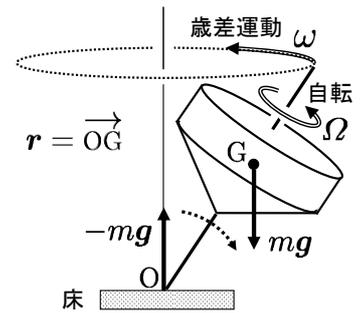
高速コマとみなせる条件は

$$\Omega \gg \omega, \quad \text{すなわち} \quad C\Omega^2 \gg mgl$$

である。この条件が満たされない場合は、歳差運動による角運動量を無視できないため、角運動量の方向とコマの回転軸とは一致せず、運動はもっと複雑になる。自転が比較的速い場合は、歳差運動をしながら軸の傾きの角度がある範囲を振動する（章動）。さらに遅くなると、この振動の振幅が大きくなり、コマは倒れてしまう。

**自由回転** コマ芸で投げられた高速コマのように、宙に浮いて床の抗力がない場合は、重心を原点にとれば力のモーメントは 0 である。したがって角運動量はベクトルとして保存されるから、コマは回転軸の向きを保ったまま放物体運動をする。あるいは無重力状態では宙に静止して姿勢を保ったまま回転を続ける。高速回転とみなせない場合は回転軸と角運動量の方向は一般には一致せず、回転軸の方向が変化し、これも歳差運動と呼ばれる。対称性のない一般の形の物体の自由回転では、角運動量は保存されるが、物体は重心を固定点として複雑な 3 次元回転運動をする。

**問** 歳差運動はもともと地球の運動からきた用語である。地球の自転軸の方向は、太陽や月の引力の効果により約 25,800 年の周期で公転軸の周りを回転しており、太陽年と恒星年には約 20 分の差がある（歳差）。宙に浮いている地球には、どのように力のモーメントが働くのだろうか？[ ヒント：地球は扁平な回転楕円体。 ] この外に自転軸の傾きが周期約 18.9 年で変動する章動がある。さらに自転軸が地軸とわずかに（地表面で数 m）ずれているため、自転軸は地軸の周りに約 305 日（Euler 周期、観測では約 440 日）周期の微小な歳差運動をする。



重力中のコマの歳差運動

重力のモーメントの作用は、この図の瞬間には紙面上で時計回りだから、ベクトルとしての向きは紙面奥向き。角運動量ベクトルの変化はこの方向に生じる。

## J

### (12章付録) ツェータ関数

リーマンのツェータ(ゼータ)関数は,

$$\zeta(s) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^s} \quad (\text{J.1})$$

で定義され,  $s > 1$  で収束する。 $s \leq 1$  ならびに複素数では解析接続して定義される。 $s$  が正の偶数では, 以下のように円周率  $\pi$  と関係づけられる:

$$\zeta(2) = \frac{\pi^2}{6} = 1.64493\dots, \quad \zeta(4) = \frac{\pi^4}{90} = 1.08232\dots, \quad \dots$$

例えば  $\zeta(2)$  は, 偶関数  $f(x) = x^2/4$ ,  $(-\pi \leq x \leq \pi)$  のフーリエ級数展開,

$$\frac{x^2}{4} = \frac{\pi^2}{12} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \cos nx, \quad \cos n\pi = (-1)^n$$

を用いて,  $x = \pi$  とおくことで計算できる。この章ではさらに

$$\zeta(3/2) = 2.61237\dots, \quad \zeta(5/2) = 1.34148\dots, \quad \zeta(3) = 1.20205\dots,$$

などが必要になる。

ボーズ分布では, 展開

$$\frac{1}{e^x - 1} = \frac{e^{-x}}{1 - e^{-x}} = e^{-x} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx} = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-nx}$$

を用いて, 定積分

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} \frac{x^{s-1} dx}{e^x - 1} &= \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^{\infty} x^{s-1} e^{-nx} dx \\ &= \left( \int_0^{\infty} x^{s-1} e^{-x} dx \right) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^s} = \Gamma(s) \zeta(s) \quad (\text{J.2}) \end{aligned}$$

に現れる。 $\Gamma(s)$  は( )で囲んだ定積分を与えるガンマ関数であり,  $\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2$ ,  $\Gamma(5/2) = 3\sqrt{\pi}/4$  を用いると, 12.4 で必要とした積分は

$$\int_0^{\infty} \frac{x^{1/2} dx}{e^x - 1} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \zeta(3/2), \quad \int_0^{\infty} \frac{x^{3/2} dx}{e^x - 1} = \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \zeta(5/2)$$

与えられる。74 ページのプランク分布でシュテファン-ボルツマン定数を求める定積分では、 $\Gamma(4) = 3! = 6$  と  $\zeta(4) = \pi^4/90$  の値が用いられている。ガンマ関数は正の整数  $N$  に対して、 $\Gamma(N) = (N-1)!$  である。

フェルミ分布の場合の積分計算にもツェータ関数が必要になる。展開

$$\frac{1}{e^x + 1} = \frac{e^{-x}}{1 + e^{-x}} = e^{-x} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n e^{-nx} = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} e^{-nx}$$

により、同様にして

$$\int_0^{\infty} \frac{x^{s-1} dx}{e^x + 1} = \Gamma(s) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1}}{n^s} = \left(1 - \frac{1}{2^{s-1}}\right) \Gamma(s) \zeta(s) \quad (\text{J.3})$$

となる。 $(s > 1)$ <sup>1</sup> 最後の表式は以下の変形を用いて得られる：

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1}}{n^s} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^s} - 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n)^s} = \left(1 - \frac{1}{2^{s-1}}\right) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^s}$$

変形されたツェータ（ゼータ）関数  $s > 0, \alpha < 0 (e^\alpha < 1)$  として

$$\phi(s, e^\alpha) = \frac{1}{\Gamma(s)} \int_0^{\infty} \frac{x^{s-1} dx}{e^{x-\alpha} - 1} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{n\alpha}}{n^s} \quad (\leq \zeta(s)) \quad (\text{J.4})$$

を変形されたツェータ関数という。右辺を項別微分することにより

$$\frac{d}{d\alpha} \phi(s, e^\alpha) = \phi(s-1, e^\alpha) \quad (\text{ただし}, s > 1) \quad (\text{J.5})$$

が示される。さらに、極限の値は以下となる：

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0^-} \phi(s, e^\alpha) = \begin{cases} \zeta(s) & (s > 1) \\ \infty & (s \leq 1) \end{cases}, \quad \lim_{\alpha \rightarrow -\infty} e^{-\alpha} \phi(s, e^\alpha) = 1 \quad (\text{J.6})$$

この関数を用いれば、自由ボーズ粒子系の化学ポテンシャルと温度の関係は、(12.19) と (12.21) より、 $\alpha$  を媒介変数として以下のように決まる：

$$\left(\frac{T_C}{T}\right)^{3/2} = \frac{\phi(3/2, e^\alpha)}{\zeta(3/2)}, \quad \frac{\mu}{kT_C} = \frac{T}{T_C} \alpha (< 0) \quad (\text{J.7})$$

さらに、エネルギー (12.24) は、(12.21) で定義される  $T_C$  を用いて

$$\frac{E}{NkT_C} = \frac{3}{2} \left(\frac{T}{T_C}\right)^{5/2} \frac{\phi(5/2, e^\alpha)}{\zeta(3/2)} \quad (\text{J.8})$$

となり、これを  $T$  で微分して  $T > T_C$  における比熱

$$\frac{C_V}{Nk} = \frac{15}{4} \frac{\phi(5/2, e^\alpha)}{\phi(3/2, e^\alpha)} - \frac{9}{4} \frac{\phi(3/2, e^\alpha)}{\phi(1/2, e^\alpha)} \quad (\text{J.9})$$

<sup>1</sup>  $s = 1$  のときにも積分は収束して  $\log 2$ ，したがって、 $\lim_{s \rightarrow 1} (s-1)\zeta(s) = 1$  である。

が得られる。ただし (J.7) から得られる以下の関係を用いた：

$$\frac{d\alpha}{dT} = -\frac{3}{2T_C} \left(\frac{T_C}{T}\right)^{5/2} \frac{\zeta(3/2)}{\phi(1/2, e^\alpha)} \quad (\text{J.10})$$

温度  $T$  一定の条件での  $PV$  曲線は, (12.28) で定義される  $V_C(T)$  を用いると, (12.19), および (12.27) より, やはり  $\alpha$  を媒介変数として

$$\frac{V}{V_C} = \frac{\zeta(3/2)}{\phi(3/2, e^\alpha)}, \quad \frac{P}{NkT/V_C} = \frac{\phi(5/2, e^\alpha)}{\zeta(3/2)} \quad (\text{J.11})$$

で表される。  $V < V_C(T)$  では  $\alpha = 0$ , したがって

$$P = \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} \frac{NkT}{V_C} = \zeta(5/2) \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} kT \quad (\text{J.12})$$

となり, 圧力は温度だけで決まり一定である。逆に, 圧力一定 ( $P > 0$ ) の条件の下では, これを満たす温度より低温の状態は存在しない。

リーマンによる拡張 ツェータ関数の定義 (J.1) は変数  $s$  を複素数  $z$  にまで拡張するとき  $\text{Re } z > 1$  で収束するが, これを解析接続<sup>2</sup>することにより全域で定義できるようになる。その結果,  $\zeta(z)$  は  $z = 1$  以外では正則であることが示され, 様々な関数関係式が導かれる。有名なのは

$$\zeta(1-z) = \frac{2^{1-z}}{\pi^z} \Gamma(z) \zeta(z) \cos \frac{\pi z}{2} \quad (\text{J.13})$$

あるいは同じことであるが, 対称性を整えた

$$\xi(z) = \frac{1}{\pi^{z/2}} \Gamma\left(\frac{z}{2}\right) \zeta(z) \quad \text{として,} \quad \xi(1-z) = \xi(z) \quad (\text{J.14})$$

である。  $\Gamma(z)$  はやはりガンマ関数である。この結果,

$$\zeta(0) = -\frac{1}{2}, \quad \zeta(-2n) = 0, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (\text{J.15})$$

(トリック)

$$\begin{aligned} X &= 1 + 2 + 3 + 4 + \dots \\ &= 1 - 2 + 3 - 4 + \dots \\ &\quad + 4(1 + 2 + 3 + \dots) \end{aligned}$$

より

$$\begin{aligned} -3X &= 1 - 2 + 3 - 4 + \dots \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} (n+1)x^n \Big|_{x=-1} \\ &= \left(\frac{1}{1-x}\right)^2 \Big|_{x=-1} = \frac{1}{4} \end{aligned}$$

よって,  $X = -1/12$  となる。

であることが分かる。(  $\zeta(0)$  に必要な  $\zeta(1)$  には前ページ脚注を用いる。) 「これ以外の零点はすべて直線  $\text{Re } z = 1/2$  上にある」ことをリーマンの (第5) 予想というが, まだ証明されていないようだ。

おもしろいのは, これを  $z = 2$  に適用して得られるオイラーの公式

$$\zeta(-1) = 1 + 2 + 3 + 4 + \dots = -\frac{1}{12} \quad (\text{J.16})$$

である。これは1例であるが, このように発散する級数を解析的に扱うことが可能になるのである。(結果として左のようなトリックも成り立つ。)

<sup>2</sup> 複素関数を, 正則であることがわかっている点の周りでテイラー展開し, 特異点を回避しながらその収束半径内の点から再び展開し, ... と繰り返すことで, 定義域を徐々に貼り合わせて拡張することができる。

抽象的な遊びに思えるかもしれないが、物理学においてこれが適用されることがある。8章(p.87)の弦の固有振動で最小の振動数を $\nu_1$ とするとき、他の固有振動数は $\nu_n = n\nu_1$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$ )となる。このとき量子論によれば最低でも存在する零点振動のエネルギーは

$$E_0 = \frac{h\nu_1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} n \quad (\text{J.17})$$

となり、発散してしまう。ところが現代の素粒子論の「弦理論」においては、これに(J.16)を動員して、「光子の質量が0であるためには、我々の住む空間の次元は25次元(超弦理論では9次元)でなければならない」といった議論が行われる。すでに学生諸君と同じ程度の距離で門外漢になってしまった私には、にわかには飲み込めないのであるが、こんなところにオイラーの公式が顔を出すことは驚きである。

ツェータ関数と素数 ツェータ関数は数学の整数論の分野で意外な関係が現れる。高校生にもわかる素数との関係を示す、おもしろい公式と応用例を紹介しよう。

すべての素数 $2, 3, 5, 7, \dots$ に小さい方から番号をつけ、 $p_1, p_2, p_3, p_4 \dots$ としよう。正の整数 $n$ は、例えば $600 = 2^3 \times 3 \times 5^2$ のように、

$$n = 2^{m_1} \cdot 3^{m_2} \cdot 5^{m_3} \cdot 7^{m_4} \dots = \prod_{i=1}^{\infty} p_i^{m_i} \quad (m_i = 0, 1, 2, 3, \dots) \quad (\text{J.18})$$

と一意的に素因数分解でき、正の整数 $n$ と非負整数の組 $\{m_i\}$ が1対1で対応する。ここで、 $0 < p^{-s} < 1$ として級数公式

$$\sum_{m=0}^{\infty} p^{-sm} = 1 + p^{-s} + (p^{-s})^2 + (p^{-s})^3 + \dots = \frac{1}{1 - p^{-s}} \quad (\text{J.19})$$

を用いれば、ツェータ関数に対する次の公式が得られる：

$$\begin{aligned} \zeta(s) &= \sum_{n=1}^{\infty} n^{-s} = \sum_{m_1=0}^{\infty} \sum_{m_2=0}^{\infty} \sum_{m_3=0}^{\infty} \dots (2^{m_1} \cdot 3^{m_2} \cdot 5^{m_3} \dots)^{-s} \\ &= \sum_{m_1=0}^{\infty} 2^{-sm_1} \sum_{m_2=0}^{\infty} 3^{-sm_2} \sum_{m_3=0}^{\infty} 5^{-sm_3} \dots = \prod_{i=1}^{\infty} \frac{1}{1 - p_i^{-s}} \quad (\text{J.20}) \end{aligned}$$

応用例 「整数を2つ任意に選んだとき、たがいに素である(=公約数をもたない)確率は $6/\pi^2 = 0.607927\dots$ である。」

素数 $p$ の倍数は $p$ ごとに一様に現れるから、 $p^{-1}$ の確率で存在する。したがって、任意に選ばれた2つの整数が、ともに $p$ で割り切れる確率は $p^{-2}$ 、その排反事象として $p$ が公約数でない確率は $1 - p^{-2}$ であり、『公約数2をもたない、かつ公約数3をもたない、かつ公約数5、公約数7、……ももたない』確率は

$$(1 - 2^{-2})(1 - 3^{-2})(1 - 5^{-2})(1 - 7^{-2})\dots\dots$$

となる。これは(J.20)により $\zeta(2) = \pi^2/6$ の逆数になっている。

# 索引

- < 数字・記号・ギリシャ文字 >
- 180 度パルス 124
- 90 度パルス 124
- $\nabla$  (ナブラ記号) 88, 142
- $\nabla^2$  (ラプラシアン) 88, 142
- $\beta$  ( $= 1/kT$ ) 59
- $\delta$  (デルタ, 仮想的な変化量) 39
- $\delta$  関数 (デルタ関数) 108
- $\delta_{ij}$  (クロネッカーのデルタ) 109
- $\eta$  (イータ, 熱効率) 19
- $\gamma$  (ガンマ, 比熱比) 15, 40, 47
- $\gamma$  (磁気回転比) 120
- $\Gamma$  関数 (ガンマ関数) 54
- $\Gamma$  空間 (ガンマ空間) 55
- $\lambda$  転移 (ラムダ転移) 136
- $\mu$  (ミュー, 化学ポテンシャル) 36
- $\pi$  パルス 124
- $\pi/2$  パルス 124
- $\Xi$  (クサイ, クシー, 大分配関数) 63
- $\zeta$  関数 (ツェータ, ゼータ関数) 133, 167
- < 英字項目・慣用変数 >
- Bell の不等式 160, 161
- BE 統計 (ボーズ-アインシュタイン統計) 129
- $C_P$  (定圧比熱) 14
- CT スキャン 120
- $C_V$  (定積比熱) 13
- c 数 106
- EPR 現象 (パラドックス) 160
- $F$  (ヘルムホルツ自由エネルギー) 29
- FD 統計 (フェルミ-ディラック統計) 129
- FID (自由誘導減衰) 125
- $G$  (ギブス自由エネルギー) 29
- $g$  因子 117
- GHZ 状態 163
- $H$  (エンタルピー) 14
- $H$  (ハミルトニアン) 82
- $h$  (プランク定数) 56
- $\hbar$  (ディラック定数, プランク定数, エッチバー) 94
- $h\nu$  (エネルギー量子) 75, 77
- $\hbar\omega$  (エネルギー量子) 94
- Hz (ヘルツ, 振動数の単位) 122
- H 定理 (えっち定理) 150
- $i$  (虚数単位) 84
- J (ジュール) 12
- K (ケルビン) 2
- $k$  (ボルツマン定数) 47
- log (自然対数) 7
- MB 統計 (マクスウェル-ボルツマン統計) 129
- mol (モル) 3
- MRI (磁気共鳴画像装置) 120, 126
- N (ニュートン) 4

- $N_A$  (アボガドロ数) 3  
 NMR (核磁気共鳴) 120  
  
 $P$  (圧力) 4  
 $Pa$  (パスカル) 4  
  
 $Q$  (熱) 10  
 $q$  数 106  
 $q$  ビット 104  
  
 $R$  (気体定数) 4  
 RF パルス 124  
 RF 波 122  
  
 $S$  (エントロピー) 17  
 Singlet 状態 159  
  
 $T$  (テスラ) 121  
 $T$  (絶対温度) 4  
 $T_1$  (縦緩和時間) 126  
 $T_2$  (横緩和時間) 126  
 $T^3$  則 69  
  
 $U$  (内部エネルギー) 10  
  
 $V$  (体積) 4  
  
 $W$  (仕事) 10  
  
 $Z$  (分配関数) 59  
 $z^*$  (複素共役) 85  
  
 < あ >  
 RF 波 122  
 RF パルス 124  
 アインシュタイン仮説 77  
 アインシュタイン-ド・ブロイの関係 153  
 アインシュタイン (比熱) 151  
 圧縮率 8  
 圧力係数 9, 34  
 アボガドロ数 3  
 ありふれた状態 52, 147  
  
 アンサンブル 51  
 EPR 現象 (パラドックス) 160  
 異常磁気モーメント 117  
 位相 88  
 位相因子 107  
 位相速度 89, 153  
 位相平面 81  
 一次相転移 41  
 一般化した座標, 運動量 82  
 一般化した力 82  
 井戸型ポテンシャル 97, 155  
 ウィーンの法則 71  
 うなり 92  
 エアコン 25  
 永久電流 126  
 H 定理 (えっち定理) 150  
 液体ヘリウム 126  
 NMR (核磁気共鳴) 120  
 エネルギー固有値 96  
 エネルギー準位 63, 80  
 エネルギー等分配則 67  
 エネルギー量子 67, 75, 95  
 エネルギー量子仮説 75  
 FID 125  
 MRI (磁気共鳴画像装置) 120, 126  
 エルゴード仮説 58  
 エルゴード問題 52  
 エルミート演算子 108, 109  
 エルミート共役 108, 111  
 エルミート行列 111  
 エルミート多項式 98  
 演算子 105  
 遠心力のポテンシャル 114  
 エンタルピー 14, 29  
 エンタングルメント 104  
 円電流 116  
 エントロピー 17, 21, 30

- エントロピー生成 141  
 エントロピー増大則 23, 57  
 大きいカノニカル分布 63  
 大きな数の性質 52  
 温室効果 71  
 温度 1  
 温度勾配 2  
 音量子 131  
  
 <か>  
 階段関数 136  
 回転系 123  
 回転磁場 124  
 回転の運動エネルギー 47, 66, 165  
 ガウス積分公式 49  
 化学シフト 127  
 化学親和力 144  
 化学反応熱 32  
 化学平衡条件 144  
 化学ポテンシャル 36, 42, 131  
 化学量論係数 143  
 可換 107  
 可逆変化 23  
 角運動量 82, 113  
 角運動量演算子 115  
 角運動量の固有値 115, 162  
 角運動量の保存則 114  
 角運動量量子数 115  
 核磁化 121  
 核磁気共鳴 (NMR) 122  
 核磁子 117  
 角振動数 68, 89  
 確率解釈 101  
 確率振幅 102, 110  
 確率の干渉 102  
 隠れた変数 101, 160  
 重ね合わせ 88  
 重ね合わせの原理 90  
 重ね合わせの状態 103, 159  
 カノニカル分布 59  
 加法性 36  
 カルノーサイクル 19  
 カロリー 12  
 干渉 90  
 慣性モーメント 165  
 完全系 110  
 観測 104, 110  
 ガンマ関数 ( $\Gamma$  関数) 54, 167  
 ガンマ空間 ( $\Gamma$  空間) 55  
 規格化 99, 109  
 規格直交系 109  
 気化熱 40  
 基準振動 (分解) 69, 83  
 期待値 105  
 気体定数 4  
 気体分子運動論 45  
 基底 (basis) 110  
 基底状態 80, 99  
 軌道角運動量 117  
 ギブス自由エネルギー 29  
 ギブス-デュエムの関係 36, 64  
 ギブスの相律 37  
 ギブス-ヘルムホルツの関係 30, 60  
 逆演算 85  
 逆行可能 21, 23  
 球座標 115  
 90度パルス 124  
 q 数 106  
 q ビット 104  
 吸熱反応 146  
 球面波 88  
 共振 123  
 共存曲線 38  
 共役複素数 85  
 行列 106, 111

- 行列力学 112  
極値条件 39  
巨視的 1  
巨視的状态 52  
巨視的量子状態 135  
虚数単位 84  
空間分布 50  
空洞放射 70  
クォーク 117  
クラウジウスの原理 23  
クラウジウスの不等式 22, 24  
クラパイロン-クラウジウスの関係 41  
グランドカノニカル分布 63  
グルオン 117  
クロネッカーのデルタ 109  
群速度 92, 153  
ケット・ベクトル 110  
ケルビン 2  
高温超伝導 126  
交換関係 106  
交換子 106  
光子 77  
光子気体 34, 70  
光子の干渉 103  
格子比熱 138  
剛体 165  
光電効果 76  
勾配磁場 127  
黒体 70  
黒体放射 70  
固体の比熱 69, 151  
固定軸回転 162  
古典的極限 81, 106  
固有関数 96, 107  
固有状態 80, 107  
固有振動 72  
固有スペクトル 79  
固有値 107  
固有値方程式 111  
固有値問題 107  
孤立系 23, 26, 54  
混合エントロピー 27, 42, 64  
コンプトン散乱 77  
  
<さ>  
サイクル 18  
歳差運動 122, 165  
3重点 38  
3相図 38  
g 因子 117  
c 数 106  
CT スキャン 120  
GHZ 状態 163  
磁化ベクトル 121  
磁気回転比 121  
磁気緩和 125  
磁気共鳴画像装置 120  
磁気双極子能率 120  
磁気モーメント 116, 120  
磁気量子数 115  
仕事 10  
仕事関数 76  
2乗平均根速度 49  
実現確率 44, 51  
質量作用の法則 143, 144  
射影 159  
自由エネルギー 29  
自由回転(コマの) 166  
収縮(波動関数の) 104, 110  
自由膨張 27  
自由誘導減衰(FID) 125  
ジュール 12  
ジュール-トムソン係数 35  
ジュール-トムソン効果 36  
ジュールの実験 12  
ジュールの法則 34, 41

- 縮退 107, 137  
 縮退温度 137  
 シュテファン-ボルツマン定数 71, 168  
 シュテファン-ボルツマンの法則 71  
 主量子数 115  
 シュレーディンガー表示 112  
 シュレーディンガー方程式 96, 112  
 循環過程 18  
 準静的サイクル 18  
 準静的変化 12  
 昇降演算子 162  
 詳細釣り合いの条件 150  
 状態ベクトル 159  
 状態方程式 6  
 状態密度 59, 132  
 状態量 10, 11  
 衝突 150  
 衝突間時間 47  
 衝突数 45  
 情報エントロピー 57, 65  
 情報量 65  
 Singlet 状態 159  
 水素原子 79, 100  
 スカラー積 90  
 スターリングの公式 52, 54  
 スピン 117  
 スピンエコー 125  
 スピン角運動量 117, 120  
 スピン-格子緩和 126  
 スピン-スピン緩和 126  
 正規分布 53  
 正弦波 88  
 静磁場 122  
 正準運動量 83  
 正準座標 83  
 ゼータ関数 133, 167  
 ゼーマン・エネルギー 121  
 ゼーマン効果 121  
 セ氏温度 2  
 絶対温度 2  
 絶対零度 2  
 全角運動量 115  
 線形 90  
 線形演算子 105  
 全状態数 55  
 潜熱 40  
 全微分 11  
 相 37  
 相補性 100  
 速度空間 44  
 速度分布 44  
 速度分布関数 44  
 組織情報 127  
 ソレノイド 126  
  
 <た>  
 第3種相転移 136  
 大分配関数 63  
 太陽エネルギー 16  
 太陽定数 71  
 多原子分子 67  
 多成分系 37  
 多世界解釈 104  
 縦緩和 126  
 縦波 89  
 断熱圧縮率 9, 15  
 断熱曲線 16  
 断熱系 26  
 断熱自由膨張 13, 26  
 断熱変化 11  
 遅延選択実験 103  
 力のモーメント 114  
 地球磁場 126  
 中心極限定理 53  
 中心力 114

- 超音波エコー 125  
 超伝導電流 126  
 超流動 136  
 調和振動子 68, 81, 98  
 直交性 109  
 ツェータ関数 133, 167  
 強い縮退 137  
 $T^3$  則 69  
 $T_2$  (横緩和時間) 126  
 $T_1$  (縦緩和時間) 126  
 $T$  に比例する電子比熱 139  
 定圧比熱 14  
 定常波 (定在波) 87, 91  
 定積比熱 13  
 定積変化 11  
 定比例の法則 2  
 ディラック定数 94  
 デバイ温度 152  
 デバイの比熱 152  
 デュロン-プチの法則 69  
 デルタ関数 108  
 電子雲 78, 100  
 電子比熱 138  
 等温圧縮率 9  
 等温曲線 16  
 等温変化 13  
 等確率の原理 54, 56  
 統計集団 51  
 統計平均 51  
 等分配則 67  
 ド・ブロイ波 78, 94  
 トムソンの原理 24  
 ドルトンの法則 41  
 トンネル効果 97
- < な >
- 内積 108  
 内部エネルギー 10, 28  
 ナブラ演算子 88, 142
- 波 86  
 2原子分子 47, 66  
 二項分布 53  
 2準位系 55, 60  
 2乗平均根速度 49  
 2成分系 38  
 2相共存条件 39  
 $\pi/2$ -パルス 124  
 熱 2, 4, 10  
 熱運動 3  
 熱エネルギー 3  
 熱拡散率 142  
 熱機関 18  
 熱効率 19, 25  
 熱素 2  
 熱的ド・ブロイ波長 133  
 熱伝導 2, 26, 140  
 熱伝導度 140  
 熱伝導方程式 142  
 熱の仕事当量 12  
 熱平衡状態 5  
 熱放射 16, 69  
 熱膨張現象 152  
 熱膨張率 8  
 熱容量 13  
 熱浴 61  
 熱力学関数 28  
 熱力学第一法則 10  
 熱力学第三法則 69, 135  
 熱力学第二法則 24  
 熱力学的自由度 28  
 熱力学的絶対温度 20  
 熱流 140  
 燃費 19
- < は >
- 媒介変数 31  
 排除体積効果 6  
 ハイゼンベルグ表示 112

- ハイゼンベルグ方程式 113  
 排他原理 118  
 $\pi$  パルス 124  
 パウリ行列 117, 158  
 パウリの排他原理(排他律) 119, 129  
 波数 89  
 パスカル 4  
 波束 92, 153  
 発熱反応 143  
 波動関数 95  
 波動関数の収縮 104, 110  
 波動方程式 86  
 ハドロソ 117  
 ハミルトニアン 82, 107, 112  
 ハミルトソ方程式 83, 113  
 波面 89  
 パリテイ 157  
 反衝突 150  
 反応熱 32, 145  
 反応の進み度 143  
 ヒートポンプ 25  
 非可換 107  
 非可逆現象 17  
 非可逆性 22  
 非可逆変化 23, 26  
 非局所的相関 159  
 微視的 1  
 微視的状态 51  
 非接触型温度計 69, 74  
 比熱 13, 31, 47  
 比熱比 15, 40, 47, 67  
 微分形 7  
 非平衡状态 27  
 180度パルス 124  
 標準状态 3  
 標準偏差 49  
 ヒルベルト空間 110, 159  
 ファン・デル・ワールスの状态方程式 6  
 ファン・デル・ワールスカ 4  
 フーリエ級数 92  
 フーリエ級数展開 110  
 フーリエ変換 93  
 フェルミエネルギー 137  
 フェルミ準位 136  
 フェルミ-ディラック統計 129  
 フェルミ分布 131  
 フェルミ粒子 119, 128  
 フォトン 77, 131  
 フォソソ 131  
 不確定性原理 99, 101, 109  
 不確定度 109  
 複素共役 85  
 複素指数関数 85  
 物質波 78  
 物質量 3  
 沸点 40  
 ブラウソ運動 43  
 ブラ・ベクトル 111  
 プランク定数 56  
 プランク分布 74  
 分圧 42  
 分散 153  
 分散関係 95, 153  
 分子運動 3  
 分子説 2  
 分配関数 59, 81  
 平均自由行路 47  
 平衡定数 144  
 並進の運動エネルギー 47  
 平面波 88  
 ベクトル積 90  
 ヘリウム原子 131  
 Bellの不等式 160, 161  
 ヘルムホルツ自由エネルギー 29

- 変化の方向 38  
 変形されたツェータ (ゼータ) 関数 134, 168  
 偏光の自由度 72, 90  
 変数分離解法 96  
 偏微分 8  
 ポアソンの再帰時間 58  
 ボイル-シャルルの法則 4, 41  
 方位量子数 115  
 放射圧 70  
 放射熱 16  
 放射発散度と放射輝度 71  
 飽和蒸気圧 40  
 ボーア磁子 116  
 ボーア-ゾンマーフェルトの条件 81, 96  
 ボーア半径 80  
 ボーア模型 79  
 ボーズ-アインシュタイン凝縮 134  
 ボーズ-アインシュタイン統計 129  
 ボーズ分布 131  
 ボーズ粒子 118, 128  
 母関数 53  
 保存量 113  
 ポテンシャル 21  
 ボルツマン定数 47, 55, 128  
 ボルツマンの原理 55
- <ま>  
 マクスウェル関係式 33  
 マクスウェル分布 48  
 マクスウェル-ボルツマン統計 129  
 マクスウェル-ボルツマン分布 50, 59  
 ミクロカノニカル分布 54  
 面積速度 113  
 もつれた状態 104, 159  
 モル 3
- <や>  
 有効ポテンシャル 114  
 誘導電流 123  
 輸送 16  
 横緩和 126  
 横磁場 123  
 横波 89
- <ら>  
 ラーモア角振動数 123  
 ラーモアの歳差運動 123, 164  
 ラグランジュの未定係数法 148  
 ラザフォード散乱 78  
 ラプラシアン 88, 142  
 ラプラス方程式 142  
 $\lambda$  転移 136  
 離散固有値 109  
 理想気体 4, 41, 55, 60  
 理想気体絶対温度 5  
 粒子だめ 62  
 リュードベリ定数 80  
 量子化軸 116  
 量子コンピュータ 104  
 量子ビット 104  
 量子揺らぎ 109  
 量子力学的効果 68  
 量子理想気体 132  
 ルシャトリエ-ブラウンの法則 146  
 ルジャンドル変換 29, 30  
 励起状態 80  
 零点エネルギー 99  
 零点振動 75, 99  
 レイリー-ジーンズの式 73  
 連続固有値 97, 109  
 連続の式 141
- <わ>  
 惑星模型 (原子の) 78

## Gibbs 補正因子の古典的導出 Sasa et al. (SHNY: arXiv 2205:05863) + Tasaki

古典的同種粒子  $N$  個の有限系のカノニカル分布を考える。ハミルトニアンを  $H$  として  $e^{-\beta H}$  の  $6N$  次元位相空間積分で定義される、補正因子で割る前の生の分配関数を  $Z(T, V, N)$  とする。自由エネルギー  $F(T, V, N)$  との間に、2 つの変数、温度 ( $\beta = 1/kT$ ) と体積  $V$  について微分関係<sup>1</sup>

$$\left(\frac{\partial \beta F}{\partial \beta}\right)_V = E = -\left(\frac{\partial \log Z}{\partial \beta}\right)_V, \quad \left(\frac{\partial \beta F}{\partial V}\right)_T = -\beta P = -\left(\frac{\partial \log Z}{\partial V}\right)_T \quad (1)$$

が成り立つから

$$\frac{F(T, V, N)}{kT} = -\log Z(T, V, N) + \phi(N) = -\log \frac{Z(T, V, N)}{\Phi(N)} \quad (2)$$

と書ける。積分定数  $\phi(N) = \log \Phi(N)$  は、これから決めるべき  $N$  だけの未知の関数である。ここで、 $H$  中のポテンシャルエネルギー  $U$  にパラメータ  $\alpha$  が含まれていて、対応する一般的な力が  $X = \partial U / \partial \alpha$  で与えられ、やはり準静的等温条件における仕事（力）の原理が成立つとする：

$$\boxed{\left(\frac{\partial F}{\partial \alpha}\right)_{T, V} = \langle X \rangle_{T, V - \text{定}}}$$

$$\left( = -\frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \log Z}{\partial \alpha}\right)_{T, V} \right) \quad (3)$$

このとき、ハミルトニアンがパラメータ  $\alpha$  の連続的な変化で移行できる限り、 $\Phi(N)$  は  $\alpha$  にはよらず共通である。目的はその形を知ることだから架空の操作でもよく、恣意的にポテンシャルを持ち込んだり眠らせたりしてよい。先ずは、短距離力であれ長距離力であれ、hard-core<sup>2</sup>であれ多体力であれ、相互作用は係数パラメータを操作して消し去り、理想気体で考えればよいわけである。そうしておいた上で、パラメータの連続な極限移行により系を任意の粒子数比に仕分けすることができる、以下のような「分割ポテンシャル」を導入する。いわば SHNY と Tasaki の統合版である：

系の体積を  $V_1, V_2$  の 2 つに分けて『 $V_1$  に居る粒子の数』（ $V_2$  でも同じ）を表す関数を定義し、

$$n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i=1}^N \theta(\mathbf{r}_i), \quad \theta(\mathbf{r}) = \begin{cases} 1 & \text{for } \mathbf{r} \text{ in } V_1 \\ 0 & \text{for } \mathbf{r} \text{ in } V_2 \end{cases} \quad (4)$$

$$U_B(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; N_1) = B [n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) - N_1]^2 \quad (0 \leq N_1 \leq N) \quad (5)$$

とすれば<sup>3</sup>、 $U_B$  は粒子の座標のあからさまな関数だから、ポテンシャルであることは確かであり、 $\Phi(N)$  はパラメータ  $B$  にはよらない。（生の）分配関数は  $B$  が有限である限り同種粒子系では

$$Z_B(T, V, N) = \sum_{n=0}^N \exp[-\beta B (n - N_1)^2] \frac{N!}{n!(N-n)!} Z_0(T, V_1, n) Z_0(T, V_2, N-n) \quad (6)$$

と明示的に書ける。 $Z_0(T, V, N) = [(2\pi mkT)^{3/2} V]^N$  は古典理想気体の（生の）分配関数である。

ここで  $B \rightarrow \infty$  とした極限と、最初から  $N_1 : N_2 (= N - N_1)$  に壁で仕切られていた系は熱力学的に同等で、(2) で与えられる自由エネルギーが等しいことを要請<sup>4</sup>すれば、任意の  $N, N_1$  に対して

$$\frac{1}{\Phi(N) N_1! (N - N_1)!} = \frac{1}{\Phi(N_1)} \times \frac{1}{\Phi(N - N_1)}, \quad \text{すなわち} \quad \frac{\Phi(N)}{N!} = \frac{\Phi(N_1)}{N_1!} \frac{\Phi(N - N_1)}{(N - N_1)!} \quad (7)$$

でなければならない。ここで  $N_1 = 1$  とすれば

$$\Phi(N) = \Phi(1) N \Phi(N-1) = \Phi(1)^2 N(N-1) \Phi(N-2) = \dots = \Phi(1)^N N! = h^{3N} N! \quad (8)$$

となる。（ただし、1 粒子位相空間の体積に対するボーアの量子条件  $\Phi(1) = h^3$  を用いた。）

<sup>1</sup> 前者は熱力学のギブズ-ヘルムホルツの関係。後者は、容器の壁を各粒子に対する階段関数的なポテンシャルで表しておいてから極限操作をとることで示される。→ 講義ノート『統計物理学』演習問題 19 = 次ページに再録。この間で用いられている変数  $L$  が、すぐ後に出てくるパラメータ  $\alpha$  の例であり、(3) の後半の ( ) の中は同様に示される。

<sup>2</sup> Hard-core 系は、与えられた半径の排除体積ポテンシャルの高さを 0 から無限大まで連続移行したと考えれば、 $\Phi(N)$  は大きさをもたない粒子系と共通である。

<sup>3</sup> 詳細版では絶対値関数を用いたが、SHNY にこだわらなければこの形でもよい。 $\partial U / \partial B$  がどういう力であるかピンとこないが、 $N_1 : N_2 \neq V_1 : V_2$  のとき  $B$  の増大に伴い密度差（圧力差）を生じるため、自由エネルギー（= 等温下で仕事をする能力）が増えることは確かである。なお、同じ方法は混合自由エネルギーの導出にも適用できる（→ 詳細版 p.5）。

<sup>4</sup> 最初から  $B = \infty$  の系を連続操作で  $B = 0$  にすることはできないから、 $\Phi(N)$  は共通ではないことを利用する。

ミクロカノニカル分布の場合：  $N$  粒子系のカノニカル分布について

$$e^{-\beta F} = \frac{1}{N!} \iint e^{-\beta H(\hat{x}, \hat{p})} \frac{d\hat{x} d\hat{p}}{h^{3N}} \left( = \int e^{S(E)/k - \beta E} dE \right) \quad (9)$$

のように古典的な位相空間の「体積」とギブズの generic phase での「状態数」が対応づけられたわけだから、ミクロカノニカル分布の微視状態数（状態密度）も当然

$$W(E)dE = e^{S(E)/k} dE = \frac{1}{N!} \iint_{E \leq H(\hat{x}, \hat{p}) < E+dE} \frac{d\hat{x} d\hat{p}}{h^{3N}} \quad (10)$$

となるだろう。 $S(E)$  と  $T^{-1}F(T)$  の間のルジャンドル変換を使ってちゃんと証明したいところであるが、ここは『同種粒子  $N$  個を  $\mathcal{V}$  個の等エネルギー状態に仕分ける場合の数』で考えてみる。

最初から粒子を区別しないボーズ-アインシュタイン統計則、フェルミ-ディラック統計則では

$$W_{BE} = \frac{(\mathcal{V} + N - 1)!}{N!(\mathcal{V} - 1)!}, \quad W_{FD} = \frac{\mathcal{V}!}{N!(\mathcal{V} - N)!} \quad (11)$$

であるが、 $\mathcal{V} \gg N$  ( $N$  は有限で構わない) の「量子論的に希薄」の極限において両者は一致し

$$W_{MB} = \frac{\mathcal{V}^N}{N!} \quad (12)$$

となる。<sup>5</sup>これが古典的な generic phase に対応するマクスウェル-ボルツマン統計則『先ず、粒子が区別できるとして場合の数を数えた上で、仕上げに  $N!$  で割りなさい』である。

量子論は「状態を表す位相空間は離散的である（状態数概念の成立）」、「同種粒子は区別しない（不可弁別性）」という 2重の意味で同時に、古典統計力学を完結させている。

#### (付) 脚注1の補足 —— 講義ノート『統計物理学』演習問題より抜粋

**\*\*19** カノニカル分布の分配関数  $Z_N(T, V)$  は  $(\partial \log Z_N / \partial V)_T = P/kT$  を満たすことを（この結果として得られるヘルムホルツ自由エネルギーの定義、 $F = -kT \log Z_N$ ,  $P = -(\partial F / \partial V)_T$  を用いることなく）直接示せ。

[ヒント：ピリアル係数を計算したときと同じように、壁の位置を  $x = L$  として各分子が壁から受ける力の位置エネルギー  $\xi(x_i - L)$  を用いて圧力を表現せよ。なお、 $\partial \xi(x_i - L) / \partial x_i = -\partial \xi(x_i - L) / \partial L$  である。最後に分配関数を計算する際には、 $\xi(x - L) = 0$  ( $x < L$ ),  $\xi(x - L) = +\infty$  ( $x \geq L$ ) とすればよい。]

解答例：  $x = L$  にある  $x$  軸に垂直な面積  $A$  の壁（ピストン）に及ぼす圧力を考える。各分子  $i$  がこの壁から受ける力（圧力はその反作用）のポテンシャルを  $\xi(x_i - L)$  とし、 $U(x_1, x_2, \dots, x_N) = \sum_i \xi(x_i - L)$ 、また、 $U$  を除いたハミルトニアンを  $H$  とすれば

$$\begin{aligned} PA &= \left\langle \sum_i \frac{\partial \xi(x_i - L)}{\partial x_i} \right\rangle_T = - \left\langle \sum_i \frac{\partial \xi(x_i - L)}{\partial L} \right\rangle_T = - \left\langle \frac{\partial U}{\partial L} \right\rangle_T \\ &= - \frac{1}{Z} \iint d\hat{x} d\hat{p} \frac{\partial U}{\partial L} e^{-\beta H - \beta U} = \frac{1}{\beta Z} \iint d\hat{x} d\hat{p} \frac{\partial}{\partial L} e^{-\beta H - \beta U} \\ &= \frac{1}{\beta Z} \frac{\partial}{\partial L} \iint d\hat{x} d\hat{p} e^{-\beta H - \beta U} = \frac{1}{\beta Z} \frac{\partial Z}{\partial L} = kT \frac{\partial}{\partial L} \log Z \quad P = \frac{\partial}{\partial V} kT \log Z \end{aligned}$$

ただし、 $A dL = dV$  とした。ポテンシャル  $\xi$  は、ヒントにあるようにすることによって、実際には座標についての積分を容器内に限定することで表現される。

<sup>5</sup> 必ずしも整数ではない、つまり何らかの意味での場合の数ではないことに注意。

## 新国際単位系 (SI) (2018/11 改訂, 2019/5/20 実施) に伴う講義ノートの訂正

新しい国際単位系の取り決めにより, K (ケルビン, 絶対温度) と mol (モル, 物質質量) の定義が変わるので, 講義ノート『熱・統計力学 量子力学』 p.2~p.3 の説明を修正しておこう。

温度 K (ケルビン) これまでは, 純粋な水の 3 重点 (気体・液体・固体の 3 相の共存状態) の温度を, 正確に 273.16 K とすることで設定されてきた。今回, 水という特化された物質に頼ることなく, 新たにボルツマン定数  $k$  を正確に

$$k = 1.380649 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

と取り決めること<sup>1</sup>で, より普遍的な量であるエネルギーに依拠して設定されることとなる。(注: 結果として, 原理的には水の 3 重点の温度は正確に 273.16 K ではなくなる。)

実際の温度は,  $kT$  が現れる量, 例えば Ar ガスなどの希薄の極限 (理想気体) での音速の公式

$$V^2 = \gamma P / \rho = \gamma kT / m \quad (\gamma = 5/3, m \text{ は Ar 原子の質量})$$

を用いて測定できるが, 従来から実用目的のため水の 3 重点を含めて補助的にいくつかの定点の温度が取り決められており, これは (当分の間?) 維持されるらしい。

物質質量 mol (モル) これまでは正確に質量 0.012 kg の純粋な  $^{12}\text{C}$  を構成する  $^{12}\text{C}$  原子の量で設定されていたが, 新たにアボガドロ定数  $N_A$  そのものを, 純粋な  $^{28}\text{Si}$  結晶の真球から直接測定された最新の値に基づいて, 正確に

$$N_A = 602\,214\,076\,000\,000\,000\,000\,000 \text{ mol}^{-1} (= 6.022\,140\,76 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \text{ と書く。})$$

と取り決める<sup>2</sup> (定義値) ことで, 特定の物質や kg の定義に依存せず独立に設定される。すなわち「原子・分子の数」という性格が前面に出ることになる。(注: 結果として 1 mol の  $^{12}\text{C}$  の質量は正確に 0.012 kg ではなくなるが, 各原子の原子量 (相対原子質量  $A_r$ ) の規準として,  $A_r(^{12}\text{C})$  を 12 とすることは, 従来と変わらない。) ボルツマン定数とアボガドロ定数が定義値となることに伴ない, モル気体定数も

$$R = N_A k = 8.314\,462\,618\,153\,24 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

が正確な値となる。「正確」という場合, 有効数字という考え方は適用されない。

以上のほかに, 質量 kg と電流 A (アンペア) の定義も, それぞれ CODATA2017 (脚注 1) によるプランク定数  $h$  と電子の素電荷  $e$  の値,

$$h = 6.626\,070\,15 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}, \quad e = 1.602\,176\,634 \times 10^{-19} \text{ C} \quad (1 \text{ A} = 1 \text{ C/s})$$

をそれぞれ正確な定義値として取り決めることで, ミクロな法則に基づいて設定されることになる。質量は, MKS 単位で  $c^2/h$  の数値に等しい振動数 [Hz] の光子のエネルギーに等価な質量を 1 kg とする。あるいは「 $h$  が正確に上記の値になるように kg の単位を決める」という方が分かりやすいかも知れない。(  $c$  は後述の光速。) アボガドロ数も定義値になったのだから, 「 $N_A$  個の  $^{12}\text{C}$  原子の静止質量の 1000/12 が 1 kg」としてもらった方が概念的には分かりやすかったが, 現在の量子デジタル計測技術の発展により実験が容易になったことから, プランク定数を規準にする原理が採用された。実際の定量には, 複製キログラム原器の代わりに電磁天秤 (『ワットバランス法』) が用いられる。

<sup>1</sup> このことを「定義値とする」という。また「正確に」というのは「これ以上の端数はない」という意味であり, 国際科学会議・科学技術データ委員会で調整・確認された最新の精度の値群 (CODATA 2017) が採用される。一たん定義値とされたものは, MKS の定義が変更されない限り, 今後これ以上に精度が上がることは原理的にあり得ない。これ等の乗除算で定義される定数 (例えば気体定数  $R = N_A k$ ) を含めて, 有理数であることになんともなく違和感がある。

<sup>2</sup> 従来は「1 mol の物質中には, 物質によらず一定数個 (アボガドロ数個) の構成粒子が含まれる」であったが, これにより逆に, 積極的に「アボガドロ数個の構成粒子の集団の物質質量を 1 mol とする」ことになる。

教科書との関連では、これによりプランクの熱放射則に現れるシュテファン-ボルツマン定数とスペクトルのピーク位置に関する2つの定数

$$\sigma = \frac{2\pi^5 k^4}{15c^2 h^3} = 5.670374419... \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$$

$$b = \lambda_{\max} T = \frac{1}{4.965114231...} \times \frac{hc}{k} = 2.897771955... \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K}$$

も正確な値となる。(注・歴史的には、この2つの定数の実験値から、初めて  $k$  と  $h$  が求められた。)

人工物で唯一残っていたキログラム原器による質量  $\text{kg}$  の設定が廃止され、キログラム原器は博物館入りとなる。また、マクロな電流間に働く力による  $\text{A}$  の設定<sup>3</sup>も廃止される。(ただし、 $\text{A}$  が基本単位の1つであることは変わらない。もともと電磁気学の歴史では、アンペアやボルトが先住民であった。)この結果、不思議(脚注)な物理定数であった真空の透磁率(磁気定数)  $\mu_0$  の値は、正確に  $4\pi \times 10^{-7} \text{ N/A}^2$  ではなくなる。同時に、今まで無限に続く小数の値が「exact」とされてきた真空の誘電率  $\epsilon_0 = 1/\mu_0 c^2$  が正確ではなくなる。

キログラム原器の廃止は、合金の経年変化(劣化)を考えれば妥当な変更である。いずれも上記のマイクロな測定値の方が再現性・普遍性に優れ、現在の理論的到達点においては将来的に値の維持が期待できる。(注:メートル原器の方は、劣化以前の問題として、素朴には温度の特定をどうするかという疑問があるし、重力場(加速度系)でも正しく長さの規準になるか気になるところだ。半世紀以上も前の1960年に真っ先に廃止されている。)すでに時間  $\text{s}$  と長さ  $\text{m}$  の定義は、それぞれ  $^{133}\text{Cs}$  (セシウム133)のある特定の2準位間の遷移振動数(今回、測定条件を厳密化)と真空中の光速、

$$\Delta\nu_{\text{Cs}} = 9\,192\,631\,770 \text{ s}^{-1}, \quad c = 299\,792\,458 \text{ m/s}$$

を定義値とすることで設定されてきており、「国際」というより「宇宙的」基準になっている(現SI; 1967, 1983)。しかしながら、時間の定義だけがCsという特化された物質に依拠しているという意味では、今回の改定でやや「時代遅れ」になった感を否めない。

光度  $\text{cd}$  (カンデラ) SIで定められている基本単位は全部で7つあり、あと1つ、光源の明るさを表す  $\text{cd}$  がある。ごく普通のろうそく(candle)の明るさを、およそ1  $\text{cd}$  であるとしてきた歴史を踏まえた量である。単純に光のエネルギー束(ワット,  $\text{W}$ )であれば基本単位  $\text{s}$ ,  $\text{m}$ ,  $\text{kg}$  で組み立てることができるが、明るさは人間の感覚に依存する。視覚感度が最もよい特定の単色光( $540 \times 10^{12} \text{ Hz}$ , 波長約555 nmの緑に相当)のエネルギー束を用いて定義され、独立な基本単位とされている。この最高感度の波長以外の光では、同じ強さでも暗くなるため、明るさの比較・換算をして  $\text{cd}$  数を決める。最高感度の波長(555 nm)からずれると感度は急激に減少し、可視光の両境界(380 nmと780 nm)で感度は0になり、赤外線や紫外線になるといくら強くても人間の眼では明るくはない。

従来は、単位立体角(ステラジアン,  $\text{sr}$ )あたりのエネルギー束が  $1/683 \text{ W/sr}$  の所定の光の光源の強さを1  $\text{cd}$  としてきたが、今回、 $540 \times 10^{12} \text{ Hz}$  の光源の発光効率

$$K_{\text{cd}} = 683 \text{ lm/W}$$

を定義値とする形に改められる<sup>4</sup>。これは言わば表現の改訂であって実質的な変更ではない。  $\text{lm}$  は、やはり仕事率の次元をもつ光束の単位で、 $1 \text{ cd} = 1 \text{ lm/sr}$ 。

<sup>3</sup> 真空の透磁率(磁気定数)が正確に  $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ N/A}^2$  となるよう、同じ強さの平行電流間に働く力から1  $\text{A}$  を決めていた。物理定数  $\mu_0$  は、 $4\pi$  という数学定数とはもかく、これに  $10^{-7}$  が続くことがどうも気持ち悪かった。今回、 $\mu_0$  と  $\epsilon_0$  は、超精密測定が可能な無次元量、微細構造定数  $\alpha = (e^2/2h)c\mu_0 = (e^2/2h)/c\epsilon_0$  から決まる測定値に変わった。

<sup>4</sup> これを「発光効率」と呼ぶのは少々わかりにくく、ネット上でも用語の定義がどうもすっきりしてしない。この数値は異なる単位間でのエネルギー束の換算値そのものであり、無次元量である。「1  $\text{W}$  の所定の光の光束が683  $\text{lm}$ 」、あるいは「1  $\text{W}$  の電力が100%、所定の光の発光に使われたときの光束が683  $\text{lm}$ 」と読めば、効率のニュアンスが分かる。その意味では、最高感度の所定の光以外ではこの比率が小さくなるから、正確には「発光効率の最大値」と呼ぶべきだと思う。原語では efficiency ではなく、efficacy が用いられており、どれだけの「有効な明るさ」が得られるかという意味で「光度能」とでも言うべきか? 「効率」としては、「発光率が  $K_{\text{cd}}$  の何パーセント」と言う方が分かりやすい。分母の  $\text{W}$  が消費電力( $\approx$  赤外線を含めた全放射エネルギー束)の意味で使われるときは、照明器具のエネルギー変換効率になる。

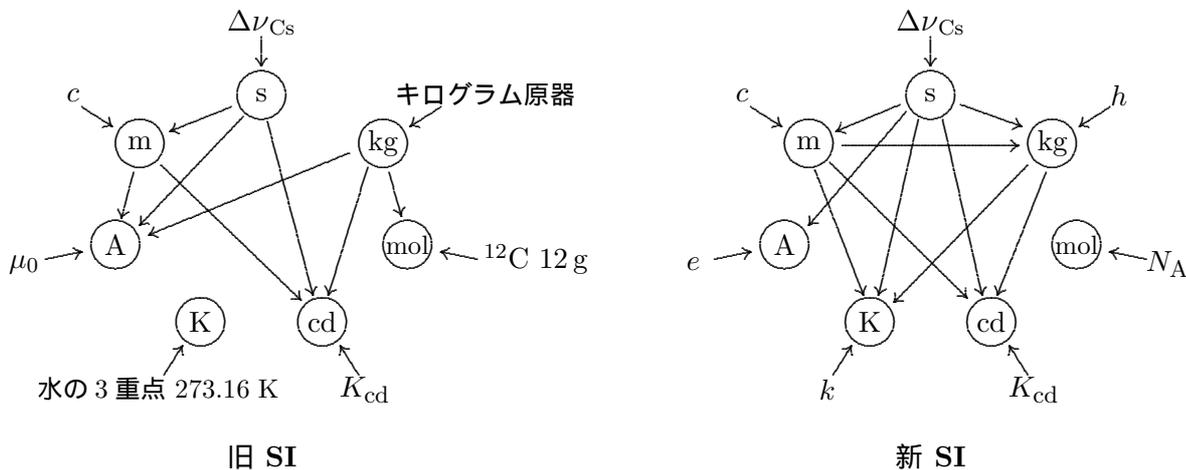
LED 光源は白熱電球にくらべて 10 倍近く発光効率がよいが、それでもまだ  $K_{cd}$  の 10%~20% 程度であると言われている。商品には、「全光束 (lm)」、「最大光度 (cd)」、「消費電力 (W)」等が表示されている。

明るさを表す量として、光に照らされた側の明るさ、すなわち、単位面積あたりに受け取る光束がある。照度といい、lx (ルクス) で表され、 $1 \text{ lx} = 1 \text{ lm/m}^2$  である。同じ強さ (消費電力) の光源でも照明器具の原理や構造によって明るさは違うし、光源からの方向や距離によって手元での明るさは異なる。ある方向で  $C \text{ cd}$  の光源から  $d \text{ m}$  の位置での照度が  $C/d^2 \text{ lx}$  である。太陽光のエネルギー流は地球の位置で  $1.37 \text{ kW/m}^2$  (太陽定数)、そのうち地表に届くのは 70% の  $1 \text{ kW/m}^2$  としても、換算率  $K_{cd}$  では 60 万~70 万 lx になるが、実際には真夏の晴れのときでも、明るさとしては 10 万 lx 程度であるとされている。太陽の自然光は感度のよい青緑付近にピークをもつが、可視光の占める割合は 1/3 程度、その可視光も感度換算で光度が 1/2 以下に減るためである。<sup>5</sup>

この他に SI に関わる定数ではないが、標準重力加速度 ( $9.806 65 \text{ m s}^{-2}$ )、標準大気圧 ( $1 \text{ atm} = 101 325 \text{ Pa}$ )、物理化学の標準状態 ( $273.15 \text{ K} / 1 \text{ bar} = 100 \text{ kPa}$ ) が定義値として取り決められており、標準状態で 1 mol の理想気体の体積 ( $273.15R/100 000 = 22.710 954 641 485 575 060 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ 、1982 年 IUPAC 勧告以前の  $1 \text{ atm}$  とする場合、 $273.15R/101 325 = 22.413 969 545 \dots \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ ) が、今回の改訂で気体定数  $R$  とともに正確な値となった。(先の  $R$  もそうであるが、正確な値であることを強調するため、実際上は無用な数字を並べてある。「...」のない小数は後続の端数はない。)

以上のように、新しい国際単位系では、6 つのマイクロな物理定数の値と光学的なエネルギー換算値 ( $\Delta\nu_{Cs}$ ,  $c$ ,  $h$ ,  $e$ ,  $k$ ,  $N_A$ ,  $K_{cd}$ ) を正確な定義値として取り決めることにより、7 つの基本単位を設定する形に統一される。

#### 定義値 (外側) と基本単位 の間の依存関係



<sup>5</sup> よく似た量に被曝放射線の強さで使われる Sv (シーベルト) がある。線源の強さは、線源物体内部での 1 秒あたりの原子核崩壊回数を Bq (ベクレル) で表し、崩壊の種類は問わない。基本単位との関係は  $s^{-1}$  であり、線源の量に比例する。これに対して受け取る側での被曝エネルギー量を Gy (グレイ,  $J/kg$ ) で表す。放射線は光と違って透過性が高く体組織の内部まで達するため、被曝量は体表面あたりではなく、体重 1 kg あたりに吸収されたエネルギー総量で表される。人体に与える影響の違いを考慮して、放射線の種類や粒子のエネルギーによって決められた修正率をかけて算出した有効強度が、Sv (シーベルト) である。人体の治癒能力との兼ね合いでは、一度に多くの細胞 (遺伝子) がダメージを受ければ命にかかわるから、被曝の強さも重要な要因である。被曝の強さは「1 時間あたり」とか「1 年間あたり何々シーベルト」というふうに表示。自然界では宇宙線や鉱物資源から平均して年間 2.4 mSv の放射線を浴びているとされている。医療検査の X 線は 1 回あたりの線量は年間の自然線量程度であるとはいえ、被曝がほんの一瞬であるから非常に強い放射線である。

単位表記の仕方 SI では以上の基本物理定数だけでなく、単位や数値桁数の接頭字 k (キロ) や m (ミリ) などについても取り決めている。単位は 7 つの基本単位に加え、N (ニュートン,  $\text{kg m/s}^2$ ), J (ジュール,  $\text{N}\cdot\text{m}$ ) や W (ワット,  $\text{J/s}$ ) などの力学量をはじめ、特に電磁気学では C (クーロン,  $\text{A s}$ ) や V (ボルト,  $\text{W/A}$ ) などの多くの実用的な単位が、基本単位による組み立て単位として規定されている。これを用いるか基本単位だけで書くか、どちらが分かりやすいかは場合による。この中の rad (強いて言えば、弧長/半径で  $\text{m m}^{-1}$ ) などは無次元のため、誤解がなければ  $\theta = \pi/3$  のように省略できるが、角速度は  $\text{rad/s}$  と書く方が分かりやすいだろう。また、組立単位では同じ量に複数の表し方があるので注意がいる。(例: 磁気モーメントは、場合に応じて  $\text{A m}^2$  と  $\text{J/T}$  のどちらも使われる。)

さらに、誤読を避けるための表記の仕方として、以下のような取り決めがある：

- (1) 数値 (名) と単位の間にはスペースをあける。
- (2) 数量を表す英字名や変数は普通イタリック (ギリシャ文字では斜体) で書くため、単位はロマン体 (ギリシャ文字では立体形,  $\Omega$  (オーム),  $\mu$  (マイクロ) など) で書く。
- (3) 単位は小文字で書くが、固有名詞に基づくものは大文字で書く。(単位名は *joule* や *volt* のように小文字) L (リットル) は、小文字の l では場合により数字の 1 と紛らわしいための例外。
- (4) 異なる単位の間にはスペースか中点を入れ、接頭字と単位の間には入れない。

例えば、p.2 の  $\lambda_{\max} T$  で「mK」(メートル-ケルビン) を、「mK」「*mK*」と書くと意味が違ってくる(ミリケルビンと *m* ケルビン)。このため、間違えないよう中点を用いて m·K としてある。

講義ノート『熱・統計力学 量子力学』も、基本物理定数の定義は修正しない代わりに、これを機会に単位表記は可能な限り SI に準拠して修正した (2019/5)。(というよりも、特に前半部分は過去の講義ノートやメモからコピペをやったので、全体を通して統一できていなかったためである。)

SI は物理学界では高校の教科書も含めてほぼ定着しているが、ISO (国際標準化機構、日本では JIS に相当) では、既定の関数名や数式の表記の仕方も取り決めている。教科書や科学論文ではこれに従うことが望ましいが、単位の表記と比べれば誤読が少ないためか学界ではそれほど徹底していない。まだ個人や出版社の好みによるところが大きく、どれが誤りとは言えないのが現状である。

微分や差分の「d」、「 $\Delta$ 」や指数関数の「e」(Napier 数) を立体にしたのは、長さを表す定数や物理定数の素電荷と混在することを気にした個人的好みであるが、これは結果的に理に適っていたらしい。「d」は変数ではなく演算子であり、「e」も特定の値をもつ数値定数<sup>6</sup>であるからである。同じ理由で変分「 $\delta$ 」や偏微分の「 $\partial$ 」、円周率「 $\pi$ 」なども立体で書くことになっているが、これは準拠していない。TeX の標準ではギリシャ文字の小文字は斜体になっており、これを立体にするには所定のパッケージの読み込みが必要であって、この講義ノートを作成した古い LaTeX209 では難しい。虚数単位もロマン体ということになっているが、これもどうもなじめない。「 $e^{i\theta} = \cos \theta + i \sin \theta$ 」より「 $e^{i\theta} = \cos \theta + i \sin \theta$ 」の方がよほど美しい。前者の i と sin の間の空白がどうも落ち着かないだけでなく、イタリックの「*i*」の方が、いかにも虚の世界に相応しい幽玄の雰囲気醸しだしている。

それ以外にも、物理法則では対数関数と言えば殆ど自然対数であるから、標準の「ln」ではなく、底 e を明記しない「log」のままにしているが、ISO の規定では、e や 10 や 2 など特定の底の対数関数として使うべきではないということらしい。また、記号「 $\sim$ 」は標準では比例 (例えば、係数を省略した  $x \sim e^{i\omega t}$ ) の意味に使われるが、ノートでは「数値的に、おおよそこの程度の大きさである」という評価の意味で (も) 使っている。「 $\simeq$ 」は初見の人もあるようで時々質問が出るが、高校の教科書で使われている「 $\approx$ 」はどうも伝統的な (和製?) 記号のようで、入試問題でしか使ったことがない。

<sup>6</sup> これに対して  $c, h, e$  などの物理定数の方は、学生時代に読んだ小松左京が星新一かの SF で、造物主がこれらの値のチューニングをやっている、ある日気まぐれに  $h$  の値をちょっと変えてみたところ…… というのがあったのだが、文庫本は失ったしタイトルも思い出せない。今思うと実に人間原理宇宙論のはしりではないか。