PART I
熱力学

CHAPTER
第１章

熱力学とは

本章では、熱力学の概要を簡潔にまとめる。歴史をふまえながら、われわれが熱現象をどのような立場から理解しようとしているかを強調する。

1.1　概論

熱の理解に向けて

熱い・冷たいという感覚は、誰しも理解できる身近な概念である。このことを物理学の枠組みから捉えるのが、**熱力学**（thermodynamics）の法則体系である。熱い・冷たいという感覚をもたらす**熱**（heat）の満たす法則を調べる。そして、熱に関する現象を定量的に扱うために、**温度**（temperature）や**エントロピー**（entropy）などの量を導入する。

熱や温度は日常的に用いられる馴染みの深い語であるし、エントロピーを（やや拡大解釈された形で）耳にすることも多いが、それらを物理学的に正しく捉えるためには、長い議論を必要とする。熱力学の枠組みで捉えられる熱や温度の概念は、われわれの感覚的な理解とはやや隔たりがある。熱現象がどのような視点で記述されるかを意識しておかないと、誤った理解に陥りやすい。

物理学の法則体系では、目に見えない概念を通して現実の現象を記述し、理解する。「見えないもの」を捉えるには、それを「見えるもの」に変換するとよい。その変換則が物理学の法則といってもよい。例えば、力は見えないものであるが、物体に加速度を生じさせるとわかるので、それによって力の概念を認めることができる。力は質量や電荷という概念を規定することにもなる。

同様の考え方は、熱現象でも有効である。例えば、われわれは温度を把握する手段として、**温度計**（thermometer）を用いる。温度計は、温度を液体の体積や電圧の変動などに換算することによって可視化する装置である。その換算則が熱の満たす法則から得られる。

このような考察からわかるように、物理学において用いられる諸量は関係概念として規定される。したがって、熱の理解に向けての設問は、「熱とは何か」ではなく、

「熱はどのような法則に従うか」である。両者は密接に関連した問いであるが、切り離して理解される。

ミクロとマクロ

熱の本質を捉えた研究が本格的に行われるようになったのは、19 世紀に入ってからである。同世紀後半には、現在にも通じる法則体系がほぼ完成している。その時代、原子の存在は確立しておらず、もちろん量子論という体系は影も形もなかった。

温度計は、Galilei[*1.1]によって 16 世紀末に発明されたとされている。また、17 世紀中期には、Torricelli、Pascal、von Guericke[*1.2]によって**真空**（vacuum）および大気圧の存在が発見されている。そして、Boyle[*1.3]によって気体の圧力と体積の関係（Boyle の法則）についての実験が行われたのが、1662 年である。これらの発見は、気体を対象として捉え、対象の状態を温度、圧力、体積などの量を用いて定量化するという考え方を確立させた。熱力学の体系化への第一歩が踏み出されたと言えよう。

体系化に向けて重要な点は、定量的に扱われる量がマクロ（巨視的）に理解できれば十分であることである。現代のわれわれは、気体が多数の分子からできていることを知っている。運動方程式を用いれば質量を持つ各分子の運動を定めることができるはずだが、そのことは熱力学において何の役にも立たない。途方もない数の気体分子が総体としてどのようにふるまうかを知るために個々の分子の運動を逐一追うことは無駄であろうし、そもそも不可能である。17 世紀後半、Boyle は熱が多数の粒子の無秩序な運動によって生じると述べている。現代から見て完全に正しい認識である。ところが、そのような描像は 19 世紀に行われた熱力学の法則化に直接的な役割を果たしていない。本書でもその知識を用いることはない[*1.4]。ミクロ（微視的）な原理、つまり原子・分子の存在やそれらが従う法則、を知ることなくマクロな現象を捉えることが、熱力学の目標である。

熱力学の体系は、**現象論**（phenomenology）の代表的な例の一つである。現象論とは、文字通りわれわれが捉えられる現象のみを拠り所とする体系である。現象論は還元論と対比されることによってその意味が浮き彫りになる。対象とする系を最小の要素から理解する試みが還元論である。素粒子が満たす究極原理や法則を知ればそれから派生的に得られる全ての現象を記述できると素朴には期待されるが、まず間違いな

---

*1.1 Galileo Galilei（1564–1642）。17 世紀の近代科学の成立（科学革命）において中心的な役割を担った。

*1.2 Evangelista Torricelli（1608–1647）、Blaise Pascal（1623–1662）、Otto von Guericke（1602–1686）。Torricelli と Pascal はそれぞれ圧力の単位**トル**（torr）[Torr] と**パスカル**（pascal）[Pa] に名を残している。$1\,\mathrm{Pa} = 1\,\mathrm{N/m^2} = 1\,\mathrm{kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-2}}$、$1\,\mathrm{Torr} = \frac{101\,325}{760}\,\mathrm{Pa}$ である。$101\,325\,\mathrm{Pa} = 1\,\mathrm{atm}$ は標準大気圧を表す。

*1.3 Robert Boyle（1627–1691）。近代化学の祖とされている。

*1.4 熱力学のみならず統計力学でも用いない。

$$PV = \text{const.} \tag{2.2}$$

は、一定の状況下で容器中の気体にかかる圧力と容器の体積が反比例の関係にあることを示している。一定の状況とは、式 (2.1) から一定の物質量、温度であるとわかる。

外からかける圧力を大きくすると容器の体積は小さくなるし、体積を大きくするには圧力を小さくする必要があるから、Boyle の法則の関係は経験的にも納得できる。もちろん、単純な反比例関係にあることは自明ではない。Boyle の法則を実験で確かめる方法は、章末問題 $\boxed{2\text{–}1}$ で議論される。

Charles の法則

Boyle の法則は圧力と体積の関係に注目したものであるが、Gay-Lussac による **Charles の法則**（Charles's law）*2.5は、体積と温度 T についてのものである。

$$\frac{V}{T} = \text{const.} \tag{2.3}$$

一定の状況、つまり、物質量と圧力が一定の下で、体積と温度が比例関係にあるという法則である。

この関係式に意味を持たせるためには、先に温度を定義しておく必要があると思われるが、実のところ、Gay-Lussac によって示されたのは次の関係である。

$$\frac{V_A(\theta_1)}{V_B(\theta_1)} = \frac{V_A(\theta_2)}{V_B(\theta_2)} \tag{2.4}$$

一定の環境の下で気体 A と気体 B の体積を測定し、それらを $V_A(\theta_1)$、$V_B(\theta_1)$ とする。θ_1 は環境を特徴づける量である。そして環境を変えて測定した $V_A(\theta_2)$、$V_B(\theta_2)$ が上記の関係を満たすのである。この関係から、次の問いのようにして式 (2.3) が導かれる。

問 2.1 Gay-Lussac の実験の帰結

式 (2.4) が任意の物質の組 A、B および任意の環境の組 θ_1、θ_2 について成り立つとする。このとき、次のように書けることを示せ。

$$V_A(\theta) = c_A T(\theta) \tag{2.5}$$

$T(\theta)$ は適当な関数を表し、物質の種類によらない。定数 c_A は物質の種類に依存する。

Hooke（1635–1703）の寄与が大きいとも言われている。Hooke は Boyle の助手であった。弾性ばねにおける **Hooke の法則**（Hooke's law）にその名を残している。

*2.5 18 世紀後半、Jacques Alexandre César Charles（1746–1823）によって発見されているが、未発表であった。Joseph Louis Gay-Lussac（1778–1850）による発表は 1802 年である。

PART II
統計力学の基礎

CHAPTER
第10章

統計力学とは

本章から統計力学の問題に移る。第I部で扱われた熱力学の知識をふまえ、統計力学が物理学の体系においてどのように位置づけられるかを考察する。熱力学との関係や違いを明確にしておく必要がある。問題意識およびいくつかの課題を提示する。

10.1　統計力学の意義

熱力学から統計力学へ

熱力学の体系は、熱が何かという問題を解き明かしてはくれないが、熱がどのように規定されるかについて普遍的な枠組みを与える。そこで用いられるエントロピー $S(U, X)$ は、マクロ系の熱平衡状態を完全に特徴づける。状態方程式など熱力学において扱われるもの全てはエントロピー関数から導かれる。

一方で、熱力学はエントロピーを得る手段について何も教えてくれない。完全な熱力学関数の一つさえわかればよいのだが、それを理論的に得る術はない。

熱力学の体系は不完全なのだろうか。熱力学が閉じた体系であることは間違いないが、力学などとは明らかに意味が異なる。力学や電磁気学ではそれぞれの運動方程式が基本方程式として扱われ、系の状態を記述する。熱力学では状態方程式（equation of state）を用いるが、運動方程式（equation of motion）を用いることはない。運動方程式を用いないことは、熱力学がそれによらない性質を記述することを意味している。運動法則がどのようなものであろうとも、熱力学の法則は満たされなければならない。そのような意味では、特定の運動法則にすぎない力学や電磁気学などよりも熱力学の適用範囲は広いと言える。

そういった点をふまえると、**統計力学**（statistical mechanics）に求められるものが見えてくる。**統計力学は、ハミルトニアン（Hamiltonian）**[*10.1]**から熱力学関数を得る体系**である。熱力学で手が出ない部分を補ってくれるため、現実的な問題を解く上ではたいへんありがたい。

---

*10.1　William Rowan Hamilton（1805–1865）の名に因む。

熱力学でできないことができるのは、ハミルトニアンという量を導入することによる。ハミルトニアンはエネルギーなのだから熱力学でも扱っているのではないかと思うかもしれないが、そうではない。ハミルトニアンは個々の粒子の運動エネルギーやポテンシャルエネルギーなどからなるものである。つまり、マクロな系はミクロな要素から構成されるものとして捉えられる。

熱力学ではミクロな世界の情報は表に出てこない。記述の仕方も得られる結果も全てマクロに測定できる量のみを対象にしている。エネルギーをマクロに測定できる仕事や熱などとして捉えることはあるが、各粒子にエネルギーがどのように配分されているかを問題にすることはない。

ミクロな視点が入ることで、熱力学でわからなかったことがわかるという希望が湧いてくる。熱力学では、いくつかの経験則に基づいて基本要請や法則が立てられる。それらは熱力学の範囲において導かれるようなものではない。ミクロな視点が加わったのだから、熱力学関数のみならず基本法則も導出できるのではないか。熱とは何かという疑問にも答えられるかもしれない。

期待させておいて即座に否定するのだが、統計力学の枠組みでもそれらの疑問に答えることは困難である。実のところ、熱力学の普遍性は統計力学にもあてはまる。つまり、熱力学同様、統計力学もまた詳細に立ち入ることがない。統計力学ではハミルトニアンを用いるが、運動法則を用いることはない。力学は運動論を基本にして構成されるが、結果を異なる視点から調べることによって、エネルギー論という概念が生じる。エネルギー論を知らなくても力学の問題は原理的には解けるが、エネルギー論を用いると運動方程式を解かなくてもさまざまなことがわかる[*10.2]。統計力学はそのエネルギー論の部分のみを用いるのである。

そもそも、熱力学および統計力学は、熱平衡状態や熱平衡状態間の遷移を記述する体系である。熱平衡状態は、たくさんある力学的状態の中できわめて特別なものと考えられる。熱平衡状態が得られる条件などを扱いたいのであれば、非平衡状態を含めた範囲で議論を行わないといけないし、運動法則も必要とされるだろう。

統計力学ではミクロな視点が与えられるが、それを存分に活用しつくすわけではない。結果の一般性はそのことによって保証されるとも言える。

ミクロな世界

熱力学はミクロな世界を想定していない。ミクロな世界がどうあろうとも、熱力学の法則は普遍的に成り立つ。ミクロなモノで記述ができるという信念は、力学の成功によるものである。熱力学でそのような視点を持ったらどうかを考えてもよいかもし

＊10.2　例えば、重力下でボールを投げたときの最大高度や到達距離は、初速度がわかればエネルギー保存則から求めることができる。

〈図 12.2〉 本章および次章で扱う断熱された系。エネルギー E、体積 V、粒子数 N が保存する。

わなければ系のエネルギー E が保存する。これは熱力学で扱われたもっとも基本的な設定でもある。

系のエネルギー E とは、これまで内部エネルギー U とよんでいたものを指す。外部環境のエネルギーを考慮しないという意味で内部エネルギーとよばれていたが、これからの議論では系のハミルトニアン $\hat{H}$ を扱うので、対応する量を単にエネルギー E とよぶことにする。また、統計力学ではミクロな視点に立つので、物質量 n の代わりに粒子数 N を用いる。次章で両者の関係を議論するが、本質的には同じものを指す。熱力学と統計力学では、立場の違いにより、同じ量でも用いる用語が異なることがある。

孤立系では、容器内の多粒子のハミルトニアン $\hat{H}$ が系のダイナミクスを記述する。前節の戦略 2 に基づいて、**等重率の原理**（principle of equal weights）あるいは**等確率の原理**（principle of equal probabilities）とよばれる原理を考える。

〈〈等重率の原理とミクロカノニカル分布〉〉

(E, V, N) で指定される孤立系において、ハミルトニアン $\hat{H}$ がエネルギー E の値を取るミクロな状態は多数存在する。それぞれの状態が実現する確率が全て等しい確率分布模型を用いると、熱力学量を得ることができる。等重率の原理に基づく確率分布を、**ミクロカノニカル分布**あるいは**小正準分布**（microcanonical ensemble）とよぶ[*12.7]。

確率分布模型が現実に存在するという主張ではなく、確率分布模型から熱力学量が得られるという主張である。熱力学ではマクロ系を特徴づけるために (E, V, N) などのパラメータを用いるが、統計力学によってミクロな視点が入ってきても、これらの保存量を系の特徴づけとして用いることは自然である。他の保存量が存在しないとすると、多数あるミクロな状態をマクロに区別する理由は何もない。全て平等に扱うのが等重率の考え方である。

エネルギーが E と $E + \Delta E$ の間にある**状態数**（number of states）を、

*12.7　canonical は、「正典の」、「標準的な」などの意味を持つ。

の現象を記述できるとわかった。ミクロな理論から相転移が得られたことの意義は大きい。統計力学の処方箋が相転移を記述できるかは、全く自明なことではないからである。ただし、この議論からすると、相転移は量子効果を考えることによってのみ生じるものと捉えられなくもない。古典統計力学では相転移を記述することができないのだろうか。このことは、第 V 部の主な論点の一つとなる。

26.2 調和振動子と Bose 粒子

Bose 粒子系を特徴づけるのが Bose 分布関数 $f_{\mathrm{B}}(\epsilon) = 1/(\mathrm{e}^{\beta(\epsilon-\mu)} - 1)$ であるが、その関数と同形のものが、調和振動子系の熱力学関数で用いられている。第 20 章や第 21 章では、次のエネルギーの表現を得た。

$$E = \sum_{\boldsymbol{k}} \langle \hat{n}(\boldsymbol{k}) \rangle \hbar\omega(\boldsymbol{k}) = \sum_{\boldsymbol{k}} \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega(\boldsymbol{k})} - 1} \hbar\omega(\boldsymbol{k}) \tag{26.21}$$

さまざまな角振動数を持つ調和振動子の集まりである。ゼロ点エネルギーは除いてある。1 粒子準位の量子数 $\hat{n}(\boldsymbol{k})$ のカノニカル平均 $\langle \hat{n}(\boldsymbol{k}) \rangle$ が、$\mu = 0$ とおいた Bose 分布関数 $f_{\mathrm{B}}(\hbar\omega(\boldsymbol{k}))$ に等しい。自由 Bose 粒子系では、

$$E = \sum_n N_n \epsilon_n = \sum_n f_{\mathrm{B}}(\epsilon_n) \epsilon_n \tag{26.22}$$

である。これらの式を比較すると、$\hbar\omega(\boldsymbol{k})$ が ϵ_n に、$\hat{n}(\boldsymbol{k})$ が $\hat{N}_n$ に対応しているとわかる。

調和振動子の量子数 $\hat{n}$ は準位の指標を表すにすぎず、粒子数とは関係がない。調和振動子系の粒子数は、第 20 章の例では、$\sum_{\boldsymbol{k}} 1$ であって $\sum_{\boldsymbol{k}} n(\boldsymbol{k})$ ではないし、第 21 章の例では、定義されていない。このように、両者の表現は似ているが、意味が全く異なる。それでも、この関係を意味のあるものと捉えることが、量子化の第一歩となる。

調和振動子では、昇降演算子という演算子を導入すると見通しよく計算を行うことができる。

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}\hat{p}^2 + \frac{m\omega^2}{2}\hat{x}^2 = \left(\hat{b}^\dagger \hat{b} + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \tag{26.23}$$

$$[\hat{b}, \hat{b}^\dagger] = 1 \tag{26.24}$$

$\hat{b}^\dagger$ は量子数 n を一つ上げる演算子、$\hat{b}$ は一つ下げる演算子を表す。昇降演算子は $\hat{x}$ と $\hat{p}$ の線形結合を用いて表される。ハミルトニアンの固有状態は、$\hat{n} = \hat{b}^\dagger \hat{b}$ の固有状態 $|n\rangle$ で与えられる。n は非負の整数を表し、$\hat{n}|n\rangle = n|n\rangle$ である。