

その他の平衡分布の統計力学

これまでに、孤立系の分布、すなわち、ミクロカノニカル分布、および、体系が熱源とエネルギー - の交換のみをしているときの平衡分布であるカノニカル分布を導いた。ここでは、対象とする体系と外界との接触の仕方がさらに広い条件で指定されている場合の平衡分布を調べよう。

- - 定圧カノニカル分布 - -

カノニカル分布では、体系は熱源との間でエネルギー - の交換のみをおこなっているが、ここでは、さらに熱源との間で体積のやり取りもしている場合を考えよう。すなわち、体系の体積が固定されているのではなく、ピストンのように自由に移動する壁をもっているものとする。この場合、体系の取り得る状態 $1, 2, \dots, j, \dots$ には、そのエネルギー - $E_1, E_2, \dots, E_j, \dots$ および体積 $V_1, V_2, \dots, V_j, \dots$ が対応しているものとすることができる。カノニカル分布の導出法をこの体積変化まで含むように拡張すれば、(S 3) 式はこの場合には、

$$f_j = \frac{\Omega_{res}(E_{tot} - E_j, V_{tot} - V_j)}{\Omega_{tot}(E_{tot}, V_{tot})} \quad (O1)$$

と書ける。ここで、 V_{tot} は、体系と熱源とを合成した孤立系の体積である。

この体系が j 状態に存在する確率 f_j は、(S 4) と同様に、孤立系および熱源のエントロピー - を使って、

$$f_j = \frac{\exp\{S_{res}(E_{tot} - E_j, V_{tot} - V_j)/k\}}{\exp\{S_{tot}(E_{tot}, V_{tot})/k\}} \quad (O2)$$

と表すことができる。ここで、体系のエネルギー - および体積の平均値を E および V とすれば、

$$S_{tot} = S(E, V) + S_{res}(E_{tot} - E, V_{tot} - V) \quad (O3)$$

である。また、 $S_{res}(E_{tot} - E_j, V_{tot} - V_j)$ の平衡点 $E_{tot} - E, V_{tot} - V$ での展開は

$$\begin{aligned} S_{res}(E_{tot} - E_j, V_{tot} - V_j) &= S_{res}(E_{tot} - E + E - E_j, V_{tot} - V + V - V_j) \\ &= S_{res}(E_{tot} - E, V_{tot} - V) + \frac{1}{T}(E - E_j) + \frac{P}{T}(V - V_j) \end{aligned} \quad (O4)$$

である。(O 3) , (O 4) を (O 2) に代入すれば、

$$f_j(E_j, V_j) = \exp\{\beta[E - TS + PV] - \beta E_j - \beta P V_j\} \quad (O5)$$

となる。ここで、 $E - TS + PV$ はギブズ自由エネルギー - G である。

体積は現実には、不連続ではなく連続量であることを考慮して、体積が V と $V + dV$ の間にある場合の j 状態の存在確率 $f_j(E_j, V) dV$ を考えることにすれば、(O 5) は

$$f_j(E_j, V) dV = \exp(\beta G) \exp(-\beta E_j - \beta P V) dV \quad (O6)$$

と書き換えられる。ここで、規格化定数に相当する $\exp(-G)$ (O 6) が次の条件を満た

すことより，決まる。

$$\int_0^\infty \sum_j f_j(E_j, V) dV = \exp(\beta G) \int_0^\infty \sum_j \exp(-\beta E_j) \exp(-\beta PV) dV = 1 \quad (07)$$

ここで，

$$Y(T, P, \bar{N}) \equiv \int_0^\infty \sum_j \exp(-\beta E_j) \exp(-\beta PV) dV \quad (08)$$

で与えられる関数を定義しよう。この関数は，(S10)より明らかに，分配関数 Z と

$$Y(T, P, \bar{N}) = \int_0^\infty Z(T, V, \bar{N}) e^{-\beta PV} dV \quad (09)$$

で関係付けられる関数である。 $\exp(-\beta G)$ とこの関数の間の関係は，(07)より明らかに，

$$\exp(-\beta G) = Y(T, P, \bar{N}) \quad (010)$$

である。これは，関数 $Y(T, P, \bar{N})$ が分かれば，ギブズ自由エネルギー - G は

$$G(T, P, \bar{N}) = -kT \ln Y(T, P, \bar{N}) \quad (011)$$

より決定できることを意味している。

ここで述べた平衡分布に対する確率集団を定圧集団 pressure ensemble，確率分布(06)を定圧カノニカル分布と呼ぶ。この体系が体積 V と $V + dV$ 間にある確率を $P(V) dV$ とするとき，

$$P(V) dV = \sum_j f_j(E_j, V) dV = \frac{Z(T, V, \bar{N})}{Y(T, P, \bar{N})} e^{-\beta PV} dV \quad (012)$$

となるので，圧力 P のもとでの体積 V の平均値は

$$\langle V \rangle = \int_0^\infty VP(V) dV = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Y}{\partial P} \quad (013)$$

で与えられる。

- - グランドカノニカル分布 grand canonical distribution - -

前節では，体系が外界（ここでは広い意味の熱源とする）とエネルギー - および体積の交換をする場合を扱った。ここでは，体積の代わりに，粒子の交換を考えよう。この場合，体積 V_j の代わりに粒子数 \bar{N}_j を使えば，前節の議論はそのまま成立する。従って，エネルギー - E_j ，粒子数 \bar{N}_j の体系が j 状態にある確率は

$$f_j(E_j, \bar{N}_j) = \frac{\exp\{S_{res}(E_{tot} - E_j, \bar{N}_{tot} - \bar{N}_j)/k\}}{\exp\{S_{tot}(E_{tot}, \bar{N}_{tot})/k\}} \quad (014)$$

となる。ここで， S_{tot} および S_{res} は全系（孤立系）および熱源のエントロピー - であり，体系のエネルギー - および粒子数の平均値 E および \bar{N} をつかって，(03)，(04)に対応して，次のように書き表せる。

$$S_{tot} = S(E, \bar{N}) + S_{res}(E_{tot} - E, \bar{N}_{tot} - \bar{N}) \quad (015)$$

$$S_{res} = S_{res}(E_{tot} - E, \bar{N}_{tot} - \bar{N}) + \frac{1}{T}(E - E_j) - \frac{\mu}{T}(\bar{N} - \bar{N}_j) \quad (O16)$$

なお, (O16) の計算において, $dS = (1/T)dE + (P/T)dV - (\mu/T)d\bar{N}$ を使った。μ は化学ポテンシャルである。

(O15), (O16) を (O14) に代入すれば,

$$f_j(E_j, \bar{N}_j) = \exp\{\beta(E - TS - \mu\bar{N}) - \beta(E_j - \mu\bar{N}_j)\} \quad (O17)$$

となり, これが求めたい j 状態の確率である。ここで, $E - TS - \mu\bar{N}$ は大正準ポテンシャル grand canonical potential と呼ばれ で表される。この量は単純な体系では

$$\begin{aligned} \Psi(T, V, \mu) &= E - TS - \mu\bar{N} = E - TS - G \\ &= E - TS - (E - TS + PV) = -PV \end{aligned} \quad (O18)$$

となる。この量を用い, (O17) は

$$f_j(E_j, \bar{N}_j) = \exp(\beta\Psi) \exp[-\beta(E_j - \mu\bar{N}_j)] \quad (O19)$$

と表される。ここで, 形式上は, E_j と \bar{N}_j とは独立な変数であることを考慮して, \bar{N}_j を \bar{N} と書き換えることにしよう。 $f_j(E_j, \bar{N})$ は確率であることより, 次の条件を満たす。

$$\sum_{N=0}^{\infty} \sum_j f_j(E_j, \bar{N}) = \exp(\beta\Psi) \exp[-\beta(E_j - \mu\bar{N})] = 1 \quad (O20)$$

従って, 規格化定数は

$$\exp(-\beta\Psi) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_j \exp[-\beta(E_j - \mu\bar{N})] \quad (O21)$$

でなければならない。ここで, 次の関数を定義しよう。

$$\Xi(T, V, \mu) \equiv \sum_{N=0}^{\infty} \sum_j \exp[-\beta(E_j - \mu\bar{N})] \quad (O22)$$

この関数は, 定義 (S10) より明らかに,

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} Z(T, V, \bar{N}) e^{\beta\mu\bar{N}} \quad (O23)$$

で分配関数と関連付けられる。この関数を大きな状態和, 大分配関数 grand partition function, 分布 (O19) をグランドカノニカル分布, 大正準分布 grand canonical distribution と呼ぶ。

この体系の粒子数が \bar{N} である確率は

$$P(\bar{N}) = \sum_j f_j(E_j, \bar{N}) = \frac{Z(T, V, \bar{N})}{\Xi(T, V, \mu)} \exp(\beta\mu\bar{N}) \quad (O24)$$

であるので, \bar{N} の平均値は

$$\langle \bar{N} \rangle = \bar{N} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi(T, V, \mu) \quad (O25)$$

で与えられることがわかる。

- - 平衡分布についてのまとめ - -

考えようとする体系が，外界とどのように関係しているかによって，それに対応した平衡分布を用いる必要がある。しかし，これまでの議論から明らかなように，それらの間には密接な関係があり，(09)，(023)，(S41)式のように，分配関数から他の特性関数を導くことができる。このような意味で，統計力学では，分配関数(状態和)がもっとも基本的な関数と考えられている。以下に，理想気体の特性関数をまとめておく。これらの中に，(09)，(023)，(S40)，(S41)の関係が成立することを確かめてみよう。

$$\begin{aligned}\Omega(E, V, \bar{N}) &= \left[\frac{4\pi m E}{3h^2 \bar{N}} \left(\frac{V}{\bar{N}} \right)^{2/3} e^{5/2} \right]^{3\bar{N}/2} \\ Z(T, V, \bar{N}) &= \left[\frac{2\pi m k T}{h^2} \left(\frac{V}{\bar{N}} \right)^{2/3} e^{2/3} \right]^{3\bar{N}/2} \\ Y(T, P, \bar{N}) &= \left[\frac{2\pi m k T}{h^2} \left(\frac{kT}{P} \right)^{2/3} \right]^{3\bar{N}/2} \\ \Xi(T, V, \mu) &= \exp \left[\left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} V e^{\mu/kT} \right]\end{aligned}\tag{026}$$

- - フェルミ粒子 *fermion* の分布関数 - -

電子のように半整数スピンをもつ粒子は，パウリの排他律 Pauli's exclusion principle に従い，体系内で2個の粒子が同一の状態をとれないことが知られている。今，エネルギー準位 ϵ_n ，スピン量子数 m の状態に注目しよう。この状態にたいする，グランドカノニカル状態和 $z_{n,m}$ は

$$z_{n,m} = \sum_{v=0}^1 e^{-\beta v(\epsilon_n - \mu)} = 1 + e^{-\beta(\epsilon_n - \mu)}\tag{027}$$

であるので，その状態に粒子が存在する確率 $f_{n,m}$ は

$$f_{n,m} = \frac{e^{-\beta(\epsilon_n - \mu)}}{1 + e^{-\beta(\epsilon_n - \mu)}} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_n - \mu)} + 1}\tag{028}$$

となる。ここで， ϵ_n を ϵ とおけば，エネルギー ϵ の量子状態が占有される確率は

$$f(\epsilon) = \frac{1}{\exp[(\epsilon - \mu)/kT] + 1}\tag{029}$$

で与えられる。この分布をフェルミ分布とよぶ。低温では， $\epsilon < \mu$ で $f(\epsilon) \cong 1$ となる。これは， μ より低いエネルギー準位はほとんど完全にフェルミ粒子で占有されていることを意味する。この理由で，フェルミ粒子1個あたりの化学ポテンシャル μ は，フェルミ準位，またときにはフェルミエネルギー ϵ_F とよばれ， $f(\epsilon)$ の積分値が粒子数に等しい条件から決まる。高温や密度が低いときには，大部分の ϵ は $\epsilon > \mu$ であり，フェルミ分布はマ

クスウェル-ボルツマン分布 $e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}$ とほとんど同じになる。

- - ボ - ス粒子 *boson* の分布関数 - -

スピンの整数値をとるような粒子は何個もの粒子が同一の量子状態を占めることができる。いま、エネルギー ε_k でスピン量子数が m である任意の量子状態に注目しよう。この状態に対するグランドカノニカル状態和 $z_{k,m}$ は

$$z_{k,m} = 1 + e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)} + e^{-\beta(2\varepsilon_k - 2\mu)} + e^{-\beta(3\varepsilon_k - 3\mu)} + \dots = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)}} \quad (030)$$

この状態を占有する平均の粒子数 $\langle n(\varepsilon_k, m) \rangle$ は

$$\begin{aligned} \langle n(\varepsilon_k, m) \rangle &= \frac{e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)} + 2e^{-\beta(2\varepsilon_k - 2\mu)} + 3e^{-\beta(3\varepsilon_k - 3\mu)} + \dots}{z_{k,m}} \\ &= kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln z_{k,m} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} - 1} \end{aligned} \quad (031)$$

となる。ここで、

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{\exp[(\varepsilon - \mu)/kT] - 1} \quad (032)$$

と置いたものを、ボ - ス分布という。光子の場合、 $\mu = 0$ である。粒子の質量が大きく、単位体積あたりの粒子数が小さく、温度が高いときには、 μ となって、マクスウェル-ボルツマン分布に近づく。逆の場合には、 $\mu = \varepsilon_0$ (ε_0 は ε の最小値) となって、縮退を示し： $f(\varepsilon_0) \rightarrow \infty$ 、特殊の転移を起こす(ボ - ス-アインシュタイン凝縮)。液体ヘリウムの超流動性はこの現象に関係している。

量子力学と箱の中の粒子

質量 m の 1 個の粒子 (粒子) の運動について考えよう。古典力学 classical mechanics によれば、粒子の運動方程式は、 p を運動量、 x を位置とし、運動エネルギー - $p^2 / 2m$ と位置エネルギー - $V(x)$ との和として定義されるハミルトニアン hamiltonian :

$$H(p, x) = \frac{p^2}{2m} + V(x) \quad (\text{Q1})$$

を使って、

$$\frac{\partial H}{\partial p} = \dot{x} \left(\dot{x} \equiv \frac{dx}{dt} \right), \quad \frac{\partial H}{\partial x} = -\dot{p} \left(\dot{p} \equiv \frac{dp}{dt} \right) \quad (\text{Q2})$$

と表記されることが知られている。(Q2) のような運動方程式をハミルトン形式の運動方程式とよぶ。多分、君達のほとんどは、この形の運動方程式を初めて目にしたのではないだろうか。

最初の基本定義からはじめて、この運動方程式を導くのに、標準的な古典力学のテキストでは数十頁があてられており、またその導出を理解するためには、かなりの基礎的な知識、学力が必要である。実際このような形で運動方程式が書けるということは、理学部の物理学科でも、第3学年の学生に教えられるのが普通である。もっともこの場合、この運動方程式はより一般化された形式的な形で教えられる。そこでは、運動方程式は、任意の座標変換をした後の、一般化座標、一般化運動量を使って表されている。

このようにいうと、ハミルトン形式の運動方程式など、難しすぎて諸君の手にはおえない、と思うかもしれない。しかし、(Q2) が、簡単な場合には、君達のよく知っている運動方程式と同一であることを、確かめるのは容易である。まず、(Q2) の最初の等式は

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right) \frac{p}{m} = \dot{x} \quad (\text{Q3})$$

を意味する。これはまさに運動量の定義： $p = m v$ ($v = \dot{x}$) そのものである。(Q2) の第二の等式は

$$\left(\frac{\partial H}{\partial x} \right) \frac{dV(x)}{dx} = -\dot{p} \quad (\text{Q4})$$

すなわち、

$$dV(x) = -\dot{p} dx = -f dx \quad (f = \dot{p} = m\dot{v} = ma) \quad (\text{Q5})$$

を表している。これは、ポテンシャルエネルギー - の変化は、外力に逆らって質点になされる仕事の変化に等しいことを示しており、ポテンシャルエネルギー - の定義そのものである。このように、みかけは見慣れた運動方程式と違って、(Q2) は、位置エネルギー - の定義も含んだ運動方程式の、より簡潔で、みごとな、いわば知的に洗練された表現 sophisticated representation である。

前々節で述べたように、ハミルトン形式の運動方程式を、その成立過程、証明、座標変換等との関連も含めて、完全に理解するなどということは、物理学の専門家以外は不可能であろう。しかし、この運動方程式は、私達の先人たちが完成した、古典力学の集約された表現であり、我々人類がたどり着いた知的成果である。物理学者だけのものにしておくのは惜しい。この表現には、無駄は全くないが、これだけで自然の多くを、完全に表現している。この完成された式の、何とみごとで美しいことか。完成された理論は、たとえそれが深く理解されていなくても、十分使用に耐え、使っている間に、それが理解できるようになってくる。

君達は、これまで、時として無味乾燥に思えるようなことにも耐え、学問の修業をしてきて、やっと今日、我々人類が到達したこの至高の自然の表現式が、完全でないまでも、理解でき、使えるところに来たのだ。ぜひとも、ハミルトン形式の運動方程式の有用性を理解し、便利な道具として使って欲しい。すでに、述べたように使うだけなら簡単だ。今後君達は、なにかの機会に、力学の論文を読んだり、書いたりすることがあるかもしれないが、その時には、確実に、ハミルトン形式の運動方程式が必要になる。それに、正直いえば、普通の物理学者は、それほど深くハミルトン形式の運動方程式がわかっているわけではないし、またかつては、解っていても詳細は忘れてしまい、ただ使っているにすぎないのが現状ともいえる。

次に量子力学 quantum mechanics について述べよう。これも、完全に理解しようとすれば、物理学や数学の基礎知識を前提とし、さらに、1年以上の習得のための忍耐強い修業が必要である。しかし、量子力学は、たかだか70年くらい前に始まった新しい学問であるにもかかわらず、既に完成された学問であり、古典力学と同様に、人類がついに見出した、自然の微視的側面に対する、完全な表現式であり、その応用は難しくない。この応用という見地に立って、量子力学を紹介しよう。

古典力学においては、運動方程式 (Q2) を解けば、任意の時刻での、粒子の運動量と位置がきまる。

$$p = p(t), \quad x = x(t) \quad (Q6)$$

これが古典力学の特色である。これを因果律 causality という。古典物理学においては、力学、電磁気学いずれにおいても、ある時刻の状態が決まれば、それ以後の、あるいはそれ以前の状態が完全に決定することになっている。この意味で因果律は決定論の性格をもっている。ところで、この因果律は常に成立するという保証はあるのだろうか。答は否である。今世紀になり、原子や分子などのように極めて小さな物体の存在する世界、すなわち、微視的世界では、この因果律は成立していないことがわかった。

我々の直接観測する対象は、物体を構成する粒子の示す現象か、光や電磁波のように波動が示す現象のどちらかである。すなわち、巨視的世界は、粒子か波動のどちらかに完全に分類することができる。粒子が示す現象は古典力学で説明でき、波動の示す現象は電磁気学で解釈できる。しかし、微視的世界ではこの分類ができない。すなわち、微視的世界

の物体は、ある観測にたいしては、粒子として振る舞い、また別の観測をすると、それは波動として振る舞う、というように我々の常識 - これは当然巨視的世界の体験から出来上がったものであり、その世界の反映にすぎない - と反した振る舞いをしている。これを粒子性と波動性の二重性 duality という。この粒子性と波動性の二重性が微視的世界の特色であり、そこでは因果律は成立しない。

微視的世界では、運動量と位置は同時に決定はできない。ここでは、運動量の測定誤差を p 、位置の測定誤差を x としたとき、 $\Delta p \Delta x \cong \hbar = h / 2\pi$ という関係が成立する。(ここで h はプランク定数 Planck constant である。)この関係をハイゼンベルグの不確定性原理 Heisenberg uncertainty principle とよぶ。この関係より、運動量が、位置かどちらか一方を正確に決定しようとするとき、もう一方は不確定になってしまうことがわかる。同様の関係はエネルギー - と時刻についても成立する。これは、エネルギー - および時間の測定誤差をそれぞれ E 、 t とするとき、 $\Delta E \Delta t \cong \hbar$ と表される。この式は、エネルギー - は原理上正確には測定できないことを意味している。すなわち、エネルギー - を正確に測定するには、無限に長い測定時間が必要であるが、そんなことはできないからである。

以上のような特色を持つ、微視的世界での物体の表現は次のようにすればよいことが解った。微視的世界の物体のとり得る状態は波動関数 wave function (x, t) で表すことができ、この状態の時刻 t および位置 x に関する変化は

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = H\Psi \quad (i^2 = -1) \quad (Q7)$$

で表される。この方程式はシュレ - ディンガ - 方程式 Schrödinger equation とよばれ、量子力学の基本方程式である。(Q7)における H は古典力学のハミルトニアン(Q1)と同じハミルトニアンであるが、量子力学の場合には、運動量は

$$p = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \quad (Q8)$$

で置き換えなくてはならない(Bohrの対応の原理 correspondence principle)。なお、ここでは、一次元の場合を考えているが、三次元の場合には、(Q8)は

$$\mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z) = \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} \right) \quad (Q9)$$

を意味する。(Q8)を(Q1)に代入すれば、量子力学のハミルトニアンは

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \quad (Q10)$$

となる。

(Q7)、(Q10)から明らかなように、量子力学の基本式であるシュレ - ディンガ - 方程式は、数学的には微分方程式にすぎない。この微分方程式の解として、微視的世界の物質のとり得る状態 (x, t) 求まるのである。ここで、古典力学の運動方程式(Q2)に戻ろう。この方程式も数学的には微分方程式であり、その解として $p(t)$ 、 $x(t)$ が求まる。この微分方程式という点で、古典力学と量子力学は共通であり、しかも、その

微分方程式は、ともに、ハミルトニアンを中心に据えている。すなわち、古典力学も量子力学もともに、ハミルトニアンに関する微分方程式である、という共通点をもっている。

孤立した原子や分子は時間が経っても、状態は変化せず、一定のエネルギー - を持ちつづける。このような場合には、波動関数は、系のエネルギー - E を使って、 $\Psi = \exp(-iEt/\hbar)\Phi(x)$ と表してよいことが知られている。この関係を (Q7) に代入すれば、(Q7) 式は

$$H\Phi = E\Phi \quad (\text{Q11})$$

と書き換えることができる。これは、時間に独立なシュレ - ディンガ - 方程式 time-independent Schrödinger equation いわれ、個別の原子、分子を扱う化学においては、最も重要な量子力学の基本方程式である。この方程式も、(Q10) から明らかのように、位置座標 x に関する微分方程式であり、この方程式をとけば、対象とする量子力学的系の取り得る状態を表す、位置に関する波動関数 (x) とそれに対応するエネルギー - E が求まる。

君達の中には、シュレ - ディンガ - 方程式をみた途端、頭がパニック状態になり、それ以後、全く講義についていけなくなった、という者がかなりいる。しかし、それは本当だろうか。辛抱強く新しことを理解しようとしなかったことの言い訳のような気がする。ここでは、何も理学部でなされているように、シュレ - ディンガ - 方程式を原理から厳密に導いたわけではない。実態はどうあれ、本来君達はほんらい新しいことを学ぶために大学に来たのではないだろうか。新しい知識を受け入れようという意欲さえ持ってくれるなら、ここで論じていることは、それ程難しくないと思うが、どうだろうか。

古典力学の運動方程式 (Q2) と量子力学の基本式 (Q11) を良く見て、味わって欲しい。何と美しい形をしていることか。この式を見て、自然とは何と簡潔で美しい式で表されることかと感嘆して欲しいのである。このように、知的で洗練された私達の学問の至宝が何たるかを、理解できるようになった幸せをかみしめて欲しいと思う。これら両式の中に我々の宇宙が凝縮しているのである。このように、自然科学とは、自然科学の研究とは、それが完成された暁には、結果は、何の曖昧さもない、完全で簡潔な形で表せるのである。将来自然科学の一分野で活躍することになる君達に、このように簡潔でみごとな結果で表現される発見にめぐりあって欲しい。

量子力学の基本式 (Q11) を簡単な場合に適用してみよう。長さ l の細長い箱の中の粒子はどのように振る舞うのか。その答えは、シュレ - ディンガ - 方程式 (Q11) にある。この場合 (Q11) は次のように書ける。

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Phi(x) = E\Phi(x) \quad (\text{Q12})$$
$$(0 \leq x \leq l, \quad \Phi(0) = \Phi(l) = 0)$$

既に述べたように、この方程式は数学的には微分方程式にすぎない。数学的な扱いを簡単にするために、(Q12) を次のように書き換えよう。

$$\frac{d^2}{dx^2}\Phi(x) + \varepsilon\Phi(x) = 0 \quad (\text{Q 1 3})$$

ここで,

$$\varepsilon = \frac{2mE}{\hbar^2} = \frac{8\pi^2mE}{h^2} \quad (\text{Q 1 4})$$

である。微分方程式をいかにして解くかは、物理学ではなく数学上の問題である。

微分方程式 (Q 1 3) は (x) に $\exp(\lambda x)$ を代入し、 λ を決定すればよいことが知られている。実際代入してみると、

$$\lambda^2\Phi(x) + \varepsilon\Phi(x) = 0 \quad (\text{Q 1 5})$$

となる。これを満たすのは $\lambda = \pm i\sqrt{\varepsilon}$ であるので、(Q 1 3) の解は

$$\Phi(x) = a \exp(-i\sqrt{\varepsilon}x) + b \exp(i\sqrt{\varepsilon}x) \quad (\text{Q 1 6})$$

である。定義

$$e^{\pm i\alpha} = \cos\alpha \pm i\sin\alpha \quad (\text{Q 1 7})$$

(この式の成立は両辺の展開式が等しことより確かめられる) を用いれば、(Q 1 6) は

$$\Phi(x) = A\cos(\sqrt{\varepsilon}x) + B\sin(\sqrt{\varepsilon}x) \quad (\text{Q 1 8})$$

と書き換えることができる。これが、微分方程式 (Q 1 3) の一般解といわれるものである。ところで、(Q 1 8) は境界条件 $\Phi(0) = 0$, $\Phi(l) = 0$ を満たさなくてはならない。

$\Phi(0) = 0$ より、 $A = 0$ であり、さらに、

$$\Phi(l) = B\sin(\sqrt{\varepsilon}l) = 0 \quad (\text{Q 1 9})$$

より

$$\sqrt{\varepsilon}l = n\pi, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (\text{Q 2 0})$$

でなければならない。この関係を (Q 1 4) に代入すれば

$$E = \frac{\hbar^2\varepsilon}{2m} = \frac{n^2\hbar^2}{8ml^2} \quad (\text{Q 2 1})$$

となる。ここで、 E は明らかに n に依存するので、添え字 n を付けて、

$$E_n = \frac{n^2\hbar^2}{8ml^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (\text{Q 2 2})$$

と表すことにする。これは、長さ l の一次元の箱中の質量 m の粒子の取り得るエネルギーは、 E_1, E_2, E_3, \dots という飛び飛びの値になっていることを意味する。ここで、 n を量子数 quantum number という。このようにエネルギーは量子化されている。

箱中の粒子の取り得る状態を表す波動関数は、(Q 2 0) を (Q 1 8) に代入することにより (ただし、 $A = 0$)、

$$\Phi(x) = B\sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \quad (\text{Q 2 3})$$

となる。この波動関数も量子数 n で区別されるので、 n を添え字として、

$$\Phi_n(x) = B \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \quad (\text{Q 2 4})$$

と表すことができる。波動関数は、 $|\Phi_n(x)|^2$ が位置 x に粒子を見出す確率に等しいという物理的意味をもっている。この確率を長さ l の範囲で全部足し合わせれば、1 となる（1 個の粒子は箱の中のどこかにいる）ので、

$$B^2 \int_0^l \sin^2\left(\frac{n\pi x}{l}\right) dx = B^2 \int_0^l \frac{1}{2} \left[1 - \cos\left(\frac{2n\pi x}{l}\right)\right] dx = \frac{B^2 l}{2} = 1 \quad (\text{Q 2 5})$$

すなわち、 $B = \sqrt{2/l}$ である。これを (Q 2 4) に代入して、

$$\Phi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \quad (\text{Q 2 6})$$

を得る。これが、一次元の箱中の粒子の取り得る状態を表す波動関数である。ここで得た結果をまとめると、以下ようになる。

長さ l の一次元の箱中の粒子にたいするシュレ - ディンガ - 方程式

$$H = E \quad (\text{Q 2 7})$$

の解は、エネルギー - , 波動関数として、次の一連のものがある。（ここで状態 j に対応するエネルギー - は E_j である。）

$$E_1, E_2, E_3, \dots, E_j, \dots$$

$$1, 2, 3, \dots, j, \dots$$

これらエネルギー - および波動関数の具体的表現は、それぞれ (Q 2 2) および (Q 2 6) である。なお、 E_1, E_2, E_3, \dots は固有値 eigenvalue, $1, 2, 3, \dots$ は固有関数 eigenfunction と呼ばれる。

方程式 (Q 2 7) で H を行列, ψ をベクトルとみれば、これはまさに、行列の固有値, 固有ベクトル eigenvector の問題に対応している。実際、advanced course の量子力学では、これらをヒルベルト空間 Hilbert space での行列とベクトルとして、 $H|i\rangle = E_i|i\rangle$ のような記述法が採用される。具体的な量子力学の応用はこのような行列の固有値問題を解くことにすぎない。

一次元での粒子の運動エネルギー - は

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$$

である。これを (Q 2 2) と等しいとおくと、

$$\frac{p^2}{2m} = \frac{n^2 h^2}{8ml^2}$$

従って、

$$p^2 = \frac{n^2 h^2}{4l^2} \quad (\text{Q 2 8})$$

である。すなわち、運動量 p が (Q 2 8) のように、量子化されていると考えれば、運動

エネルギー - を粒子の取り得るエネルギー - としてよいことになる。ここで、 n を偶数と奇数に分けることにしよう： $n = 2v, 2v - 1$ (v は正整数)。

$$p^2 = \frac{v^2 h^2}{l^2} + \frac{(v - 1/2)^2 h^2}{l^2} \quad (\text{Q 2 9})$$

波動関数 (Q 2 6) を調べてみると、 n が奇数および偶数に対応して、箱の中にはそれぞれ半整数波長および整数波長の、両端を固定端とする、定常波が存在している。 p は正負両方の値を取り得ることを考慮し、仮に、正には n の偶数、負には n の奇数を割りあててみよう。このとき、

$$p = \frac{vh}{l}, -\frac{(v - 1/2)h}{l} \quad (v = 1, 2, 3, \dots) \quad (\text{Q 3 0})$$

が成立する。

ここで、実際の気体分子では、 h はどれくらいの値かを推定してみよう。常温での N_2 気体分子の平均の運動量は、エネルギー - 等分配則を用い、次のように計算できる。

$$\frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2} kT \quad (\text{エネルギー - 等分配則})$$

$$p = (m k T)^{1/2} = \left(\frac{28.013 \times 10^{-3}}{6.02214 \times 10^{23}} \times 1.38066 \times 10^{-23} \times 298.15 \right)^{1/2} \\ = 1.3838 \times 10^{-23} \text{ kg m/s}$$

この分子 1 個が 1 l の容器に入っているとすれば、 l は 0.1 m とできる。したがって、

$$v = \frac{lp}{h} = \frac{1.3838 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{s}}{6.626076 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}} \cong 2.0884 \times 10^{10} \quad (\text{Q 3 1})$$

となる。このように、 v は 1 であるので、(Q 3 0) において、 $-1/2$ を (正しくは -1) と置き換えても、なんら問題はない。これゆえ、(Q 3 0) は

$$p = \frac{vh}{l} \quad (v = \dots, -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3, \dots) \quad (\text{Q 3 2})$$

と表すことができる。

ここで得た結果をまとめると、長さ l の一次元の箱中の質量 m の粒子の取り得るエネルギー - E は

$$E = \frac{p^2}{2m}, \quad p = \frac{h}{l}v \quad (v = \dots, -2, -1, 0, 1, 2, \dots) \quad (\text{Q 3 3})$$

としてよいことになる。

以上は一次元の場合であったが、三次元の場合、 x, y, z 三方向の運動は独立に扱え、 x, y, z それぞれに対して、(Q 3 3) の関係が成立する。従って、三辺の長さが、 l_x, l_y, l_z である直方体の箱の中に粒子が入っている三次元の場合の粒子の取り得るエネルギー - は

$$E = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}, \quad \mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z) = \left(\frac{h\nu_x}{l_x}, \frac{h\nu_y}{l_y}, \frac{h\nu_z}{l_z} \right) \quad (\text{Q 3 4})$$

$$(\nu_x, \nu_y, \nu_z = \dots, -2, -1, 0, 1, 2, \dots)$$

と表されることになる。これは実際に

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \quad (\text{Q 3 5})$$

というハミルトニアンを用い、シュレ - デインガ - 方程式

$$H\Phi(x, y, z) = E\Phi(x, y, z) \quad (\text{Q 3 6})$$

を解いた答に相当している。以上、(M 2) の正当性が示せたことになる。

ギブズの相律 Gibbs Phase Rule

テキストには載っていないが、自由度、成分の数、相の数の間の関係を示す規則として、ギブズの相律が存在する。この法則は

$$f = c + 2 - p \quad (P1)$$

と表記される。ここで、

f : 自由度 thermodynamic degrees of freedom

c : 成分の数 number of components

p : 相の数 number of phases

である。

具体例として、水を考えよう。純粋な水は、気体（水蒸気）、液体（水）および固体（氷）の3つの状態を取ることができる。これら3つの状態をそれぞれ気相 gas phase、液相 liquid phase および固相 solid phase と呼ぶ。水は温度 T と圧力 P を適当に変えることにより、気相になったり、液相になったり、また固相になったりする。この理由を、自由エネルギーを用いて解釈すると次のようになる。

温度 T 、圧力 P のもとで、水蒸気、液体の水および氷 1 モルの自由エネルギーを $G_{\text{vaper}}(T,P)$ 、 $G_{\text{water}}(T,P)$ および $G_{\text{ice}}(T,P)$ と表そう。水は、これら3つの自由エネルギーのうち、もっともエネルギーの低いものに相当する相を占める。常温常圧では $G_{\text{water}}(T,P)$ が最小である。

ところで、水蒸気の自由エネルギーは

$$G_{\text{vaper}}(T,P) = G_{\text{vaper}}^0(T,P_0) + RT \ln[\gamma(P/P_0)]$$

であるので、水蒸気圧の降下につれて減少し、飽和蒸気圧になると、 $G_{\text{water}}(T,P)$ と等しくなる。ここでは、水蒸気と水が平衡に存在する。別の言い方をすれば、気相と液相の2相が共存する。さらに水蒸気圧が低くなると、 $G_{\text{vaper}}(T,P)$ が最小になり、水は気相を占めるようになる。一般に一つの相から他の相への相の移り変わりは相転移 phase transition と呼ばれる。

ここで対象にしている系は、純粋な水だけである。（コップに入った水を想定してはいけない。大気の影響が入ってしまう。ピストン付きの真空のシリンダー中の水を想定して欲しい。）この場合成分は H_2O ひとつだけで、 $c = 1$ である。ギブズの相律における自由度とは、独立に選ぶことのできる変数の数であるが、水のような1成分系では変数は温度 T 、圧力 P の2つである。相が1つしかない場合、 $p = 1$ であるので、(P1)式より $f = 2$ となる。これは温度 T 、圧力 P が独立に決定できることを意味する。相が2つの場合、 $p = 2$ であるので、 $f = 1$ であり、温度 T 、圧力 P をともに独立には決定できなく、どちらか一方しか独立には決定できないことを示している。上に述べた水と水蒸気共存の場合、

$$G_{\text{vaper}}(T,P) = G_{\text{water}}(T,P) \quad (P2)$$

の関係を満たす必要があるので、独立変数の数は1つ減少する。ギブズの相律により水の場合、水蒸気、水および氷の3相共存 $p = 3$ はありえることになる。このとき、 $f = 0$ であ

り，温度 T ，圧力 P は勝手には決めれない。式で説明すれば，

$$G_{\text{vaper}}(T, P) = G_{\text{water}}(T, P) = G_{\text{ice}}(T, P) \quad (\text{P3})$$

を満たすような温度 T ，圧力 P である必要がある。別の言い方をすれば，温度 T ，圧力 P 2 つの変数をを決定するための方程式が 2 つあり，解はきちんと決定することができる。

1 成分系の状態図で，気相，液相および固相が平衡に存在する点は 3 重点 triple point と呼ばれ，水の場合，温度 273.16K，圧力 610.6Pa (0.006026atm) である。

系として，水と食塩の混合物を対象にすれば，この系は 2 成分系で $c=2$ となる。この場合の変数には，温度 T ，圧力 P 以外に食塩のモル分率 x_{NaCl} が加わる。(混合物中の水のモル分率 $x_{\text{H}_2\text{O}}$ も存在するが， $x_{\text{NaCl}} + x_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ であるので，これは独立変数ではない。) この系の相 A の自由エネルギーは $G_A(T, P, x_{\text{NaCl}})$ と表記することができる。

一般的な場合として， c 個の成分からなる系が相 I にあるとしよう。この相 I における成分のモル数を n_i^I とし，

$$n_1^I + n_2^I + n_3^I + \dots + n_c^I = n^I \quad (\text{P4})$$

とした場合，この相における成分 i のモル分率 $x_i^I = n_i^I / n^I$ は

$$x_1^I + x_2^I + x_3^I + \dots + x_c^I = 1 \quad (\text{P5})$$

の関係を満たす。すなわち，独立な変数として， $x_1^I, x_2^I, x_3^I, \dots, x_{c-1}^I$ を選ぶことができる。

さてこの相における系の自由エネルギーは成分 1, 2, ..., c の化学ポテンシャル $\mu_1^I, \mu_2^I, \dots, \mu_c^I$ と

$$G_I(T, P, x_1^I, x_2^I, \dots, x_{c-1}^I) = n_1^I \mu_1^I + n_2^I \mu_2^I + \dots + n_c^I \mu_c^I \quad (\text{P6})$$

の関係にある。上式 (P6) の右辺の任意の成分 r の化学ポテンシャル μ_r^I は定義式 (I 3)

より明らかのように，形式的には，

$$\mu_r^I = \mu_r^I(T, P, x_1^I, x_2^I, \dots, x_{c-1}^I) \quad (\text{P7})$$

のように，独立変数 $T, P, x_1^I, x_2^I, \dots, x_{c-1}^I$ を使って表される。しかし，実際の具体的な化学ポテンシャルの表現は，(I 30) 式から予測できるように，

$$\mu_r^I = \mu_r^I(T, P, x_r^I) \quad (\text{P8})$$

のように表されるとしてよい。すなわち，任意の化学ポテンシャルは温度，圧力およびその成分のモル分率で決まる量と考えることができる。

A_1, A_2, \dots, A_p という p 個の相が平衡に存在する場合には各成分の化学ポテンシャルが等しいことより，

$$\mu_r^{A_1}(T, P, x_r^{A_1}) = \mu_r^{A_2}(T, P, x_r^{A_2}) = \dots = \mu_r^{A_p}(T, P, x_r^{A_p}) \quad (\text{P9})$$

という $p-1$ 個の式が成立する。成分の数は c であるのでこのような式は全部で $c(p-1)$ 個存在する。ところで変数は $T, P, x_1^{A_1}, x_2^{A_1}, \dots, x_{c-1}^{A_1}, x_1^{A_2}, x_2^{A_2}, \dots, x_{c-1}^{A_2}, \dots, x_1^{A_p}, x_2^{A_p}, \dots, x_{c-1}^{A_p}$ で，全部で $p(c-1)$ 個ある。従って 独立に決めることのできる変数の数は $2+p(c-1)-c(p-1) = 2+c-p$ となる。ここでは相律の証明のために，化学ポテンシャルとして，(P8) を使ったが，もっと一般的な表現，(P7) を用いても，証明は同様にできる。