

熱力学・統計力学

はじめに

目次

第1章 温度と熱	1
1.1 温度計と温度の尺度	1
1.2 熱の正体	2
1.2.1 熱平衡	3
1.2.2 熱量とエネルギー	4
1.3 気体の法則	5
1.4 絶対温度	7
1.5 ボイル・シャルルの法則	9
1.6 状態と過程	10
1.6.1 過程	10
1.6.2 熱量と仕事	12
1.7 数学的準備	14
1.7.1 偏微分と全微分	14
1.7.2 グリーンの定理	16
1.7.3 状態量	18
1.7.4 状態量どうしの偏微分	19
1.7.5 カラテオドリの定理	20
第2章 熱力学の法則	25
2.1 内部エネルギー	25
2.2 熱力学第1法則	25

2.2.1	エネルギー保存	26
2.2.2	比熱	27
2.2.3	気体の内部エネルギー	29
2.2.4	気体の断熱変化	30
2.2.5	大気のパ力と温度	32
2.2.6	空気中の音速	35
2.3	熱機関と効率	37
2.3.1	熱機関	37
2.3.2	不可逆現象	39
2.4	熱力学第2法則	40
2.4.1	熱力学第2法則	40
2.4.2	可逆機関の効率	41
2.4.3	熱力学的な温度目盛り	43
2.4.4	クラジウスの不等式	47
2.5	エントロピー	50
2.5.1	エントロピーの定義	50
2.5.2	エントロピー増大の法則	54
2.5.3	状態量としてのエントロピー	56
2.6	マクスウェルの関係式	57
第3章	気体分子	59
3.1	気体の圧力	59
3.2	仕事と内部エネルギー	61
3.3	平均自由行程	63
3.4	分子運動と温度	65
3.4.1	等分配の法則	67
3.4.2	多原子分子の自由度	72

	7
3.4.3 固体の比熱	76
3.5 実在気体	77
3.5.1 気体の分子間隔	77
3.5.2 実在気体の状態方程式	78
3.5.3 ジュール・トムソン効果	83
3.5.4 逆転温度曲線	87
3.6 気体分子の速度分布	89
3.6.1 マクスウェルの速度分布	90
3.6.2 平均自由行程	94
第4章 熱雑音	105
4.1 ジョンソン・ナイキスト雑音	105
4.1.1 雑音の定量化	105
4.2 ブラウン運動	108
4.2.1 ランジュバン方程式	108
4.2.2 自由電子の速度ゆらぎ	110
4.2.3 拡散現象との比較	114
4.3 導体内の電子の運動	119
4.3.1 パワースペクトル	119
4.3.2 導体内部の自由電子	122
4.3.3 電圧の相関関数	126
4.3.4 雑音のパワースペクトル	128
4.4 熱雑音の包絡線	132
4.4.1 熱雑音のフーリエ変換	132
4.4.2 帯域制限された雑音	133
4.4.3 ヒルベルト変換	136

第5章	ボルツマン分布	141
5.1	独立な粒子の統計	141
5.1.1	位相空間	141
5.1.2	ボルツマン分布	142
5.1.3	未知数の意味	145
5.1.4	ボルツマンの原理	148
5.1.5	状態密度	151
5.2	理想気体の速度分布	153
5.2.1	ボルツマン定数	153
5.2.2	マクスウェル・ボルツマンの分布	154
5.3	正準集団	156
5.3.1	分布関数の導出	156
5.3.2	未知数の物理的意味	158
5.3.3	エネルギーのゆらぎ	160
5.4	等分配の法則	161
5.4.1	単原子分子	161
5.4.2	二原子分子	162
5.4.3	等分配の法則の一般化	164
第6章	黒体放射	167
6.1	歴史的背景	167
6.2	電磁波と熱力学	168
6.3	エネルギー密度と圧力	170
6.4	ステファン・ボルツマンの法則	171
6.4.1	放射量の定式化	171
6.4.2	内部エネルギーと放射エネルギー	172
6.4.3	太陽・惑星の表面温度	175

6.5	キルヒホッフの法則	177
6.6	ウィーンの変位則	179
6.7	ウィーン放射法則	180
6.8	レイリー・ジーンズの法則	183
6.9	共振子による電磁放射	188
6.9.1	プランクの共振子	188
6.9.2	共振子のエネルギー	191
6.9.3	共振子のエネルギーと空洞放射	193
6.9.4	プランクの内挿公式	194
6.9.5	挿入公式におけるエントロピー	197
6.10	量子力学へ	199
付録 A 電磁気学		201
A.1	波動方程式	201
A.2	エネルギーの流れ	202
A.3	マクスウェルの応力	204
付録 B 電気回路理論		207
B.1	電気回路の構成部品	207
B.2	交流理論	211
B.3	整合回路	214
B.4	分布定数回路	215
付録 C 確率密度関数の操作		221
C.1	確率密度と平均値・分散	221
C.2	正規分布	223
C.3	確率密度関数の操作	224
C.3.1	確率変数の変換	225

C.3.2	確率変数の和	227
C.3.3	特性関数	231
C.3.4	確率変数の積の分布	233
C.4	中心極限定理	235

第1章 温度と熱

温度は物体の熱い、冷たいを測るための尺度である。また、物体に熱を与えると物体は熱くなり、熱を取り去ると冷たくなる。熱と温度は密接な関係があるのだ。本章は、熱と温度に関して基本的な定式化をする。

1.1 温度計と温度の尺度

氷が冷たく、直射日光にさらされた金属が熱いのは事実であるが、熱いと冷たいでは客観性に欠ける。なぜなら、熱いとか冷たいは個人ごとに基準が違うからである。そのような主観的な感覚を客観的な情報に変換する手段として、温度という尺度を用いる。

温度を測るための器具を発明したのはガリレイと言われている。ガリレイは球形のガラスの容器にガラス管をつなげた容器を用いた。その容器に水を入れ、球を上にし、ガラス管の開口部を水槽に沈める。すると、水位は特定の場所を指す。その水位は、容器内の空気圧と水の質量が大気圧と釣り合う場所である。上部のガラス球を手や、口腔で温めると、容器内の空気が膨張し、水位を下げる。つまり、その水位から温度を測定したのである。

ガリレオの後にもさまざまな温度計が発明された。その中でも、1714年にダニエル・ファーレンハイト (Daniel Fahrenheit) が発明した水銀柱温度計が有名である。水銀柱温度計は、先端に球をもつ細い管に水銀を入れた構造であり、温度による水銀の膨張を利用して温度を計測する器具である。その測定原理は、現在、家庭などで使うアルコール温度計にも利用されている。

温度を計測するには、温度に尺度を定義する必要がある。ファーレンハイトが温度計を発明した時代は、温度計の発明者が勝手な尺度を使っていたが、現在では、主に、華氏温度と摂氏温度が用いられる。

華氏温度 ファーレンハイト度とも呼ばれ、上で紹介した水銀柱温度計の発明者ダニエル・ファーレンハイトが由来である。ファーレンハイトの頭文字から °F なる単位を用いる。また、ファーレンハイトの中国語の音訳「華倫海特」から華氏と記述する。ファーレンハイトは、食塩と塩化アンモニウムを氷に混合させて製作した寒剤の温度と、健康な人の体

温を基準として温度の尺度を決めた。彼は、かつてニュートンが水の凝固点と人の体温の間を12等分した尺度を用いたことになって、彼が基準とする2つの温度を12等分し、さらに、それを8等分に細分化した。つまり、寒剤の温度を0度、人の体温を96度とする温度スケールを考案した¹のだ。

摂氏温度 セルシウス度とも呼ばれ、1742年にスウェーデンのアンデルス・セルシウス (Anders Celsius) がその尺度を考案したことが由来である。セルシウスの頭文字から°Cなる単位を用いる。また、セルシウスの中国語の音訳「摂尔修斯」から摂氏と記述する。摂氏温度の尺度は、1気圧における水の凝固点を0度、沸点を100度と定義する。摂氏温度は、米国と英国を除く世界中の国で使用される。

華氏温度によると、1気圧における水の凝固点は32°F、沸点は212°Fとなる。つまり、摂氏温度による表示を t_C °C、華氏温度による表示を t_F °Fとすると、

$$t_F = 1.8t_C + 32,$$

なる関係が成立する。華氏温度の定義が寒剤の温度を0度としたのは、ファーレンハイトが負の値の温度を嫌ったからである。水の凝固点を0度とする定義の場合、ドイツの真冬の気温が頻繁に負の値になるため、0度の定義をさらに低温にしたのだ。その温度が当時の技術で作り出せる最低の温度だったのかもしれないが、0°Fは-17.8°Cにすぎないので、北極圏の気温でさえ華氏温度で負の値になってしまう。実は、第1.4節で導入する絶対温度 T は、

$$T = t_C + 273.15,$$

のように定義され、この値が負になることはない。どんなに技術が発展しても絶対温度を負の値にすることはできないという意味である。

ところで、華氏温度や摂氏温度のように、2つの基準温度に対する温度計の読みを記録して、その間を等分する温度の決め方は温度計を変えると厳密には一致しない。アルコールや水銀の膨張率は、温度によって微妙に変化するからである。つまり、摂氏温度の目盛りが付けられた温度計であっても、アルコール温度計と水銀温度計では0°Cと100°Cが一致するが、それ以外の温度の読みが一致するとは限らないのである。したがって、客観的な温度を決める他の尺度が必要なのである。

1.2 熱の正体

水が入ったやかんにガスコンロで火をかけると水温が上昇し、湯気がのぼり、さらに時間が経つと水は沸騰する。このような現象は、水が火から熱を受け取り、温度が上昇した

¹Kendall Haven, "History of Invention," Library Ultimaged, ISBN: 1-59158-264-4, p. 67, 2006.

からである。それとは逆に、氷の上に湯の入ったやかんを置くと、湯の水温が低下し、氷が解ける。この場合、やかんから氷に熱が移ったため、氷の温度が上昇し、融解したのである。または、湯から熱が出て行ったため、やかんの水温が低下したとも言える。さて、熱とは何であろうか？

1.2.1 熱平衡

温度が違う2つの物質を接触させたときを考えよう。温度が低い方を物質A、高い方を物質Bとする。物質Aは温度が上昇し、物質Bは温度が下降する。最終的に物質Aと物質Bは同一の温度に収束することが経験的に知られている。このように物質Aと物質Bが同一温度の状態に落ち着いていることを、物質Aと物質Bは**熱平衡**の状態にあるという。

熱平衡は、物質間でエネルギーを交換されることによって収束する状態である。熱をもった物質は、その構成分子が内部で運動している。その運動は熱運動と呼ばれる。高温の物質は分子の熱運動が激しく、低温の物質は分子の熱運動が緩やかである。物質を接触させることによって、運動する分子が衝突し、運動エネルギーが交換される。分子間でのエネルギー交換を無数に繰り返すことで、運動エネルギーが均等に分散し、物質Aと物質Bが熱平衡に至るのである。熱平衡に至るまでの物質分子の運動エネルギーの交換が熱の拡散というわけである。つまり、熱とはエネルギーの形の一つである。当然、熱平衡状態にあっても、物質Aと物質Bは分子間でエネルギーを交換しているはずである。エネルギー交換していてもなお、状態が変わらない。そのように言うと読者は混乱してしまうかもしれない。実のところ、物質は無数の分子で構成され、それらはある確率分布にしたがって異なる速度で運動しているのだ。熱平衡状態では、たとえ分子間でエネルギーを交換してもその確率分布が変化しないのだ。そのような状態を熱平衡というのだ。

物質Aと物質Bが熱平衡の状態にあるとする。同時に、物質Bと物質Cも熱平衡の状態にあるとする。上で述べた熱平衡の説明によると、物質Aと物質Bはエネルギー交換しても分子運動の速度の確率分布は変化しない。同様に、物質Bと物質Cもエネルギー交換しても分子運動の速度の確率分布が変化しない。その場合、物質Aと物質Cも同様の関係にあることが予想される。つまり、物質Bと物質Cも熱平衡にあることになる。

温度計を用いて温度を測る場合、対象物と温度計の間で熱平衡状態になっている。熱い物質の温度を測る場合、その物質の熱が温度計に移り、温度計の温度が上昇する。その熱は、温度を示すアルコールや水銀の温度も上げるので、アルコールや水銀は温度上昇に伴って膨張する。十分に時間が経つと、温度計は対象物の温度と同一温度に、すなわち、対象物との間の熱平衡状態に達する。温度計で温度を測るとは、その熱平衡状態でのアルコールや水銀の体積を測っているのだ。

1.2.2 熱量とエネルギー

熱の正体を明らかにする前に、熱量を定義しておこう。水1 gの温度を14.5°Cから15.5°Cに上昇するのに必要な熱量を1 カロリー (1 cal) と定義する。この単位は、栄養学に現れるカロリーと同一の単位である。栄養学では1999年以前、熱力学のキロカロリーをカロリーと呼ぶことがあったため、栄養学の古い文献については「2500 カロリーの栄養」は2500 kcalのように読み替える必要がある。しかし、1999年の計量法の改定によって、栄養学でも熱力学の単位を使用するようになったため、「2500 キロカロリーの栄養」のように記載されるようになった。ところで、上で述べた熱量の定義から、1 リットルの水を20°Cから50°Cまで加熱するのに必要な熱量は、

$$1000 [\text{g}] \times (50 - 20) [\text{cal/g}] = 1000 [\text{g}] \times 30 [\text{cal/g}] = 30 [\text{kcal}],$$

となる。ただし、1 gの水の温度を1°C上昇するのに必要な熱量は、この程度の温度変化ではほぼ一定であるが、厳密には水温に依存することを注釈しておく。

熱の正体を見極めるため、火をかけること以外に温める手段がないか考えてみよう。読者は摩擦することで熱を感じたことはないだろうか？ 体温計を洋服で擦って体温が上がったかのように見せかけるズル休みのワザが昔から知られている。その常套手段は、摩擦による加熱を利用した知恵である。摩擦しながら、体温計などを動かすには摩擦力に打ち勝つ力を作用させなければならない。言い換えると、物理学で言う「仕事」をしなければならないのだ。仕事をすることで、エネルギーが対象物(体温計など)に移っているのだ。つまり、熱の正体はエネルギーではないか、というのだ。

熱がエネルギーであることは、1845年にジュール (James P. Joule) が熱の仕事当量を測定する実験によって示した。ジュールは図1.1に示すような水槽に羽根車を入れ、滑車で羽根車を回せるような仕掛けを組み込んだ。滑車は左右に設けられ、左右の滑車には、それぞれ、おもりが取り付けられている。左右のおもりが下降すると滑車が回転し、水槽内の羽根車を回転させる機構が仕組まれている。羽根車は水の粘性のためゆっくり回転するようにつくられているので、おもりが落下するときの運動エネルギーが無視できる。おもりが下降することによって、おもりの位置エネルギーが減少し、その減少分と等しいエネルギーが水に吸収される。そのときの温度上昇を実験によって確かめたのだ。片方のおもりの質量を M とし、おもりが高さ h だけ下降したとする。左右のおもりが下降したことによる位置エネルギーの減少分は、

$$E = 2Mgh [\text{J}],$$

となる。このエネルギーが水の温度上昇に使われる。水槽内の水の質量を W [kg]、水槽の熱容量を C [cal/°C]、温度上昇を Δt [°C] とすると、温度上昇に使われる熱量は、

$$Q = (1000W + C)\Delta t [\text{cal}],$$

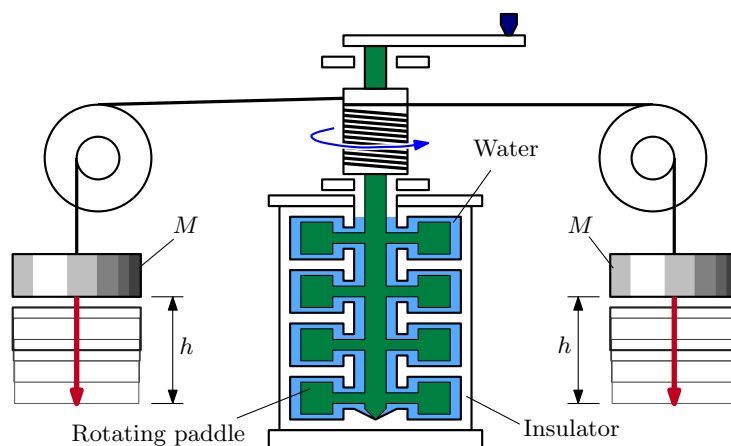


図 1.1: ジュールの熱の仕事当量の測定実験

となる。ここに示した E と Q は等しいはずなので、熱量 (cal) からエネルギー (J) に変換するための比例係数を J とすると、 $E = JQ$ となる。この比例係数 J を熱の仕事当量と呼び、

$$J = \frac{E [\text{J}]}{Q [\text{cal}]} = 4.1855 [\text{J/cal}],$$

である。ジュールの実験によって、熱量が力学的エネルギーと等価であることが示された。そのため、熱量の単位もエネルギーと同様に J を用いることができる。

1.3 気体の法則

気体が熱すると膨張する現象は古くから知られていた。その現象は、中国やタイなどのアジア諸国で、通信手段や節句における祈祷儀式の用具として応用されていた。その用具は天灯 (図 1.2 (a)) と呼ばれ、紙袋の開口を底部とし、竹で開口を保つ構造をしている。開口の中央に油を染み込ませた紙を固定し、その紙に点火すると、内部の空気が熱せられる。熱せられた空気は膨張するため、比重が小さくなり、上昇するのだ。天灯をさらに、乗り物として応用したのが熱気球 (図 1.2 (b)) である。熱気球は、フランスのモンゴルフィエ兄弟が煙突から上る煙を見て着想したと言われている。モンゴルフィエ兄弟の 1783 年の有人実験が熱気球による世界初の有人飛行である。熱気球は人を乗せるため、飛行を制御するため、バスケット (basket), バーナ (burner), 排気弁 (parachute valve) などの機構が搭載されている。バスケットは人が乗るためのカゴであり、着地時の衝撃を吸収するため籐で編まれている。バーナは上昇率を制御し、勢いよくバルーン内の空気を温めるための装置である。排気弁は、降下率を制御するため、バルーン内の空気を排気するために用いる。

物理学の分野では、熱による気体の膨張が、ボイル (Robert Boyle) と、シャルル (Jacques A. C. Charles) によって定式化された。ボイルは気体の圧力と体積に関する法則を、シャルルは体積と温度に関する法則を提唱したのである。

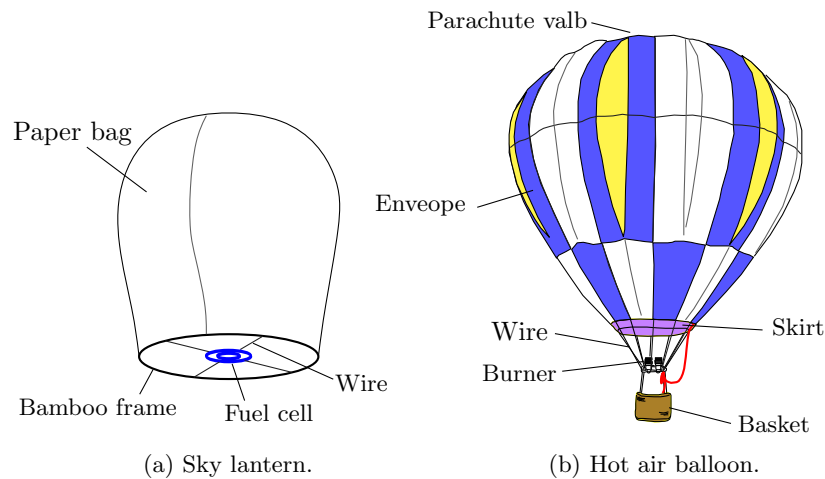


図 1.2: 熱膨張した気体の上昇力を利用した発明

ボイルの法則 英国のボイルは1662年、圧力を加えて空気の体積を測定し、圧力と体積が反比例の関係にあることを発見した。その後、他の気体でも同じ法則が成立することを確認した。気体の圧力を p 、体積を V とすれば、温度一定の条件で、

$$pV = \text{const.}, \quad (1.1)$$

が成立する。例えば、1気圧で1リットルの気体を2気圧の圧力で圧縮して十分に時間が経過したとき、その体積は0.5リットルになるのだ。十分に時間が経過したときと書いたのは、その圧縮によって温度が変化するかもしれないからである。十分に時間が経てば、その熱も冷めて圧縮前と同一温度になることを意図している。ただし、実際の気体が厳密にこの法則を満たすわけではない。気体分子には大きさがあり、分子同士に分子間力が作用するので、わずかにこの法則からずれが生じる。分子が小さい気体、また、高温ではそれらの要因が無視できるため、ボイルの法則とのずれが小さくなる。

シャルルの法則 フランスのシャルルは1787年に、圧力を一定にした条件で、温度による気体の膨張の割合（膨張率）が気体によらず一定であることを発見した。シャルルの研究は発表されなかったため、1802年にフランスのゲイ・リュサックがこの法則を再発見した。シャルルの法則によると、 0°C のときの気体の体積を基準にすると、温度が 1°C 上昇するごとに基準体積の0.3661%に相当する体積ずつ増加する。温度が 0°C のときの気体の体積を V_0 、 $t^\circ\text{C}$ のときの体積を V とすると、温度と体積に関する規則性は、

$$\frac{1}{V_0} \frac{V - V_0}{t} = \frac{1}{273.15},$$

なる数式で表現できる。シャルルの実験によると、この膨張率は温度を変えても一定であった。したがって、気体の体積は、

$$V = V_0 \left(1 + \frac{t}{273.15} \right) = \frac{V_0}{273.15} (t + 273.15), \quad (1.2)$$

となる。なお、 0°C のときの体積 V_0 は、ボイルの法則によると圧力によって異なる。しかし、膨張率が気体の種類によらず一定であるので、圧力一定のもとで気体の体積を計測することによって温度目盛りを決定できそうである。膨張率が気体の種類によらないので、水銀温度計よりも客観性が高い温度目盛りとなるだろう。ところで、シャルルの法則によ

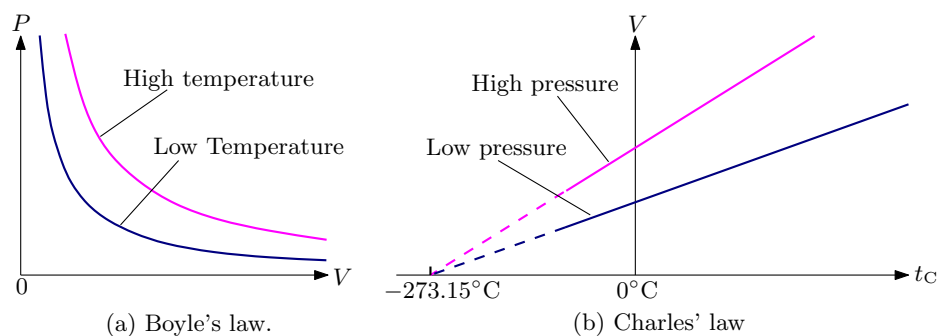


図 1.3: ボイルの法則とシャルルの法則

ると、数式上、 -273.15°C で体積がゼロとなる。実際の気体は冷却すると液化し、凝固するので体積がゼロになることはありえない。しかし、その -273.15°C が特別な温度に思えるのではないだろうか。

1.4 絶対温度

華氏温度の考案においてファーレンハイトがこだわったように、温度表記に負の値が現れないようにできる。しかも、可能な最低温度がゼロであるような温度である。その温度は**絶対温度**と呼ばれる。

シャルルの法則で得られた数式 (1.2) によると、 0°C における気体の体積 V_0 によらず、 $t = -273.15^{\circ}\text{C}$ で体積がゼロになる。この体積ゼロは、あくまでも数式上の現象である。実際の気体では、温度を下げると液化し、凝固するのでシャルルの法則が低温で成立せず、体積がゼロになることはない。とはいえ、 -273.15°C は実在しうる最低温度であることがわかっている。その低温は**絶対零度**と呼ばれる。また、本節の冒頭で述べた絶対温度は、絶対零度がゼロになるように摂氏温度を平行移動して得られる。すなわち、絶対温度 T と摂氏温度 t_C は、

$$T = t + 273.15,$$

の関係がある。絶対温度を用いるとシャルルの法則は、

$$V = \frac{V_0 T}{273.15}, \quad (1.3)$$

のように簡単な式になる。つまり、絶対温度を導入すれば、気体の体積は温度に比例すると言えるわけだ。絶対零度が実在しうる温度の最低値であることは後に説明することにし

て、ここでは、シャルルの法則を簡単に記述するために便宜的に用いた温度ということにしておこう。

厳密に言うと、絶対温度の基準温度は水の凝固点ではない。水の凝固点が 0°C となるのは、1気圧の場合に限られる。水の凝固点は気圧に依存して変化するのだ。つまり、水の凝固点を温度の基準とするのは無理がある。その代わりに水の三重点の温度を用いる。水の三重点とは、約 612 Pa (0.006気圧)において、固体・液体・気体の3相が混ざり合う条件である。単なる水の凝固点では温度を特定することができないが、三重点の温度は 0.01°C のように一意的に決まる。したがって、水の三重点の温度を 273.16 K となるように絶対温度を決めればよい。水の三重点の温度における気体の体積を V_3 とすると、

$$T = \frac{273.16V}{V_3}, \quad (1.4)$$

によって温度が決定できる。水の三重点に関して、水の状態変化について補足しておこう。水の凝固点と沸点は気圧によって異なる。その状態変化は図1.4に示す気圧と温度の組み合わせで決まる。そのうち、三重点 (trippel point) となる 611.73 Pa , 0.01°C で凝固点と沸

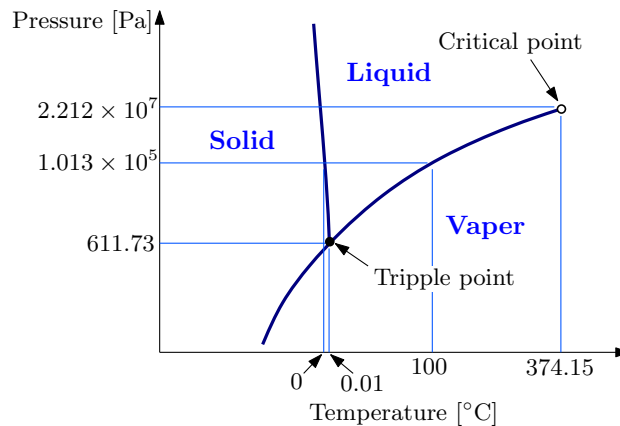


図 1.4: 水の状態図

点が重なるため、三重点では固体・液体・気体の3相が混ざり合う。三重点より低い気圧では、水は液体の相を飛び越して、固体から気体に変化する。その相変化は昇華と呼ばれ、二酸化炭素なら常温でも観測される現象である。気圧を上げ、1気圧では誰でも知っているように、水は 0°C で気体から液体に変化し、 100°C で気体に変化する。しかし、そのような3相にわたる明確な変化は221気圧までである。その気圧では、 374.15°C で沸点となるが、それ以上の気圧では液体と気体の区別ができなくなる。そのため、221気圧、 374.15°C の条件は臨界点 (critical point) と呼ばれる。

1.5 ボイル・シャルルの法則

ボイルの法則によると、温度が一定であれば気体の圧力 p と体積 V は反比例する。シャルルの法則によると、圧力が一定であれば気体の体積 V は絶対温度 T に比例する。これら2つの法則をまとめることができ、

$$pV = R'T, \quad (1.5)$$

なる数式が得られる。この法則は**ボイル・シャルルの法則**と呼ばれる。ここで、 R' は定数である。比例定数 R' は、気体の量に比例するはずである。気体の量とは、現代の我々は気体分子の個数であるとの察しがつく。例えば、同一圧力の1リットルの気体と2リットルの気体を同じ容器に入れ、温度と圧力を保ったままにするとその容積は3リットルになるはずである。なお、それらの気体の間での化学変化が発生しないものとする。そのため、 $R' \equiv nR$ と書いてみよう。ここで、 n は何らかの尺度で測った気体の量、 R は**気体定数**と呼ばれる比例定数である。すると、(1.5) は、

$$pV = nRT, \quad (1.6)$$

のように書き換えられる。気体の量 n はモル (mol) という尺度で測られる。モルとは、質量数 12 の炭素 ^{12}C が質量 12 g となるだけの原子の個数を1モル (1 mol と書く) と定義する尺度である。具体的には、1モルの炭素 ^{12}C には、 $N_A \simeq 6.022 \times 10^{23}$ 個の原子が含まれる。膨大な数量である。その数量 N_A はアボガドロ数と呼ばれる。気体についても同様で、1モルの酸素は酸素分子 O_2 がアボガドロ数だけ含まれている。

モルと標準状態 モルという尺度は便利な尺度である。モル数は、質量が直接的に関係づけられる。例えば、1モルの物質の質量は、物質を構成する分子の質量数をグラム単位で表現した質量と一致する。例えば、酸素原子 O が質量数 16 であり、炭素 C が質量数 12 であることを参考にして考えると、1モルの酸素 O_2 の質量は 32 g、1 mol の二酸化炭素 CO_2 の質量は 44 g である。

気体に関して、モルは体積とも関係がある。**標準状態**と呼ばれる気温 25°C で圧力 10^5 Pa の状態²において、1モルの気体は 24.8 リットルの体積を占める。この体積は気体の種類によらずほぼ一定である。例えば、窒素が 80 %、酸素が 20 % を占める空気の質量数が 28.8 であるので、標準状態で 24.79 リットルを占める空気の質量は 28.8 g である。したがって、標準状態での空気の密度は 1.16 kg/m^3 となる。さらに、これらの数値を (1.6) に代入すると、気体定数 $R \simeq 8.31 \text{ J/K}$ が得られる。

ボイル・シャルルの法則を表す方程式 (1.6) は理想気体の状態方程式である。実際の気

²標準状態は、1997年以前において 0°C 、 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ とされていた。

体は、分子の大きさや分子間力があるため、状態方程式は(1.6)からずれる。そのずれを想定した状態方程式の例として、ファン・デル・ワールスの方程式が挙げられる。

1.6 状態と過程

本節では熱力学における状態と過程について説明する。状態とは、ボイル・シャルルの法則に現れる圧力 p 、体積 V 、温度 T が一意的に決まる組み合わせを意味する。ただし、ボイル・シャルルの法則によると pV/T が定数であるので、独立な量は2つだけである。つまり、状態は p, V, T のうち、どれか2つで一意的に決まる組み合わせが状態である。一方、過程とはある状態から別の状態へ移すための経路のことである。

1.6.1 過程

本節の冒頭で述べたように、過程とはある状態から別の状態に移すための経路である。つまり、初期状態と終了状態を定めても、それらを結ぶ過程は無数に選択することができる。図1.5に示す p - V 特性を考えよう。このグラフに示す点 A_0 と点 A_1 が状態、これらを結ぶ曲線 C_0 と C_1 が過程の例である。この図を見ると、2つの状態を結ぶ過程が無数に存

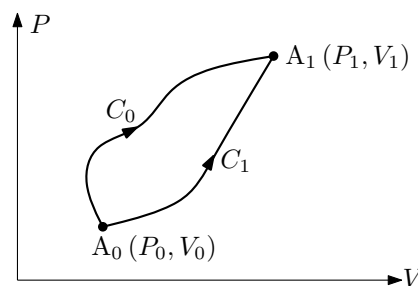


図 1.5: 状態と過程

在することがわかることだろう。また、図1.5において、点 A_0 から C_0 に沿って A_1 を経由して、 C_1 を逆にたどって A_0 に戻る過程を選んだとしよう。このように初期状態と終了状態が同一状態である過程は**循環過程**と呼ばれる。当然、初期状態と終了状態を兼ねる A_0 を定めたとしても循環過程の選び方は無数に存在する。

過程の中で、準静的過程と可逆過程という重要な概念がある。**準静的過程**は、熱平衡を保ちながら非常にゆっくりと変化する過程である。**可逆過程**は完全にもとどおりに戻せる過程である。熱平衡を保ちながら状態変化させる例として、図1.6のように、おもりを使って気体を圧縮する過程を考えよう。容器内の気体の圧力がピストンの上に乗せたおもりに作用する重力と釣り合っているとす。ピストンの隣に柵が備えられ、各段の柵板はおも

りを乗せたときのピストンの位置と一致するように調整されている。容器の側壁には棚板からピストンの上におもりを滑らせることができるように窓が設けられている。新たに重り載せることでピストンは下降するが、おもりの質量が小さいため、ピストンはゆっくりと下降し、容器内の気体は熱平衡を保ったままである。ピストンは1段下の棚板の高さで停止するので、同様に棚板からピストンの上におもりを滑らせると、ピストンはさらに1段だけ下降する。その操作を繰り返しながら気体を圧縮することができる。一方、ピス

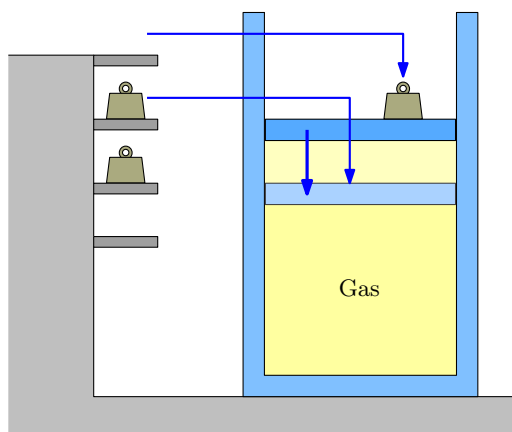


図 1.6: おもりによる段階的な気体の圧縮

トンに載っているおもりを棚板まで滑らせると、ピストンはゆっくりと上昇し、1段上の棚板の高さまで戻る。その操作を繰り返すと、ピストンはもとの位置まで戻るのである。厳密には、おもりを棚からピストンの上に移動させるときに仕事が発生するのだが、必ず、ピストンと棚板の高さが等しくなっていれば、摩擦が小さくなるように工夫するなど発生する仕事をいくらかでも小さくできる。もう一つ注意すべき点は、ピストンがもとの高さに戻った時、おもりが戻される位置は、実は、もとの位置より1段だけ低い位置にある。つまり、厳密にもとの状態に戻っていない。おもりの質量を無限小まで小さくすれば、その問題は解決する。その場合、棚板の段を無限に小さい間隔で設置しなくてはならない。最終的におもりが戻される位置が1段下だとしても、その位置エネルギーの差は無限小であるので、極限をとればもとの位置に戻ったと考えてもよい。したがって、この一連の過程は可逆である。この例でわかるように、準静的過程は可逆なのである。

一般力学の振り子運動など、摩擦のない運動は可逆である。それに対応する熱力学の過程が準静的過程なのである。しかし、概して、厳密に準静的過程を実現するには無限大の時間が必要である。例外的に、音波の伝搬は急速な膨張収縮の過程であるにもかかわらず、ほぼ可逆変化である。

音波の伝搬のような例外的な例を除き、準静的過程を実現するのは難しい。例えば、2つの部屋をつないで気体を拡散させる場合を考えよう。初期状態として、容器Aに気体が充満し、容器Bは真空である。2つの容器を分ける壁を取り去ると気体が容器Bに拡散する。

最終的には容器 A と容器 B の全体にわたって均一に気体が拡散するが、そこにいたるまでは不均一に気体が分布する状態を経ている。その不均一な状態では熱平衡でない。したがって、それは準静的過程ではなく、非静的過程である。しかも、この終了状態から初期状態へは、自発的には推移しないので、その気体の拡散は不可逆過程である。

1.6.2 熱量と仕事

すでに熱量がエネルギーの変化量であることをジュールの実験を例に説明した。エネルギーの変化を与えるには、高温の物質を接触させて熱を与える以外にも仕事を加える方法もある。本項では、気体に与える仕事について説明しよう。

ピストン付きの容器に気体が封入されている状態を考えよう。ピストンの上部におもりが載せられていて気体の圧力 p と釣り合っている。ピストンの面積を A とすると、ピストンにかかる重力は $F = pA$ である。ただし、容器の外は真空であるとする。この気体に熱量を与え、温度 T が上昇したとする。その場合、おもりに作用する重力と釣り合うために気体の圧力 p は一定である。つまり、ボイル・シャルルの法則が成立するためには、気体の体積 V が増加しなければならない。したがって、外部から熱を加えるとピストンは上に移動するのである。

気体の圧力に逆らって気体を圧縮した場合、内部の圧力が上昇し、それに伴って気体の温度が上昇すると予想できる。これは、ポンプを使って自転車のタイヤに空気を詰め込んだ場合の現象であるが、タイヤの中に温度計を入れて温度を観測することは容易でない。しかし、圧縮された空気の温度は本当に上昇するのだ。その原理を利用した例がディーゼルエンジンである。ディーゼルエンジンの動作原理を図 1.7 に示し、気体の圧縮と温度の上昇を説明する。この図は4サイクルのディーゼルエンジンの各サイクルを示している。図の (a) から (d) にかけて、吸気工程 (intake cycle)、圧縮工程 (compression cycle)、燃焼工程 (power cycle)、排気工程 (exhaust cycle) を図示している。吸気工程でエンジンの左上の吸気弁が開き、シリンダ内に空気を取り込まれる。取り込まれた空気は、圧縮工程で上昇するピストンによって圧縮される。圧縮工程で空気は15分の1から、20分の1の体積にまで圧縮される。この圧縮によってシリンダ内の空気の温度が上昇する。燃焼工程は、ピストンがほぼ最高点 (上死点) まで上った時点で開始する。この時点で、内部の空気は 500°C 以上の高温状態である。その瞬間、エンジンの上部のインジェクタ (fuel injector) から燃料が噴射され、その燃料はシリンダ内の温度が燃料 (軽油) の発火点を超えるため爆発的に自然発火し、ピストンを押し下げる。排気工程では、エンジンの右上の排気弁が開き、軽油の燃焼で生じたガスを排出する。

上で紹介したディーゼルエンジンの例のように、圧縮された空気の温度が上昇するのは、ピストンが実行した仕事が内部の気体に与えられるからである。ピストンの面積を A 、気

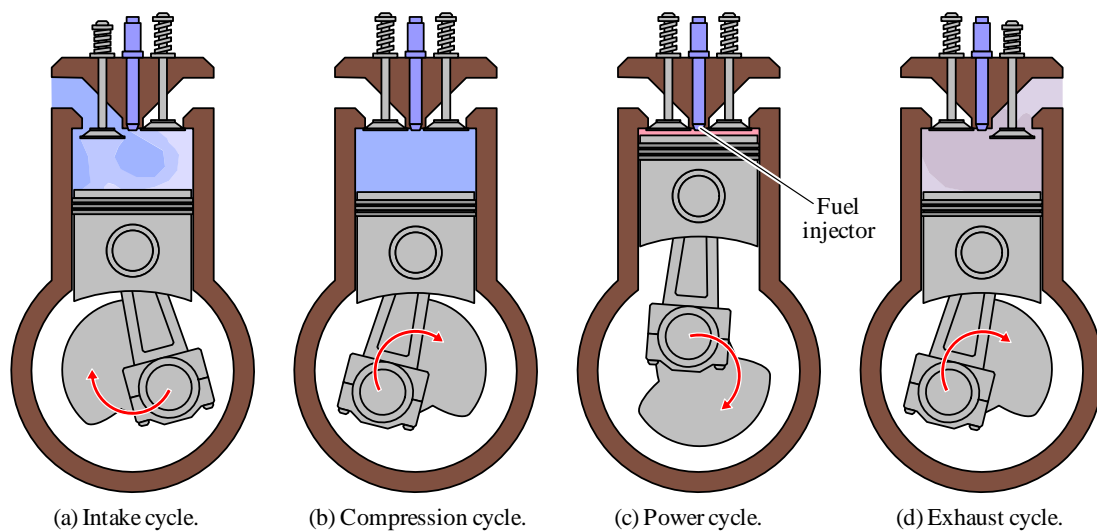


図 1.7: ディーゼルエンジンの動作

体の圧力を p とすると気体を圧縮するには pA の力を作用させなければならない。この力でピストンを微小深さ dx だけ押し込むには, $pA dx$ の仕事をしたことになる。ピストンを押し込むことによって, 気体が入った容器は $A dx$ だけ体積が減少する。つまり, ピストンを押し込むことによって容器は $dV = -A dx$ だけ体積変化があったことになる。なお, dV は体積の増加分を表すため, 右辺には負の符号が付加されている。したがって, ピストンを押し込んだことによって気体が受け取った仕事は,

$$\delta W = -p dV, \quad (1.7)$$

となる。数式のとおり体積変化 dV は微小な変化量である。一般的に, 体積変化が大きくなると圧力 p が変化するので, 仕事は圧力と体積変化の積というような簡単な話ではない。例えば, 体積 V_0 から V_1 へ圧縮するために与えた仕事は,

$$W = \int_{V=V_0}^{V_1} \delta W = - \int_{V_0}^{V_1} p dV,$$

のように, 微小な仕事を積算 (積分) すれば計算できる。この仕事が内部の気体の温度を上昇させるのである。なお, 仕事の微小量を dW でなく, δW と書いた理由は後に説明することにして。

第 1.2.2 項で紹介したジュールの実験によって, エネルギーが熱に変換できることが示された。本項のディーゼルエンジンについて, 気体を圧縮することによって温度が上昇することが同じ原理で説明できる。圧縮のためになした仕事は, 気体内部のエネルギーを上昇させたと考えればよい。内部のエネルギーが上昇したため温度が上昇するのである。その内部のエネルギーは, 現時点ではどのようなエネルギーかわからないが, ここでは**内部エネルギー**と呼んでおこう。

1.7 数学的準備

次章以降で熱力学に微積分を用いて議論するので、そのための数学的な知識を準備しておこう。既に紹介した記号の中で、圧力 p 、体積 V 、温度 T は状態を示す量 (状態量) である。しかし、これら三つの状態量は独立ではなく、これらのうちの二つが独立である。その事実は、ボイル・シャルルの法則 $pV/T = \text{const.}$ から明らかである。つまり、圧力は $p(V, T)$ 、体積は $V(T, p)$ 、温度は $T(p, V)$ のように、状態量は他の二つの状態量の関数として書くことができる。熱力学はこのように二つの変数をもつ関数として書けるものが多い。

1.7.1 偏微分と全微分

二つの変数をもつ関数について、一方の変数を一定に保ったままもう一方の変数について微分する操作を偏微分と呼ぶ。例えば、 x の y の関数 $f(x, y)$ を考えよう。この関数を x についての偏微分とは、

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

のような極限で与えられる。もう一方の変数 y を一定に保つ条件を除けば、一つの変数しかない関数を微分する操作と同じである。熱力学では、偏微分の記号を、

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y \equiv \frac{\partial f}{\partial x},$$

のように偏微分に使用しなかった変数を右下の添え字として書く習慣がある。例えば、上の記述法について、多くのテキストでは「 y を一定に保つ」という意味だと書いてある。しかし、 x について偏微分すること自体、 y を一定に保っているはずなのでその説明は正しくない。むしろ、「関数 f は、 x だけでなく y の関数である」という意味だと考えたほうがよい。一般力学や電磁気学では、偏微分が座標や時間について計算されることがほとんどであるが、熱力学では状態量についての偏微分が多く現る。場合によっては、取り扱っている関数が何に依存するのかわかりづらいので、関数の依存性がわかるように記述することが便利なのである。

偏微分は複数の変数のうちの1つだけに注目し、他の変数を固定したときの導関数である。しかし、複数の変数を変化させるとどうなるかは、当然のように疑問に思っだろう。その疑問に答えるのが完全微分なる表現である。関数の残差 $f(x + \Delta x, y + \Delta y) - f(x, y)$ を偏微分の定義に注意しながら計算すると、

$$f(x + \Delta x, y + \Delta y) - f(x, y)$$

$$\begin{aligned}
&= f(x + \Delta x, y + \Delta y) - f(x, y + \Delta y) + f(x, y + \Delta y) - f(x, y) \\
&= f_x(x, y + \Delta y) \Delta x + f_y(x, y) \Delta y \\
&= f_x(x, y) \Delta x + f_y(x, y) \Delta y,
\end{aligned}$$

となる。なお、 $f_x(x, y)$ は $f(x, y)$ を x について偏微分して得られた偏導関数、 $f_y(x, y)$ は y についての偏導関数である。また、極限記号を省略しているが、 $\Delta x \rightarrow 0$ と $\Delta y \rightarrow 0$ の極限を仮定している。最終行での数式変形は、 $\Delta y \rightarrow 0$ であることを利用した。ただし、これが成立するのは $f_x(x, y)$ が連続であることを仮定している。この数式の右辺を df と定義すると、

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy, \quad (1.8)$$

のように数式を書き換えることができる。ただし、 Δx と Δy は無限小なので dx と dy なる記号で置き換えた。この関係式が、関数 $f(x, y)$ の完全微分である。完全微分表現は幾何学的に説明することもできる。水平面に x 軸と y 軸をとり、 $f(x, y)$ を鉛直方向にとると、 $f(x, y)$ は一般的に曲面を描く。水平面上の $[x, y]$, $[x + dx, y]$, $[x + dx, y + dy]$, $[x, y + dy]$ に対応する曲面上の点を考えよう。上で述べたように、 $f(x, y)$ は曲面となるのであるが、 dx と dy が十分に小さければ、その微小領域に対応する $f(x, y)$ は、図 1.8 に示すような平面とみなすことができる。その場合、この図からもわかるように、

$$df \equiv f(x + dx, y + dy) - f(x, y) = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy,$$

となる。つまり、このような幾何学的解釈によっても全微分表現 (1.8) が得られるのだ。熱力学の議論において、全微分の表現を利用して新たな事実を導くことがある。それは、 $df = P(x, y) dx + Q(x, y) dy$ と書けるときの、 $\partial f / \partial x = P(x, y)$, $\partial f / \partial y = Q(x, y)$ と考えてよい。つまり、全微分の表現を利用すれば、直接的に微分できなかった関数の偏導関数が得られるのである。具体的な例は次章で示すことにする。

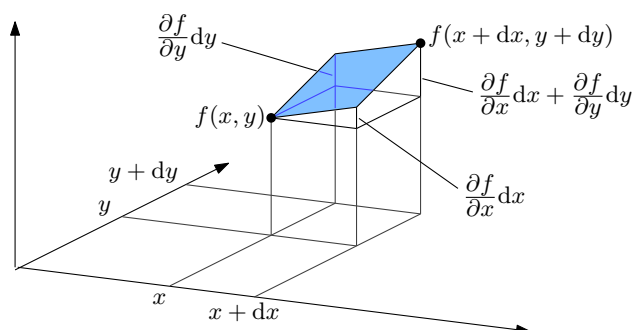


図 1.8: 関数の完全微分

1.7.2 グリーンの定理

物理学の様々な分野で登場する数式であるが、グリーンの定理を紹介しておこう。グリーンの定理とは、空間 $[x, y]$ における関数 $P(x, y)$ と $Q(x, y)$ が与えられたとき、

$$\oint_C (P(x, y) dx + Q(x, y) dy) = \iint_D \left(\frac{\partial Q}{\partial x} - \frac{\partial P}{\partial y} \right) dx dy, \quad (1.9)$$

が成立する。左辺の積分路 C は図 1.9 に示すように、右辺の積分領域 D の境界であるとする。また、積分領域の形状はへこみや穴があってもよく、また、滑らかでなくてもよい。

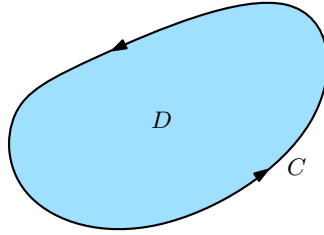


図 1.9: グリーンの定理における積分領域

証明 グリーンの定理を証明するにあたり、積分領域をくぼみがない図形とする。積分領域 D での y の可動範囲を $y_0 \leq y \leq y_1$ とする。さらに、 y を与えたとき、領域 D の x 座標の最小値と最大値を、それぞれ、 $\xi_0(y)$ 、 $\xi_1(y)$ とする。そのとき、グリーンの定理の右辺の第1項は、

$$\iint_D \frac{\partial Q}{\partial x} dx dy = \int_{y_0}^{y_1} dy \int_{\xi_0}^{\xi_1} \frac{\partial Q}{\partial x} dx,$$

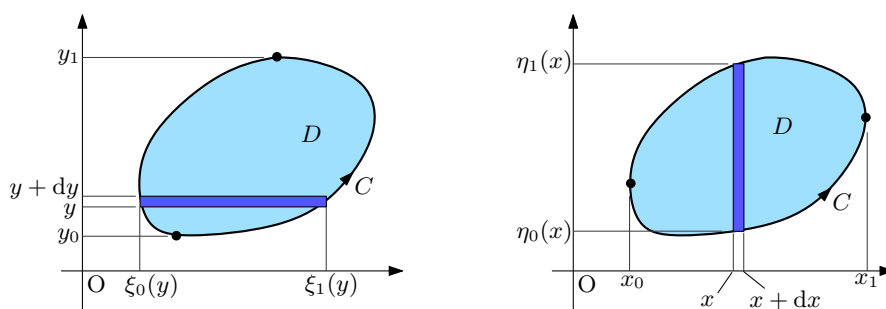
と書ける。この積分は容易に実行できて、

$$\begin{aligned} \iint_D \frac{\partial Q}{\partial x} dx dy &= \int_{y_0}^{y_1} [Q(\xi_1, y) - Q(\xi_0, y)] dy \\ &= \int_{y_0}^{y_1} Q(\xi_1, y) dy + \int_{y_1}^{y_0} Q(\xi_0, y) dy \\ &= \int_C Q(x, y) dy, \end{aligned}$$

のように計算できる。第2行目の第1項は y を増加させながら領域 D の右端に沿った積分が実行され、第2項は y を減少させながら領域 D の左端に沿った積分が実行される。これらの項の和は、閉曲線 C を周回した積分と等しい。

グリーンの定理の右辺の第2項については、領域 D における x 座標の可動範囲を $x_0 \leq x \leq x_1$ とする。さらに、 x が与えられたとき、領域 D における y 座標の最小値と最大値を、それぞれ、 $\eta_0(x)$ と $\eta_1(x)$ とすると、

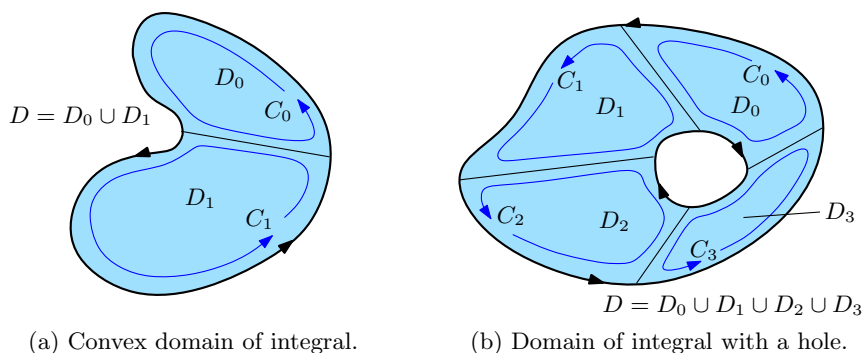
$$\iint_D \frac{\partial P}{\partial y} dx dy = - \int_C P(x, y) dx,$$



(a) Domain of integration for the first term. (b) Domain of integration for the second term.

図 1.10: グリーンの定理のための積分領域

のように計算できる。この第2項の積分は、上で示した第1項の計算過程とほとんど同じであるので、計算過程を省略した。これらの数式の和をとるとグリーンの定理が得られる。とはいえ、この証明では積分領域の境界はへこみのない図形である。積分領域にへこみや穴があると、 ξ_0 と ξ_1 , ならびに、 η_0 と η_1 が一意的に定まらない。例えば、図 1.11 (a) のようにへこんだ積分領域は補助線を一本だけ入れて、小領域 D_0 と D_1 に分割すると、各小領域では ξ_0 と ξ_1 , η_0 と η_1 が一意的に決定できる。つまり、領域 D にわたる積分は、2つの小領域の積分の和である。小領域の境界線 C_0 と C_1 は、領域分割をした補助線の上では向きが逆になっているので、積分が打ち消しあう。したがって、小領域の積分の和をとると、領域 D での面積分と境界線 C での線積分との関係式に落ち着き、グリーンの定理が成立する。へこみの数が多い図形についても同様に補助線を増やすことで上の証明が適用でき、小



(a) Convex domain of integral.

(b) Domain of integral with a hole.

図 1.11: へこみや穴のある積分領域へ拡張

領域での積分の和をとればグリーンの定理が成立するはずである。さらに、図 1.11 (b) のように穴がある積分領域についても、補助線を引いて小領域に分割すれば上の証明が適用できる。その結果、グリーンの定理が示すように領域 D での面積分と境界線 C での線積分との関係が成立する。ただし、穴がある領域における境界には注意が必要である。その境界は外周と穴の外周を含むのである。しかも、外周の積分方向は反時計回り、穴の外周は時計回りである。定理の拡張に関する考察を含め、任意形状の積分領域に関して、(1.9) が成立することが示された。◻

1.7.3 状態量

第1.6節で説明した状態量を数学的な観点で説明しよう。説明のために図1.12に示すように A_0 から A_1 への過程を考えよう。この図は、第1.6で用いた図1.5と同一の図であるが、一般性のため状態を表すパラメータを x と y とし、状態量を $f(x, y)$ なる関数とした。さら

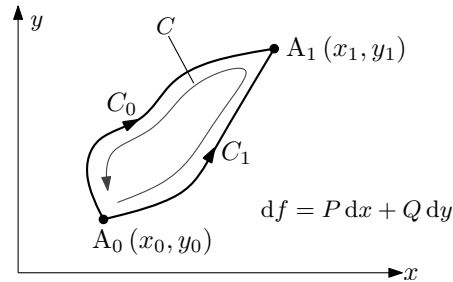


図 1.12: 一般的な状態変化

に、状態量 $f(x, y)$ は、パラメータ x と y の微小変化に対して、 $df = P(x, y) dx + Q(x, y) dy$ のように微小変化を生じる。このことから、経路 C_0 に沿って点 A_0 から A_1 まで状態を変化させたとき、点 A_1 での状態量は、

$$f(x_1, y_1) = f(x_0, y_0) + \int_{C_0} (P(x, y) dx + Q(x, y) dy), \quad (1.10)$$

となる。一方、経路 C_1 に沿って状態を変化させたとき、点 A_1 での状態量は、

$$f(x_1, y_1) = f(x_0, y_0) + \int_{C_1} (P(x, y) dx + Q(x, y) dy), \quad (1.11)$$

となる。第1.6節で述べたように、状態量はそれまでの経路には依存しないので、これら2つの状態量(1.10)と(1.11)は等しい。つまり、

$$\int_{C_0} (P(x, y) dx + Q(x, y) dy) = \int_{C_1} (P(x, y) dx + Q(x, y) dy),$$

が成立するはずである。この数式は、

$$\int_C (P(x, y) dx + Q(x, y) dy) = 0, \quad (1.12)$$

のように書き換えることができる。ここで、積分経路 C は、図1.12に示すように、経路 C_1 で点 A_0 から A_1 まで状態変化させたのち、経路 C_0 を逆にたどって点 A_1 から A_0 まで状態変化させる経路である。この数式は、状態量がそれまでの経路の選択に依存しないことを意味する数式であるが、それと同時に、任意の経路をたどって初期のパラメータの組み合わせに戻ったとき、状態量は初期状態と等しくなることを意味している。

ここでグリーンの定理の出番である。状態量 f が満たすべき条件(1.12)にグリーンの定理(1.9)を考慮すると、

$$\frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial Q}{\partial x},$$

が条件として導かれる。状態量の微小変化が $df = P(x, y) dx + Q(x, y) dy$ であることから、

$$P(x, y) = \frac{\partial f}{\partial x}, \quad Q(x, y) = \frac{\partial f}{\partial y},$$

が成立する。したがって、グリーンの定理から導かれる条件は、

$$\frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial f}{\partial y}, \quad (1.13)$$

のように書き換えることができる。この公式は解析学のテキストに載っているように、関数 $f(x, y)$ が x と y で偏微分可能であり、 $f_{xy}(x, y)$ が存在し、かつ、 $f_{xy}(x, y)$ が $x = x_0, y = y_0$ で連続であれば、 $f_{xy}(x_0, y_0) = f_{yx}(x_0, y_0)$ が成立するのだ。

1.7.4 状態量どうしの偏微分

理想気体の議論をしたときに、圧力 P 、体積 V 、温度 T の3つの状態量を紹介した。これらの状態量は、互い独立ではなく、他の2つの状態量の関数、すなわち、 $P(V, T)$ 、 $V(T, P)$ 、 $T(P, V)$ のように表される。このような独立変数の間に成立する偏微分の公式を紹介しよう。一般化のため、これらの状態量を $x(y, z)$ 、 $y(z, x)$ 、 $z(x, y)$ のように書くと、

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1, \quad (1.14)$$

が成立する。この公式は状態量どうしの変数変換に有用な公式である。

証明 状態量について全微分表現を書くことが可能であり、例えば、状態量 x に関して、

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz,$$

が成立する。この式の両辺に $1/dz$ を乗じると、

$$\frac{dx}{dz} = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \frac{dy}{dz} + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y,$$

が得られる。特に、 x を一定に保った条件でこの数式を考えると、 $dx = 0$ であるから、

$$0 = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y,$$

のように数式が書き換えられる。右辺の第2項は、 x を一定に保って y を z について微分するので、それは y を z について偏微分することである。したがって、その数式が得られたのだ。その関係式に $(\partial z/\partial x)_y$ を乗じると (1.14) が得られる。◻

理想気体の状態方程式 $PV = nRT$ に対してこの公式が成立することを確認しよう。各状態量に対する偏微分を計算すると、

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{nRT}{V^2}, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{P}, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = \frac{V}{nR},$$

が得られる。得られた偏導関数の積を計算すると、

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -\frac{nRT}{V^2} \frac{nR}{P} \frac{V}{nR} = -\frac{nRT}{PV} = -1,$$

となり、確かに公式が成立する。この公式は**マクスウェルの法則**と呼ばれる。マクスウェルとは、あの電磁気の方程式のマクスウェルである。実は、マクスウェルは本書の後に取り扱う気体分子の速度分布でも登場する。

1.7.5 カラテオドリの定理

これまで説明してきたように、微小量が定義された物理量 Q があつたとしても、その物理量が状態量であるとは限らない。状態量は、数学的には、全微分表現が可能である。例えば、物理量 Q に関する微小量が、

$$\delta Q = A(x, y) dx + B(x, y) dy,$$

のように表現できるとする。しかし、 $\partial A/\partial y \neq \partial B/\partial x$ であれば全微分表現の条件を満たしていないため、 Q は状態量ではないのだ。しかし、ある関数 $T(x, y)$ が存在し、

$$\frac{\delta Q}{T(x, y)} = \frac{A(x, y)}{T(x, y)} dx + \frac{B(x, y)}{T(x, y)} dy,$$

を全微分表現とすることができる。この T の存在を唱えるのがカラテオドリ (Carathéodory) の定理である。

証明 微小量を全微分表現とする分母 $T(x, y)$ の存在を示すには、 $T(x, y)$ の作り方を示せばよいだろう。その手順を示すため、

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{A(x, y)}{B(x, y)},$$

で決定される曲線に沿った経路を考えよう。この曲線が $S(x, y) = \text{const.}$ なる数式で記述できるとすると、曲線は、

$$dS = \frac{\partial S}{\partial x} dx + \frac{\partial S}{\partial y} dy = 0,$$

のような微分形式で書くことができる。この微分形式を dy/dx について解くと、

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{\partial S/\partial x}{\partial S/\partial y},$$

となる。また、その微分形式が $\delta Q = 0$ に対応していることに注意すると、 $A dx + B dy = 0$ である。この数式を変形すると、

$$A + B \frac{dy}{dx} = A - B \frac{\partial S/\partial x}{\partial S/\partial y} = 0,$$

が得られる。この結果から、

$$T(x, y) \equiv \frac{A}{\partial S/\partial x} = \frac{B}{\partial S/\partial y},$$

なる T を定義しよう。この T を用いると、

$$A(x, y) = T(x, y) \frac{\partial S}{\partial x}, \quad B(x, y) = T(x, y) \frac{\partial S}{\partial y},$$

であるので、

$$\frac{\delta Q}{T} = \frac{A}{T} dx + \frac{B}{T} dy = \frac{\partial S}{\partial x} dx + \frac{\partial S}{\partial y} dy,$$

が得られる。これは物理量 S の全微分表現にほかならない。したがって、全微分表現でない δQ を全微分表現にするための積分分母 T が存在する。¶

カラテオドリの定理の証明を見ても狐につままれたような感じであろう。全微分表現ができない量から全微分形式を導き出すことが本当に可能なのか、百聞は一見に如かずということで、実例を挙げよう。簡単な例として、

$$\delta Q = -y dx + x dy,$$

を考えよう。この微小量を $\delta Q = A(x, y) dx + B(x, y) dy$ と書くと、

$$\frac{\partial A}{\partial y} = -1, \quad \frac{\partial B}{\partial x} = 1,$$

であるので、 δQ は全微分の条件を満足しない。この微小量を変形して、

$$dS = \frac{\partial S}{\partial x} dx + \frac{\partial S}{\partial y} dy,$$

に変形できると仮定しよう。ここで、 $S(x, y) \equiv f(y/x)$ とおくと、

$$\frac{\partial S}{\partial x} = -\frac{y}{x^2} f'(y/x), \quad \frac{\partial S}{\partial y} = \frac{1}{x} f'(y/x),$$

となる。ここで、 $f'(y/x)$ は $f(t)$ の導関数 $f'(t)$ に $t = y/x$ を代入した関数値を意味する。この計算結果によって、

$$dS = \frac{f'(y/x)}{x^2} (-y dx + x dy),$$

であることがわかるので、分母 $T(x, y)$ は $T(x, y) = x^2/f'(y/x)$ を満足する任意の関数でよい。もっとも簡単な例としては、 $f'(y/x) = 1$ とおいて、

$$\frac{\delta Q}{x^2} = d\left(\frac{y}{x}\right) = \frac{-y dx + x dy}{x^2},$$

となることが容易にわかるだろう。

分母 x^2 による効果を検証するため、図 1.13 に示すように $[z, y]$ 空間の点 A [1, 1] から B [5, 3] への積分を考えよう。図に示す 2 つの積分路 C_0 と C_1 について積分を評価しよう。

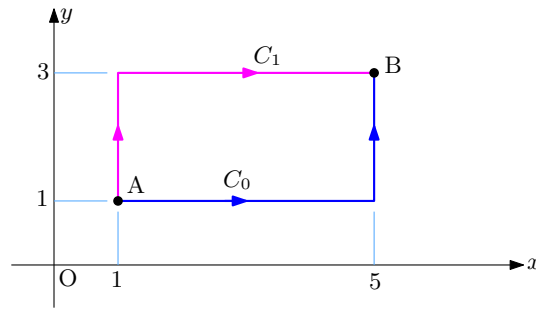


図 1.13: カラテオドリの定理の検証例の積分路

う。まず、 δQ の積分は、

$$\int_{C_0} \delta Q = - \int_1^5 dx + 5 \int_1^3 dx = -4 + 10 = 5,$$

$$\int_{C_1} \delta Q = \int_1^3 dy - 3 \int_1^5 dx = 5 - 15 = -10,$$

のように計算され、積分路によってその値が異なる。その理由は、 Q が状態量としての条件を満足しないからである。それに対して、 x^2 を分母として定義した dS を積分すると、

$$\int_{C_0} dS = - \int_1^5 \frac{dx}{x^2} + \frac{1}{5} \int_1^3 dy = \frac{1}{5} + \frac{2}{5} - 1 = -\frac{2}{5},$$

$$\int_{C_1} dS = \int_1^3 dy - 3 \int_1^5 \frac{dx}{x^2} = 2 + \frac{3}{5} - 3 = -\frac{2}{5},$$

のように、積分路によらず等しい積分値が計算される。その理由は、 S が状態量としての条件を満足するからである。このように積分値を積分経路と無関係な値にできるため、例えば、 S 自体を図 1.13 の点 A を始点として $[x, y]$ まで dS 積分した値として、

$$S(x, y) \equiv \int_C dS,$$

を定義できるのである。なお、積分路 C は点 A から $[x, y]$ への任意の経路であるとする。一方、 dQ の積分は積分路に依存するため、 $[x, y]$ の関数としての Q を定義することができない。ここで例として示した S のように、積分路に依存しない関数を導入することは物理学の議論に好都合である。

第2章 熱力学の法則

前章で熱量がエネルギーと等価であることを述べた。加えた熱量はエネルギーとして内部に蓄積されていると考えられるため、温度とエネルギーは深く関係していることだろう。エネルギーに関して、力学や電磁気学ではエネルギー保存則が成立する。その法則は当然、熱力学でも成立するはずである。他に、熱力学で成立すべき法則を本章で取り扱う。

2.1 内部エネルギー

前章で熱量とエネルギーが等価であることを示し、熱量を加えた物質の温度が上昇することを内部エネルギーが上昇することと結びつけた。内部エネルギーの正体は不明であるが、状態量であることを仮定して議論を進めよう。

内部エネルギーを上昇させるには、熱量を加えるか、圧力を加えて圧縮する手段がとれる。熱量を加えると温度が上昇する。圧力を加えて圧縮すると体積が減少する。その事実から、内部エネルギー U が温度 T と体積 V の関数 $U(T, V)$ で表されると仮定しよう。その場合、内部エネルギーは全微分表現が可能であり、

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV, \quad (2.1)$$

のように書ける。内部エネルギーがよくわかっていない現時点では、本当にこの数式が正しいかどうかはわからない。あくまでも仮説である。この仮説が間違っていれば、このまま議論を進めていくと、どこかで矛盾点が見つかるはずである。

2.2 熱力学第1法則

熱力学は、ボイル・シャルルの法則など数多くの実験から発見された現象を法則とした。それらの法則の中で、エネルギーの保存にあたるのが熱力学第1法則である。熱力学第1法則は次のように表現される。

熱力学第1法則 ある物体系を定められた初期状態から定められた終了状態へさまざまな方法で遷移させるとき、物体系に与えられた力学的仕事と熱量の和は常に一定である。

2.2.1 エネルギー保存

第1.6.2項で熱量や仕事を加えることで内部エネルギーが上昇し、温度が上昇することを述べた。現時点では、内部エネルギーは謎の物理量であるが、対象の物質に蓄えられたエネルギーと考えておこう。内部エネルギーの上昇分は、加えた熱量と仕事の総和に等しくなければならない。それがエネルギー保存則である。

内部エネルギーを U_1 から U_2 へ変化させることを考えよう。そのような状態変化には、気体に熱量 Q を与えるか、仕事 W を作用させるかの方法が考えられる。熱量 Q を加えるには、火力を用いて加熱する、温度が違う物質と接触させるなどの手段がある。仕事 W を作用させるには、気体を圧縮して体積を変化させればよい。前章で説明したジュールの実験のように、羽根車で拡散させることで力学的エネルギーを気体内部に移す操作は熱量を加えるための操作と考えればよい。熱量 Q と仕事 W を加えることで、内部エネルギーが U_1 から U_2 へ変化するのだから、 $U_2 = U_1 + Q + W$ が成立するはずである。したがって、関係式:

$$U_2 - U_1 = Q + W, \quad (2.2)$$

が熱量を含めたエネルギー保存則である。この数式が熱力学第1法則を定式化した数式である。内部エネルギーは対象とする物体の状態を表す量である。まず、 U_1 は初期状態であり、 U_2 が終了状態である。一方、 W と Q はその状態変化を起こすための手段に用いた量を表す。このように、熱力学の記述には状態を表す量と、それ以外の量が混在する。そのため、状態量と示量変数について説明しておこう。

状態量と示量変数 熱力学を解析的に取り扱うには状態量を定義することが大切である。抽象的であるが、状態とは現在の様子を意味するのであって、それまでの過程に依存しない。過程とは第1.6.1項で説明したように、状態変化のための経路である。言い換えると、対象となる物質が熱的にたどった経歴である。これまでに本書で扱った量のうち、温度、圧力、体積、内部エネルギーが状態量である。それに対し、熱量や与えた仕事は状態間での経路(経歴)であるので状態量ではない。なお、ここで挙げた4つの状態量は互いに独立ではなく、従属性をもっている。

状態量は**示量変数**と**示強変数**に分類される。示量変数とは、対象とする気体など物質の分量に関係する状態量である。示量変数の例として、体積、質量、内部エネルギーが挙げられる。一方、示強変数とは、物質の分量に関係しない状態量である。示強変数の例として、圧力、温度が挙げられる。また、示量変数を物質の分量で正規化することによって、示強変

数に変換することができる。例えば、体積当たりの質量が質量密度、単位体積当たりの内部エネルギーが内部エネルギー密度であるが、それらは示強変数である。

熱力学第1法則(2.2)は左辺が状態量であり、右辺が示量変数の和である。この数式は、示量変数どうしの和が状態量になる可能性を意図している。常に状態量となるとは限らないことは、熱量どうしの和が熱量であるため状態量でないことから明らかである。

エネルギーとはもともと相対値であるので、内部エネルギー U_1 と U_2 はある基準から測った相対値である。つまり、その基準を変えれば U_1 と U_2 も値を変えるのだ。ところが、左辺は $U_2 - U_1$ なので、基準を変えても値は変化しない。そこで、基準によって値が変わる U_1 と U_2 を使うのではなく、内部エネルギーの変化のみを数式として表現してはどうだろうか。例えば、内部エネルギーを微小量 ΔU だけ上昇するため、微小な熱量 ΔQ と微小な仕事 ΔW を与えたとすると、熱力学第1法則は、

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W,$$

と書くことができる。もう少し厳密性を伴った記号で書くならば、

$$dU = \delta Q + \delta W, \quad (2.3)$$

となる。ここで、微小量を意味する演算子として、状態量には d を使用し、示量変数には δ を用いて区別した。そのうち、状態量だけが第1.7で説明した全微分表現が可能である。また、(2.3)は、不変が状態量ではないため全微分形式ではない。しかし、状態量ではない量を加算した結果(右辺)が状態量(左辺)に等しいことは興味深い。

2.2.2 比熱

温度を上昇させるために必要な熱量は物質によって異なるので比熱という物理量を用いて加熱しにくさを表現する。比熱は単位温度(つまり、1K)だけ上昇するのに必要な熱量で定義し、単位は J/K を用いる。理想気体の場合、加熱によって容易に体積が増加するため、体積に一定にして加熱する場合の比熱と、圧力を一定にして加熱する場合の比熱に分類する。前者を**定積比熱**、後者を**定圧比熱**と呼ぶ。

定積比熱は、体積を一定に保って温度変化させる場合の比熱である。その過程で圧力の変化が生じることは許容する。微小な熱量 ΔQ を与えたとき、温度が ΔT だけ上昇したとすると、定積比熱は、

$$C_V = \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_{V=\text{const}},$$

なる数式で計算される。ここで、熱力学第1法則の数式から、 $\Delta Q = \Delta U + p\Delta V$ が成立すること、さらに、定積の条件 $\Delta V = 0$ に注意すると、定積比熱は、

$$C_V = \left(\frac{\Delta U}{\Delta T} \right)_V,$$

のように書くことができる。数式に記述した微小変化量がゼロに近づけていった極限を考えると、この数式は、

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad (2.4)$$

のように偏導関数で記述できる。つまり、定積比熱は内部エネルギーを温度について偏微分した偏導関数で与えられる。

定圧比熱を計算するための準備として、 p を一定に保った条件で物質に加えられる微小熱量 ΔQ を計算すると、

$$\Delta Q = \Delta U + p\Delta V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \Delta V + p\Delta V,$$

が得られる。この計算では内部エネルギー U が状態量であることからその全微分表現を利用した。右辺の第1項に定積比熱が含まれているため、

$$\Delta Q = C_V \Delta T + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \Delta V, \quad (2.5)$$

のように数式変形できる。定圧比熱は圧力を一定に保って温度上昇させる場合の比熱である。この場合、加熱の過程で体積が膨張するので、加えた熱量が部分的に膨張のための仕事に使用される。よって、定圧比熱は定積比熱より大きくなることが予想される。この数式に $1/\Delta T$ を乗じると、

$$C_P = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad (2.6)$$

が得られる。ここで、

$$H = U + pV, \quad (2.7)$$

なる量を定義すると、 p が一定の条件で $\Delta H = \Delta Q$ が成立するので、

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p, \quad (2.8)$$

なる簡単な数式で定圧比熱が表現できる。新たに定義された量 H は**エンタルピー**と呼ばれる。定義式から明らかなように、エンタルピーはエネルギーと同じ単位で表される物理量である。

2.2.3 気体の内部エネルギー

内部エネルギーは一般的に、温度の関数であり、体積の関数でもある。しかし、気体の場合、内部エネルギーは体積にはほぼ依存せず、温度のみの関数となる。気体の場合に特別に成立するこの性質は、ゲイリュサック・ジュールの実験で確かめられた。

図 2.1 に示すように、断熱材の箱の中に容器 A と容器 B を入れ、その周りを水で満たしておく。このとき、容器 A に気体を詰め込んでおき、容器 B は排気して真空状態にしてある。容器 A と容器 B の間の通路は弁でふさいでいる。弁を開くと、容器 A の気体は容器 B へ流入し、しばらくすると熱平衡状態に達する。熱平衡状態になると、容器 A と容器 B の間での気体の出入りがなくなる。ゲイリュサック・ジュールの実験によると、熱平衡後の温度は弁を開く前と変わらなかったのである。それは驚くべき事実である。ボイル・シャルルの法則によると、体積が増加すると温度が減少しそうなものである。温度が変化しないことについては気体だから成立するからくりがあるのだが、現時点でそのからくりには立ち入らないことにする。

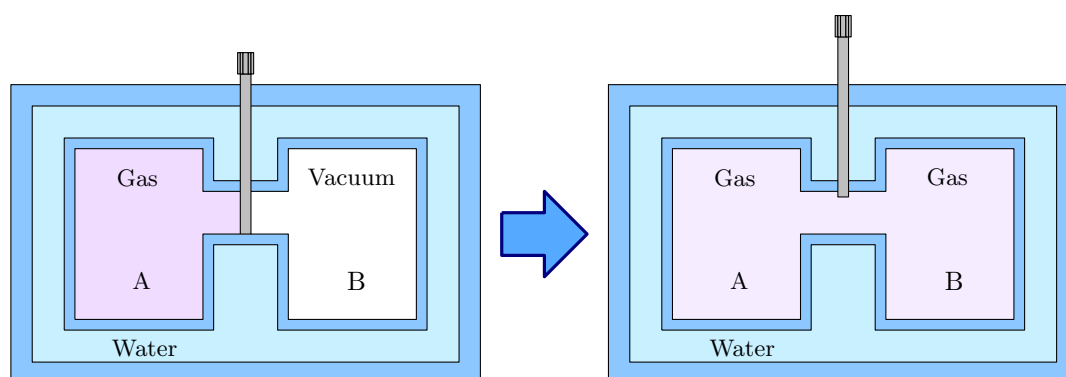


図 2.1: ゲイリュサック・ジュールの実験

気体の温度が変化しないということは、容器を取り囲む水の温度も変化していないことになる。気体は水に熱を与えてもいないし、水から熱をもらってもいないのである。言い換えると、気体が水からもらった熱量を Q とすると、 $Q = 0$ ということである。また、温度が全く変化しなかったことから、 $\Delta T = 0$ である。しかも、容器 A と容器 B の体積が変化していないので、気体は仕事もしていない。気体が外に作用させた仕事を W とすると、 $W = 0$ である。熱力学第1法則は $\Delta U = Q + W = 0$ のように書ける。この量は、内部エネルギーの変化量であるので、全微分表現を書くと、

$$dU = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = 0,$$

となる。ゲイリュサック・ジュールの実験では温度変化がなかったので $dT = 0$ である。

したがって、その実験は、

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0, \quad (2.9)$$

を主張しているのだ。したがって、気体の内部エネルギーは体積に依存せず、温度のみの関数である。記号で書くと、 $U = U(T)$ である。ただし、これが厳密に成立するのは理想気体の場合である。さらに、定積比熱 C_V は内部エネルギーの温度についての偏微分であるので、これも温度のみの関数 $C_V = C_V(T)$ である。よって、気体の内部エネルギーは

$$U = \int_{T_0}^T C_V(T) dT + \text{const},$$

で与えられるのだ。なお、 T_0 は基準とする温度である。右辺の定数 (const) は温度や体積、圧力に依存しない定数である。

理想気体の場合、気体に与えられる微小な熱量 ΔQ は、

$$\Delta Q = C_V dT + p dV,$$

を満たす。この数式は、与えられた熱量が、温度上昇に $C_V dT$ だけ使われるだけでなく、膨張することによって $p dV$ の仕事を外部に与えることを意味する。気体分子の数を 1 mol とすると、その状態方程式 $pV = RT$ を圧力一定の条件で微分すると、 $p dV = R dT$ となる。したがって、理想気体について、

$$p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = R,$$

が成立する。この数式を (2.6) に代入すると、理想気体の等積比熱:

$$C_p = C_V + R, \quad (2.10)$$

が得られる。これは、気体分子 1 mol あたりの比熱を表しているので、 C_p は定圧モル比熱、 C_V は定積モル比熱と呼ばれる。定圧比熱の方が大きいということは、体積一定で温度を上昇させるよりも圧力一定で温度を上昇させる方が熱量を多く必要とするのである。前に述べたように、与えた熱量の一部が膨張させるための仕事に使用されるからである。モル比熱の間の関係式 (2.10) は**マイヤーの関係式**と呼ばれる。

2.2.4 気体の断熱変化

ピストンがついた容器に空気を入れ、空気を圧縮すると内部の空気の温度が上昇する。とはいえ、その現象は明示的に熱をもらっているわけではない。そのように、熱量の出入

がなく物体を圧縮させたり、膨張させたりする変化を**断熱変化**と呼ぶ。熱量の出入りがないので、断熱変化は、

$$\delta Q = dU + p dV = 0,$$

が条件である。なお、熱量は状態量でないので全微分表現ができないので、微小量を表す d のかわりに δ を用いている。理想気体では $dU = C_V dT$ が成立し、ボイル・シャルルの法則によって $p = RT/V$ であるので、微小の熱量は、

$$\delta Q = C_V dT + \frac{RT}{V} dV = 0,$$

なる関係式に書き直すことができる。この関係式は、

$$\frac{C_V}{T} dT = -\frac{R}{V} dV,$$

なる変数分離の微分方程式に変形でき、さらに、マイヤーの関係式 $R = C_p - C_V$ に注意すると、

$$\frac{dT}{T} = -\left(\frac{C_p}{C_V} - 1\right) \frac{dV}{V},$$

のように変形できる。ここで、 $\gamma \equiv C_p/C_V$ なる記号を定義すると、微分方程式は、

$$\frac{dT}{T} = -(\gamma - 1) \frac{dV}{V}, \quad (2.11)$$

となる。この微分方程式を解くと、 $T = \alpha V^{-(\gamma-1)}$ なる解が得られる。ここで、 α は定数である。この解は、

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}, \quad (2.12)$$

のように書かれることが多い。この関係式をボイルシャルルの法則 $PV/T = \text{const}$ に代入すると、

$$PV^\gamma = \text{const}, \quad (2.13)$$

が得られる。この関係式は**ポアソンの法則**と呼ばれる。これら2つの関係式のうち(2.12)が、気体を圧縮したときに温度が上昇することを表している。例えば、空気の場合比熱比が $\gamma \simeq 1.4$ である。前章で取り上げたディーゼルエンジンの場合、ピストンによる圧縮比を16とすると、圧縮前のシリンダ内の温度を 25°C とすると圧縮後の温度は、

$$16^{1.4-1} \times (273.15 + 25) \text{ K} = 903 \text{ K},$$

となる。この温度は摂氏温度では 630°C である。この温度は軽油の発火点を超えているため、自然発火する、というというのがディーゼルエンジンの仕組みである。

2.2.5 大気の圧力と温度

前項までに学んだ内容の応用として大気の圧力と温度について考察しよう。地球の表面には大気が積み重なり、その中で我々は暮している。流体力学によると、我々の上に積み重なる大気の重量が大気圧となる。地表面からの高さを z 、空気の密度 (単位体積当たりの質量) を $\rho(z)$ としたとき、大気圧 p は、

$$p = \int_0^{\infty} \rho(z) g dz,$$

となる。ここで、 g は地表面での重力加速度であり、重力加速度は一様であるとした。つまり、地球が丸いことは考慮していない。これを高度 z における大気圧 $p(z)$ に書き換えることは容易であり、

$$p(z) = \int_z^{\infty} \rho(\zeta) g d\zeta,$$

となるはずである。この数式を z について微分すると、

$$\frac{dp}{dz} = -\rho(z) g, \quad (2.14)$$

が得られる。ここで、 ρ を別の記号を用いて (2.14) を解くことができるように変形しよう。それには、気体の状態方程式 $pV = nRT$ に注目する。状態方程式から即座に導かれる $n/V = p/RT$ は単位体積に含まれる気体分子のモル数である。モル数は物質の質量を考える際に便利な単位であり、1 モルの物質の質量は、その物質分子の質量数をグラム単位で表示すればよい。例えば、酸素分子 $^{16}\text{O}_2$ は質量数 16 の酸素原子が 2 個で構成される分子であるので、分子の質量数は 32 である。酸素分子 1 mol の質量は 32 g というのである。つまり、単位体積あたりのモル数に (キログラム表示で) 質量数を乗じれば、密度が得られる。したがって、キログラム表示の質量数を M とすれば、

$$\rho = \frac{nM}{V} = \frac{pM}{RT},$$

となる。これを (2.14) に代入すると、微分方程式:

$$\frac{dp}{dz} = -\frac{Mg}{RT} p,$$

が得られる。ここで、温度 T が一定だと仮定すれば、この微分方程式は容易に解くことができ、

$$p(z) = p_0 e^{-Mgz/RT}, \quad (2.15)$$

が得られる。ただし、 p_0 は地表面 $z = 0$ における大気圧とする。この数式で計算した大気圧は、高さ (altitude) との関係グラフ表示すると図 2.2 のようになる。現実的ではないが、このグラフはあらゆる高さにおいて気温が 15°C で一定という条件で計算した結果である。例えば、富士山の山頂 ($z = 3776 \text{ m}$) では $p = 64.7 \text{ kPa}$ となり実際の気圧とよく一致している。エベレストの山頂 ($z = 8848$) の計算結果は (35.5 kPa) となり、実際の気圧より 15 %ほど高い。

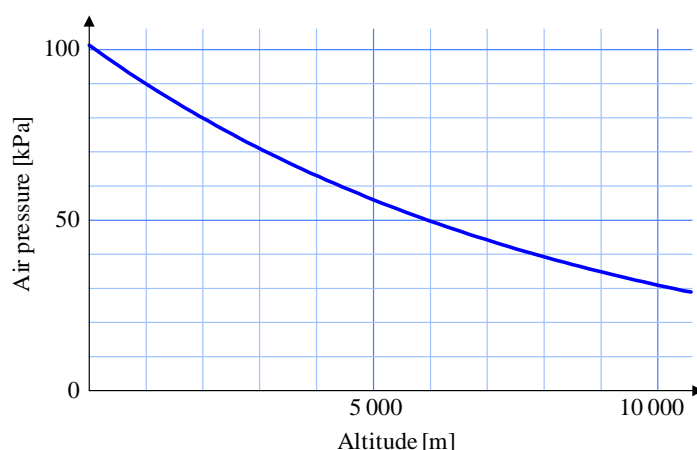


図 2.2: 数式 (2.15) で計算した大気圧 ($T = 15^\circ\text{C}$)

断熱変化の応用 高い山に登ると気圧の低下と同時に気温が低下することが経験的に知られている。その事実を考えると、上のように温度一定は正しいモデルと言えない。そこで、温度変化を許容したモデルを考えよう。

気圧が低下すると体積が膨張し、しかも、その際に熱の出入りがないと考えると、それは断熱膨張である。断熱膨張により、 $TV^{\gamma-1} = \text{const.}$ なる関係式から温度が下降するのである。関係式 (2.12) と (2.13) を組み合わせると、ただちに、

$$p = p_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\gamma/(\gamma-1)},$$

なる関係式が得られる。この式に含まれる定数 T_0 と p_0 は、基準となる温度と圧力である。地表面において温度 T_0 で気圧 p_0 であると考えればよい。この関係式を (2.14) に代入して p を消去すると、

$$\frac{dT}{dz} = -\frac{Mg}{R} \left(1 - \frac{1}{\gamma} \right),$$

なる非常に簡単な微分方程式が得られる。したがって、

$$T = T_0 - \frac{Mg}{R} \left(1 - \frac{1}{\gamma} \right) z, \quad (2.16)$$

となる。この結果を用いると、気圧については、

$$p = p_0 \left[1 - \frac{Mg}{RT_0} \left(1 - \frac{1}{\gamma} \right) z \right]^{\gamma/(\gamma-1)}, \quad (2.17)$$

であることが導かれる。これらの解に、空気の質量数、重力加速度、気体定数など具体的なパラメータを代入すると、

$$T = T_0 - 0.00976z,$$

$$p = p_0 \left(1 - \frac{0.00976z}{T_0} \right)^{3.50},$$

が得られる。この数式によって計算される気圧をプロットすると図 2.3 に dry air と記した曲線を描く。この計算結果によると、富士山頂の気圧は 62.7 kPa, エベレスト山頂の気圧は 29.1 kPa となり、現実の値 (同図の wet air と記した曲線) よりわずかに低い。わずかに

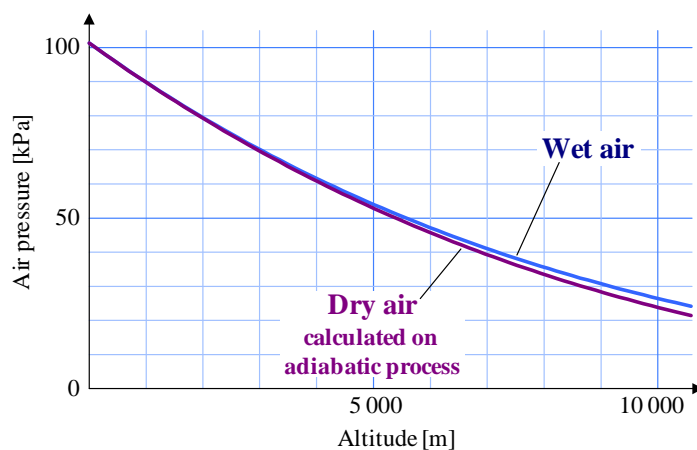


図 2.3: 湿潤空気 (wet air) と乾燥空気 (dry air) の大気圧 ($T_0 = 15^\circ\text{C}$)

低い値となったのは、高さに対する気温の低減率である。得られた公式では、高さ 100 m あたり気温が 0.976°C 下がる計算になる。これは一般に知られた 100 m あたりの気温減率 0.65°C より大きな値である。実は、大気には水蒸気が含まれていて、断熱変化で気温が下がると露点に達し水蒸気が少しずつ凝縮する。凝縮する際に熱を発するので、実際の気温減率は地球全体の平均として、100 m あたり 0.65°C 程度になる。高さ z に対する気温と気圧は、

$$T = T_0 - 0.0065z,$$

$$p = p_0 \left(1 - \frac{0.0065z}{T_0}\right)^{5.2553},$$

で計算される。平成 26 年度理科年表によると、この関係式は高さ 11 km 程度まで成立する。一方、乾燥した空気であれば、断熱変化から理論計算したとおり、100 m あたりの気温減率が 0.976°C になる。

湿った空気と乾燥した空気の気温減率の違いは、真夏にフェーン現象という形で現れる。湿った空気は、山を上昇する際にすぐに露点に達して雲を形成する。このとき、100 m の高さを上るごとに気温が 0.6°C ずつ減少する。雲は山を上昇しながら雨を降らせ、山を越える頃には雨が尽き、空気が乾燥したとする。乾燥して冷えた空気は山の反対側の斜面を急速に下り、その際に断熱圧縮によって 100 m 下るごとに気温が 0.976°C 上昇する。例えば、海拔 0m の A 市と B 市が 2000 m の山を挟んで立地している。A 市の気温が 28.0°C のとき、湿った空気が山を駆け上りながら雨を降らせる。山頂で雨が尽き、その時の気温は 15°C となる。乾いた空気は反対側の斜面を下り、B 市に到達するときには気温は 34.5°C になっている。

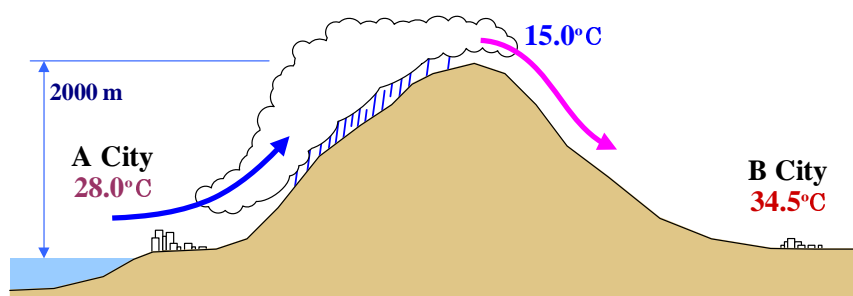


図 2.4: フェーン現象の原理

2.2.6 空気中の音速

音は空気密度のひずみが伝搬する波動現象である。弾性体の物理学によると、ひずみの伝搬速度は密度 ρ とヤング率 η によって決定される。密度とは単位体積あたりの質量である。ヤング率は単位体積の弾性体がある軸方向に圧縮する力を表現する量である。例えば、表面積 S で長さ L の物質を、長さ方向に ΔL だけ縮めるのに力 F を要したとすると、ヤング率 η は、

$$\eta = \frac{F/S}{\Delta L/L},$$

で定義される。この定義式から、ヤング率は弾性体の長さの変化率に対する単位当たりの弾性力の比例係数である。弾性体の物理学によると、その弾性体は速度:

$$v = \sqrt{\frac{\eta}{\rho}}, \quad (2.18)$$

でひずみが伝搬することが知られている。歴史的には、ニュートンが理想気体の理論から音速を計算したが、その計算は誤っていた。それから 100 年後、ラプラスがやはり、理想気体の理論から音速を再計算し、正解に至った。参考のため、ニュートンの誤った方法も含めて音速を計算しよう。

ニュートンの計算 表面積 S で長さ l の気体の塊を考えよう。この状態で気体の圧力は p であるとする。この気体の塊を長さ $l - dl$ に縮める場合を考えよう。ボイル・シャルルの法則によると、 pV が一定であるので、 $p dV + V dp = 0$ が成立する。この関係を使うと、空気の塊の長さが $l - dl$ になったとき、気体の圧力は、

$$p + dp = p + \frac{p dl}{l},$$

となる。一方、この気体の塊のヤング率を η としたとき、この塊を $l - dl$ 縮めるための微小な力を df とする。そのとき、 $df = \eta S dl/l$ が成立する。この微小な力は、 $S \eta dp$ と等しいはずだから、

$$\eta = p,$$

が成立する。一方、密度 ρ は既に前項で計算して、

$$\rho = \frac{pM}{RT},$$

であることがわかっている。ここで、 M は気体の質量数をキログラム単位で表記した量である。したがって、音速は、

$$v = \sqrt{\frac{\eta}{\rho}} = \sqrt{\frac{RT}{M}},$$

で計算できる。温度 15°C とし、物理定数を代入すると、 $v = 287.6 \text{ m/s}$ が得られる。我々が知っている音速より 15 %程度小さい。計算前に述べたようにニュートンの計算は誤っているのだ。

ラプラスの計算 ニュートンの計算で誤っていたのは、温度が一定であると考えたことである。熱量の出入りをゼロにしても圧縮すれば気体の温度は上昇する。つまり、音が伝搬する間、そのひずみによって温度が急激に変化している。熱量の出入りがゼロであることから、等温ではなく、断熱過程で計算すべきである。断熱過程では、 pV^γ が一定である。これを微分すると、 $V dp + \gamma p dV = 0$ が得られる。ニュートンの計算と同様の考察によって、気体の塊のヤング率が、

$$\eta = \gamma p,$$

であることが導かれる。したがって、音速は、

$$v = \sqrt{\gamma \frac{RT}{M}}, \quad (2.19)$$

なる公式で計算できる。空気の比熱率が $\gamma \simeq 1.4$ であるので、温度 15°C のとき、音速は 340.3 m/s となる。この値は我々が知っている音速と一致する。ここで、摂氏温度 $t^\circ\text{C}$ ($T = 273.15 + t$) を用いると、摂氏ゼロ度付近では、

$$v \simeq \sqrt{\frac{273.15\gamma R}{M}} \left(1 + \frac{t}{546.3}\right) = 331.3 + 0.606t \text{ [m/s]},$$

なる近似式で音速が計算できることがわかる。ここでは、断熱変化を利用して音速を計算したが、実は、音速は比熱比を計測するために利用される。本書の後の章で示すとおり、1原子分子では $\gamma \simeq 5/3$ 、2原子分子では $\gamma \simeq 7/5$ となるが、その他の分子では、比熱比は分子構造に依存し、簡単な数式で計算できない。そのため、音速を計測し、(2.19) を利用すれば比熱比がわかるのである。

2.3 熱機関と効率

蒸気機関や、自動車のエンジンのような内燃機関は与えた熱量を仕事に変換する。しかし、与えた熱量をすべて仕事に変換できないことは、経験的に知られている。与えた熱量を無駄なく仕事に変換できていることを示す指標として効率を用いる。本節では、熱機関とその効率を取り扱う。

2.3.1 熱機関

熱機関の例として、18世紀の後半にワット (James Watt) が蒸気機関を改良し、19世紀のなかばには蒸気機関車と蒸気船が実用化された。これにつれて、蒸気機関が熱量を仕事に変換する効率について研究が進んだ。

蒸気機関以外であっても、熱量を仕事に変換する装置は**熱機関**と呼ばれる。熱機関の効率を研究することによって、熱に関する学問は大きく進歩した。その発端となったのはカルノー (N. Carnot) の研究である。カルノーの研究は、熱利器が第1法則より前であったので、熱の本質について誤った考えもあったようだが、熱機関に関する考察の方向や得られた結果が正しいことが後に認められた。本書でも、それにならい、まずカルノーサイクルを導入し、熱力学の基本報告を考察する手段を準備する。

熱機関は繰り返し動作をするため、循環して運転する必要がある。熱機関は熱量を仕事に変換するため特定の物質を利用することが多い。その特定の物質は**作業物質**と呼ばれる。例えば、蒸気機関の作業物質は蒸気である。無駄のない理想的な熱機関では作業物質は捨てられることなく、熱機関の運転に対して熱をくわえられて膨張し、圧縮され、冷却され、さまざまな変化を経るが1周期の後に初期状態に戻る。このように、繰り返し変化する過程は**循環過程**、または、**サイクル**と呼ばれる。

循環過程による熱機関の簡単な例として、等温過程と断熱過程による熱機関を考えよう。その熱機関は、低温の熱源 (低温源 θ_1) と、高温の熱源 (高温源 θ_2) が備えられている。熱機関は次の4段階の過程で構成される循環過程で動作する。なお、すべての過程は準静的過程とする。その過程を p - V 線図で描くと図***のようになる。

過程 AB は等温過程である。これは、作業物質を高温源 θ_2 と接触させ、膨張させる過程である。作業物質が理想気体であれば、 p は V に反比例する。

過程 BC では、熱源を切り離し、作業物質を断熱膨張させる。等温過程に比べ、断熱過程のほうが p - V 線図での傾きが急であるので、曲線は B で折れ曲がり、C に到達する。例えば、作業物質が理想気体であれば p は V^γ に反比例する。

過程 CD は作業物質に低温源 θ_1 を接触させた等温過程である。等温過程の終点 D は、次の過程で開始点 A に戻れるように選んでいるとする。

過程 DA では、熱源を切り離し、作業物質を断熱圧縮させる。初期の体積まで圧縮したとき、圧力も初期の値に戻る。つまり、 p - V 線図において A に戻り、循環するというわけだ。

この循環過程で熱機関が外部に作用する仕事を考えよう。微小の体積増加 dV があったとき、熱機関は $p dV$ の仕事を外部に与えたことは既に説明したとおりである。つまり、循環過程で熱機関が外部に与えた仕事は、

$$W = \left(\int_A^B + \int_B^C + \int_C^D + \int_D^A \right) p dV,$$

となるはずである。まず、AB間の積分は V が増加する方向の積分であるので、図形 $ABB'A'$ の面積と一致する。BC間の積分も同様である。一方、CD間の積分は V が減少する方向の積分であるので、図形 $DCC'D'$ の面積に負の符号(マイナス)を付した値と一致する。DAの積分も同様である。循環過程で熱機関が外部に与える仕事は、これらの和であるので、図形 $ABCD$ の面積である。

作業物質は等温変化 AB の間に高温源 θ_2 から熱量 Q_2 を受け取り、等温変化 CD の間に低温源 θ_1 へ熱量 Q_1 を放出したとしよう。断熱変化での熱の出入りがないので、循環過程の間に熱機関が受け取った熱量は $Q_2 - Q_1$ となる。循環過程で熱機関は初期状態に戻っているはずだから、受け取った熱量が外部に仕事として放出されているはずである。そのため、

$$W = Q_2 - Q_1,$$

なる等式が成立するはずである。

上に述べたような循環過程は理想的な過程であり、現実的ではない。このような理想的な過程は**カルノーサイクル** (Carnot's cycle) と呼ばれる。この循環過程の作業物質は、気体でなくてもよい。ただし、作業物質として気体を使うのであれば、図***のようにピストン付きのシリンダによってクランクを回す機構が一例となるだろう。図中の F_W は過程の循環を補助するためのフライホイールである。シリンダとピストンは断熱材でつくられていて、シリンダの底面のみが熱を通すことができる。循環過程中の各サイクルに対応し、シリンダの底面に高温源 θ_2 、低温源 θ_1 、断熱材 R を接触させることによって、上で説明した循環過程が実現できる。

カルノーサイクルは現実の熱機関ではないが、熱力学の議論にとってきわめて重要である。カルノーサイクルは2つの熱源の間で動作することが特徴である。上で説明したように、カルノーサイクルが外部に与える仕事は図形 $ABCD$ の面積で与えられる。仮に、断熱

過程がなくなれば、曲線 AB と曲線 CD が重なってしまうため、図形の面積がゼロになる。つまり、外部への仕事がゼロになってしまうのだ。カルノーサイクルが外部に仕事をするためには断熱過程が必要なのだ。

カルノーサイクルのすべての過程は準静的であるので、逆にたどることが可能である。つまり、カルノーサイクルは可逆である。逆にたどるということは、図***の p - V 線図において反時計回りに回すということである。そのような逆回転をすれば、外から仕事を受け取り、低熱源から熱量 Q_1 を受け取り、高熱源に熱量 Q_2 を渡す。定熱源が有限の熱容量を有するのであれば、逆回転によって低熱源はさらに冷却される。

熱機関が外部に与えた仕事を、循環過程の間に外部から受け取った熱量に対する比率で表現した量は熱機関の効率と呼ばれる。図***のカルノーサイクルの例では、高熱源から受け取った熱量が Q_2 、低熱源に渡した熱量が Q_1 、外部に作用した仕事が $W = Q_2 - Q_1$ である。したがって、この熱機関の効率は、

$$\eta = \frac{W}{Q} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2}, \quad (2.20)$$

で与えられる。

2.3.2 不可逆現象

空気抵抗や支点との摩擦がなければ振り子は開始点と同じ高さまで振り上がり、1 周期の後にもとの位置に戻る。落下した球は床との間で完全弾性衝突をすれば、必ず、もとの高さまで跳ね上がる。これらの運動をビデオ撮影して逆再生したとしても、不自然さを感じないだろう。このような現象は可逆である。

日常で観測される現象のほとんどは不可逆である。現実的な振り子は空気抵抗があるし、支点との間での摩擦があるので、振り子は開始点の高さまで振り上がることはない。床の上で台車を滑らせると、床との摩擦のため台車は減速する。減速によって減少した運動エネルギーは、摩擦によって熱に変換されたのだ。床から台車が熱を受け取って、それを運動エネルギーに変換して走り出すことはない。摩擦によって熱が発生する現象は不可逆なのである。

可逆変化は物体系を初期状態に戻し、外部にも影響を残さないようにできる変化のことである。不可逆とは、どのような方法を使っても、外部に影響を残さないように物体系を初期状態に戻すことができないことを意味する。

不可逆変化とは熱現象にとって極めて重要である。東京から北海道に航行するフェリーを考えよう。フェリーは燃料を使ってエンジンを動作させ、航路を渡る。その結果は不思議

議である。出発するときも到着したときもフェリーは静止しているのだから運動エネルギーの変化がない。高ささえも変わっていないので、重力に対して仕事をしたわけでもない。航行中にエンジンが作用した仕事は何に使ったのか？ エンジンは、海水が船体に及ぼす抵抗力に打ち勝つためにスクリューを回して仕事をしていたのだ。スクリューを回す仕事は海水の摩擦によって熱に変化する。つまり、フェリーの航行によって、海水はごくわずかに温度が上昇していたのだ。逆に、海水の熱をスクリューを回す仕事に変換し、他に何の影響も与えない装置がつくれれば、海水から熱をとるだけで燃料を使うことなく航海が可能になる。海水の内部エネルギーはほぼ無尽蔵であるし、スクリューの回転によって熱が海水に戻るのだから、エネルギー資源をまったく必要としない機関が実現できたことになる。ただし、そんな都合の良い話はあるまい。

特定の熱源から熱をとり、これをすべて仕事に変換して、他に何の影響も与えないで周期的に動作する機関を**第2種の永久機関**と呼ぶ。第2種の熱機関は、海水や空気などほぼ無限に存在する内部エネルギーを吸収するのであるから決してエネルギー保存則に反することはない。しかし、摩擦の存在を経験的に知っているから、熱を仕事に変換する際に他に影響を与えない機関は不可能であると考えられる。

2.4 熱力学第2法則

前節で第2種の熱機関を定義し、経験的にそのような熱機関が不可能であると考えられることを述べた。証明こそはできないものの、第2種の熱機関が不可能であることは自然なことである。それを法則として提唱するのが熱力学第2法則である。

2.4.1 熱力学第2法則

熱力学の第2法則には様々な表現がある。その表現の例として、クラジウスの原理、トムソンの原理、プランクの原理を紹介しよう。どの原理も文章を読んだだけではわかりづらいので、その後に解説する。

クラジウスの原理 低温の物体から高温の物体へ熱が移る際に、他に何の変化も起きないことはあり得ない。

トムソンの原理 一つの熱源から正の熱を受け取り、これをすべて仕事に変える以外に、他に何の変化も起こさないようにするサイクルは存在しない。

プランクの原理 摩擦によって熱が発生する現象は不可逆である。

熱力学第2法則の表現は、どれをとっても非常にわかりづらい。クラジウスの原理は、低温の物体から高温の物体に熱が移ると、必ず、何らかの痕跡が残るという意味である。痕跡が残るのは、低温から高温の物体に熱が移るときだけである。その逆として、高温から低温の物体に熱が移る際には、何の痕跡も残さないことが可能である、と解釈してもよいだろう。その一例は、コップに入れた湯が冷めていくことである。冷めた湯は、二度と元の温度には戻れないのである。クラジウスの原理は、高温から低温の物体へ熱が移る過程は不可逆である、と言い換えてもよい。

トムソンの原理はさらにわかりづらい。トムソンの原理は、受け取った熱を仕事に変換すると、必ず、何らかの変化が起きることを意味している。トムソンの原理の逆の過程として、仕事を熱に変えることはできる。摩擦力を利用して運動する物体を停止させることが一例である。摩擦によって、熱が発生するので、仕事が熱に変換されたことになる。しかし、その逆は不可能である。もしそれが可能であれば、熱を取り出して仕事に変換することが無条件にできる。これを繰り返すと、物体を永久に冷却できるのである。これはクラジウスの原理にも反するので、トムソンの原理はクラジウスの原理と等価である。

プランクの原理は摩擦が伴う現象が不可逆であることを意味している。もし、摩擦で生じた熱が完全に仕事に変換できるなら、トムソンの原理に矛盾する。したがって、摩擦が伴う現象は不可逆なのである。

2.4.2 可逆機関の効率

既に学んだように、理想的な熱機関であるカルノーエンジンは可逆機関である。可逆機関は現実に存在しないが、熱力学第2法則によると、可逆機関の効率に対して重要な性質が成立する。

カルノーの定理 温度が決められた2つの熱源の間で動作する可逆機関の効率は、すべて等しく、これらの熱源の間で動作する不可逆機関の効率は可逆機関の効率より小さい。可逆機関の効率は、2つの熱源の温度だけで決まり、これらの熱源の間で働く熱機関の中で最大の効率を示す。

証明 高熱源 θ_2 と低熱源 θ_1 をある可逆の熱機関 E でつないだとき、高熱源から熱機関 E に熱量 Q_2 が渡され、熱機関は外部から仕事 W を作用させ、低熱源に熱量 Q_1 を放出する。熱量 Q_1 は熱機関 E の排熱であるので、 $W = Q_2 - Q_1$ の関係が成立する。さらに、高熱源と低熱源を不可逆の熱機関 E' でつなぐ。図 2.5 に示すように、可逆の熱機関 E を逆方向に動作させ、不可逆の熱機関 E' を通常の方法に動作させる。逆方向に動作しているため、熱

機関 E は低熱源から熱量 Q_1 を受け取り、外部から仕事 W を受ける。その結果として、高熱源に熱量 Q_2 を放出する。高熱源は、不可逆の熱機関 E' に熱量 Q'_2 を渡す。熱機関 E' はその熱を受けて、外部に仕事 W' を与え、低熱源に熱量 Q'_1 を放出する。その熱量は、熱機関 E' の排熱であるので $W' = Q'_2 - Q'_1$ が成立する。

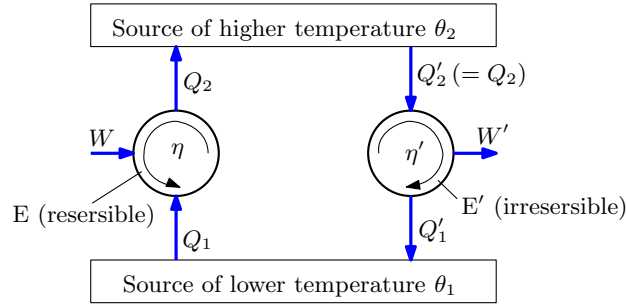


図 2.5: カルノーの定理の証明における熱機関

非可逆の熱機関 E' の規模は任意であるので、 $Q'_2 = Q_2 > 0$ となるような規模を選んだと仮定する。その上で、可逆の熱機関 E と不可逆の熱機関 E' の組み合わせを全体の熱機関と考えよう。その全体の熱機関が外部に与える仕事と、低熱源に放出する熱量は、

$$W^* = W' - W, \quad (2.21a)$$

$$Q^* = Q'_1 - Q_1, \quad (2.21b)$$

のように表される。なお、既に述べたように $Q'_2 = Q_2$ であるから、高熱源への熱の出入りは完全に相殺されている。これも既に述べたことだが、

$$W' = Q_2 - Q'_1, \quad Q' = Q_2 - Q_1,$$

であるから、

$$W^* = W' - W = Q_1 - Q'_1 = -Q^*,$$

が成立する。熱量 Q^* が低熱源に放出される熱量であることを考えると、熱機関は低熱源から $-Q^*$ の熱量を受け取ると考えることもできる。その結果、熱機関が受け取った熱は仕事 W^* に変換される。もし、 $W^* > 0$ であれば、熱機関は受け取った熱を外部への仕事に変換し、熱を発生させないのであるから、熱力学第2法則、特にトムソンの原理に反する。熱力学第2法則を満たすには $W^* \leq 0$ でなければならないのだ。つまり、

$$Q^* \geq 0,$$

でなければならないのだ。関係式 $Q^* = Q'_1 - Q_1$ に注意すると、 $Q'_1 \geq Q_1$ が得られ、この不等式から、

$$\frac{Q'_1}{Q'_2} \geq \frac{Q_1}{Q_2},$$

が導かれる。熱機関の効率が $\eta = 1 - Q_1/Q_2$ と $\eta' = 1 - Q'_1/Q'_2$ であることに注意すると、

$$\eta' \leq \eta,$$

が得られる。この結果から、可逆の熱機関の効率は、いかなる不可逆の熱機関の効率よりも大きいことが導かれる。言い換えると、可逆機関の効率は、あらゆる熱機関の効率の理論的な上限である。

熱機関 E' も可逆である場合を考えてみよう。その場合、これまでの議論における熱機関 E と E' の役割を交換して議論してもよい。つまり、プライム (') つきの記号となしの記号を入れ替えればよく、その結果、 $\eta' \leq \eta$ が得られる。当然、前の議論で導いた $\eta \leq \eta'$ を同時に満足しないといけなから、熱機関 E' が可逆であれば、 $\eta = \eta'$ となる。この結果は、あらゆる熱機関の中で可逆の熱機関の効率が最大であることを意味すると同時に、あらゆる可逆の熱機関がすべて同じ効率であることを意味している。これより、可逆の熱機関の効率は接している熱源の温度にしか依存しないと主張できる。¶

上に記述した証明の最後で、可逆機関の効率は接している熱源の温度にしか依存しないと主張している。その理由について補足しよう。上の証明では可逆機関の体積や、サイクルの具体的な構成について一切、記述していない。にもかかわらず、熱機関 E と熱機関 E' の効率が等しいのである。つまり、熱機関の効率は、 E と E' で共通する何かに依存すると考えるべきである。熱機関 E と E' は、ともに共通の熱源 θ_1 と θ_2 につながっている。つまり、2つの熱源の間で共通しているのは、つながっている熱源の温度ということになる。したがって、熱機関の効率はつながっている熱源の温度のみに依存すると推測できるのである。

2.4.3 熱力学的な温度目盛り

前項で示したように、可逆な熱機関の効率はつながっている熱源の温度にしか依存しない。つまり、熱源の温度がわかれば可逆な熱機関の効率が一意的に決まってしまうのである。これを利用して、可逆な熱機関の効率を計測することができれば、その効率から温度が決定できるのではないか。

可逆な熱機関 E_{21} を高熱源 θ_2 と低熱源 θ_1 につなぐ (図 2.6 の上半分)。記号 θ_2 と θ_1 は熱源の温度 ($\theta_2 > \theta_1$) である。この熱機関の効率は、

$$\eta_{21} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2},$$

となる。熱機関 E_{21} は可逆であるので、効率 η は熱源の温度のみの関数と考えられる。と

いうことは、 Q_1/Q_2 も熱源の温度のみの関数であると考えてよい。そこで、

$$\frac{Q_1}{Q_2} = f(\theta_2, \theta_1),$$

とおこう。関数 f の第1変数は高熱源の温度、第2変数は低熱源の温度である。低熱源 θ_1 にもう一つ可逆な熱機関 E_{10} に熱を渡せるように接続し、その排熱をさらに温度が低い熱源 θ_0 につなぐとしよう (図 2.6 の下半分)。新たな記号 θ_0 も熱源の温度 ($\theta_1 > \theta_0$) である。

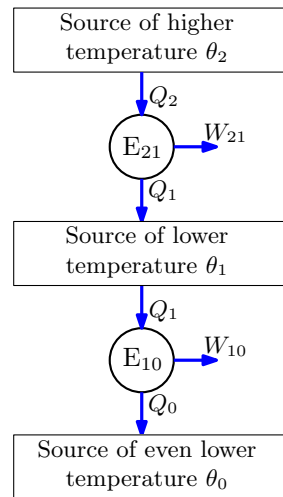


図 2.6: 高温から低温へ連続で接続される可逆機関

上と同様に熱機関 E_{10} 関しても、

$$\frac{Q_0}{Q_1} = f(\theta_1, \theta_0),$$

が成立するはずである。熱機関 E_{21} と E_{10} をまとめて一つの熱機関とした複合熱機関 E を考えると、その効率は、

$$\eta = 1 - (1 - \eta_{21})(1 - \eta_{10}),$$

となるはずである。なぜなら、熱機関 E_{21} から放出される Q_1 は仕事に使われなかった余剰の熱量であるので、 $Q_1 = (1 - \eta_{21}) Q_2$ が成立する。さらに、熱機関 E_{10} で仕事に使われなかった余剰の熱量は $Q_0 = (1 - \eta_{10}) Q_1 = (1 - \eta_{10})(1 - \eta_{21}) Q_2$ だからである。この熱量は、複合熱機関 E の余剰熱量でもあるのだ。複合熱機関の効率は、

$$\eta = 1 - (1 - \eta_{10})(1 - \eta_{21}) = 1 - f(\theta_1, \theta_0) f(\theta_2, \theta_1),$$

と表すことができる。この複合熱機関は、高熱源 θ_2 から熱量 Q_2 を受け取り、低熱源 θ_0 へ熱量 Q_0 をわたすと考えられるので、複合熱機関の効率は、

$$\eta = 1 - \frac{Q_0}{Q_2},$$

と考えられる。したがって、

$$\frac{Q_0}{Q_2} = f(\theta_1, \theta_0) f(\theta_2, \theta_1),$$

なる等式が成立するはずである。左辺と右辺を比べると奇妙である。左辺は複合熱機関が温度 θ_1 を通過していることに関係しない数式なのだが、右辺には θ_1 が含まれているのだ。ここで、 $f(\theta_2, \theta_1) \equiv g(\theta_1)/g(\theta_2)$ と考えれば、

$$\frac{Q_0}{Q_2} = \frac{g(\theta_0)}{g(\theta_1)} \cdot \frac{g(\theta_1)}{g(\theta_2)} = \frac{g(\theta_0)}{g(\theta_2)},$$

のように、 θ_1 が分子と分母で約分され、結果的に θ_1 の依存性が消える。ここで、

$$\frac{Q_0}{Q_2} = \frac{T_0}{T_2}, \quad (2.22)$$

と書いてみよう。新たに導入した変数 T_0 と T_2 はともに温度についての一意的にあたる値 $T_0 \equiv g(\theta_0)$, $T_2 \equiv g(\theta_2)$ なのである。ここで、思い切ってその関数値 T_2 と T_0 を温度目盛りとして採用するとどうだろうか？ つまり、可逆機関の効率を測定して、その結果から温度を決定するのである。これまで第1.1節で紹介した温度目盛りの設定方法では、水銀やアルコールや気体など、基準となる物質の熱膨張率に依存していた。しかし、本項で考案した方法は特定の物質によらないので、極めて客観的な温度目盛りが設定できる利点がある。

しかし、この数式では温度の比率でしか定義されていないため、絶対的な温度を定義するには、基準となる温度をあらかじめ設定しなければならない。熱力学的温度の基準温度は、水の三重点の温度であり、これが 273.16 K となるように温度を定めるとよい。

理想気体のカルノーサイクル 可逆機関の効率から決めた温度 T が理想気体の状態方程式 $pV = nRT$ に現れる温度 T と一致することを示そう。理想気体でカルノーサイクルを構成し、図 2.7 のようなサイクルをなすものとする。カルノーサイクルを構成する等温変

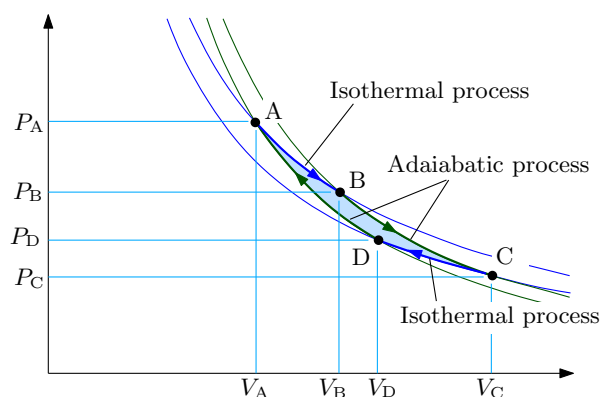


図 2.7: 理想気体のカルノーサイクル

化と断熱変化は、点 A, B, C, D で切り替わるものとする。等温変化では pV が一定であり、

断熱変化では pV^γ が一定である。等温変化 AB の間に外部に作用する仕事は、この間に吸収される熱量 Q_2 等しいので、

$$Q_2 = \int_A^B p dV,$$

である。理想気体の状態方程式に注意すると、この等温変化における温度が T_2 であるならば、熱量 Q_2 は、

$$Q_2 = nRT_2 \int_A^B \frac{dV}{V} = nRT_2 \log \frac{V_B}{V_A},$$

のように計算できる。ただし、 V_A と V_B は、それぞれ、点 A と B における気体の体積とする。カルノーサイクルの中のもう一つの等温変化 CD についても、熱源に与えられる熱量 Q_1 は同様に計算でき、

$$Q_1 = \int_C^D p dV = nRT_1 \log \frac{V_C}{V_D},$$

が得られる。一方、断熱変化では $TV^{\gamma-1}$ が一定であるので、断熱変化 BC と DA における温度と体積の関係は、

$$T_2 V_B^{\gamma-1} = T_1 V_C^{\gamma-1}, \quad T_1 V_D^{\gamma-1} = T_2 V_A^{\gamma-1},$$

が成立するので、

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D},$$

が導かれる。この関係に注意しながら、熱量の比 Q_2/Q_1 を計算すると、

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1},$$

が成立する。この等式はまさに熱力学的温度の性質 (2.22) と同一の数式である。すでに述べたように、熱力学的温度も気体温度計の温度も基準とする温度は水の三重点であり、気体温度計による温度を用いても、熱力学的温度と同一の数式が得られるので、それらの温度目盛りは完全に一致する。

熱力学的温度と気体温度計の温度が一致することは非常に都合がよい。可逆機関の効率を計測することが必要ならば温度計は大きな装置とはずだった。そもそも、可逆機関を構成できるかどうか疑問である。しかし、熱力学温度と気体温度計の温度が同じなので、理想気体の体積を計測すれば熱力学的温度が計測できるのである。

熱力学的温度の導入によって、可逆機関の効率は熱機関が接続される熱源の温度によって決まる。熱機関につながる高熱源の温度を T_2 、低熱源の温度を T_1 とすると、効率は、

$$\eta = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2},$$

によって計算できるのである。なお、不可逆機関であれば、既に説明したように、可逆機関の効率よりも低くなるので、一般的な効率は、

$$\eta \leq 1 - \frac{T_1}{T_2}, \quad (2.23)$$

のような不等式になる。等号が成立するのは可逆機関の場合であり、それが理論上の効率の上限である。この数式を見ると、機関につながる熱源の温度差が大きいほど可逆機関の効率が高くなることがわかる。可逆機関は、それと温度の熱源につながるどのような熱機関よりも効率が高いので、可逆機関は理論的な効率の上限と考えるとよい。例えば、蒸気を利用する蒸気機関の場合、高熱源はたかだか 100°C 程度であり、低熱源は外気温 15°C としよう。その程度の温度差では、蒸気機関の効率の上限は 22 % である。どんなに技術が革新しても蒸気機関の効率はその効率を超えることができない。蒸気機関の実際の効率は 10 % 程度のようなのだ。

火力発電は火力で熱した水を沸騰させて得られた蒸気でタービンを回して発電する。上に書いたように、発電効率を上げるには蒸気の温度を高くする必要がある。しかし、1 気圧では水は 100°C で沸騰するので蒸気もその程度の温度となる。高効率の火力発電所は、蒸気を 240 気圧に圧縮し、約 600°C の高熱水蒸気をタービンに吹き付ける。その効率の理論的上限は 67 % 程度になる。実際の効率は 50 % くらいである。残りの半分は地球の温暖化に使われているわけだ。

2.4.4 クラジウスの不等式

前項で可逆機関の効率は、その熱機関が接続される熱源の温度で決まり、しかも、同一の熱源に接続されるいかなる熱機関よりも効率が高いことを示した。例えば、接続される高熱源の温度を T_2 、その熱源から熱機関に与えられる熱量を Q_2 とする。一方、接続される低熱源の温度を T_1 、その熱源へ放出される熱量を Q_1 とする。その熱機関が (可逆とは限らない) 一般の熱機関であるならば、その効率は、

$$\eta = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} \leq 1 - \frac{T_1}{T_2},$$

なる不等式を満足する。この不等式は、

$$\frac{Q_1}{Q_2} \geq \frac{T_1}{T_2},$$

のように書き換えられ、さらに、

$$\frac{Q_1}{T_1} \geq \frac{Q_2}{T_2},$$

のように書き換えられる。この不等式は面白い可能性をもっている。この時点で、 Q_1 は熱機関から放出される熱量、 Q_2 は熱機関に取り込まれる熱量と定義した。ここで、 Q_1 と Q_2 をともに熱機関に取り込まれる熱量として定義するとどうなるか？ その場合、 Q_1 を $-Q_1$ で置き換えればよいので、

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0,$$

のように不等式が書き換えられる。

図 2.8 に示すように、熱機関 E に N 個の熱源 (T_0 から T_{N-1}) が接続されている場合を考えよう。上の不等式をこの熱源に拡張すると、

$$\sum_{n=0}^{N-1} \frac{Q_n}{T_n} \leq 0, \quad (2.24)$$

が成立すると予想できるだろう。この不等式は**クラジウスの不等式**と呼ばれる。図 2.8 は、熱機関に取り込まれた熱量がすべて仕事に変換されているように見えるかもしれない。取

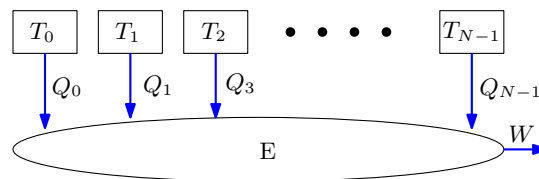


図 2.8: クラジウスの不等式における熱機関

り込まれた熱量がすべて仕事に変換されてしまうと熱力学第2法則に矛盾するのだ。そこで、図に描かれた熱量のうち、1つ以上の熱量¹が、必ず、負の値になることを約束しなければならない。

クラジウスの不等式を証明するには、図 2.8 だけでは議論を進めることができない。証明を進めるには、図を書き足して図 2.9 を考える。図 2.8 に記載された n 番目の熱源 T_n に熱機関 C_n が接続されている。熱機関 C_n はカルノーサイクルで、熱源 T から熱量 Q'_n を受け取り、外部に仕事 W_n を作用させ、熱量 Q_n を放出する。それを描いたのが図 2.9 である。

この図を見ると、全体的な複合熱機関は、熱源 T から熱量 $Q_0 + Q_1 + \dots + Q_{N-1}$ を受け取り、仕事をする熱機関とみなすことができる。接続されている熱源が1つしかないので、外部に作用する仕事は正であってはならない。例えば、 Q_n の総和が正であり、かつ、外部に作用する仕事が正であれば、取り込んだ熱量が完全に仕事に変換されたことになり、熱力学第2法則に反するからである。一方、熱量 Q_n の総和が負であり、かつ、外部に作用する仕事が正であれば、複合熱機関のエネルギー収支がゼロにできないため、熱力学第1法

¹逆に、すべての熱量が負の値であった場合、放出される仕事が負の値になる。そうすれば、外部から受けた仕事がすべて熱として放出されることを意味する。それは熱力学第2法則に反しない

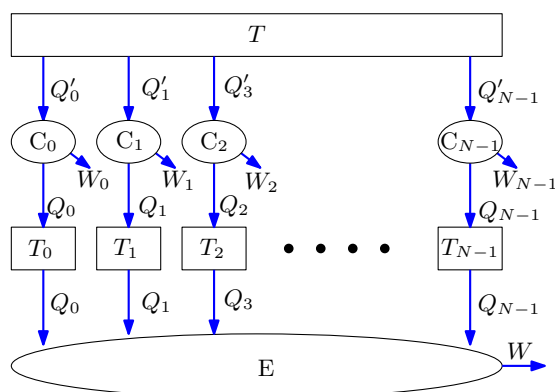


図 2.9: クラジウスの不等式の証明

則に反する。その理由によって、

$$W + \sum_{n=0}^{N-1} W_n \leq 0, \quad (2.25)$$

でなければならないのだ。また、熱機関 E に関する熱力学第1法則は、

$$\sum_{n=0}^{N-1} Q_n - W = 0,$$

と書くことができる。第 n 番目の熱源 T_n に対する熱力学第1法則から、 T_n から放出される熱量が Q_n ならば、 T_n には Q_n が取り込まれなければならない。第 n 番目の熱機関 C_n に関して、

$$\frac{Q'_n}{T} - \frac{Q_n}{T_n} = 0,$$

が成立するはずである。熱機関 C_n はカルノーサイクル(可逆機関)なので、この関係式は不等式でなく等式となる。この数式を n について総和をとると、

$$\sum_{n=0}^{N-1} \frac{Q_n}{T_n} = \frac{1}{T} \sum_{n=0}^{N-1} Q'_n, \quad (2.26)$$

また、熱機関 C_n に関する熱力学第1法則から、

$$Q'_n - Q_n - W_n = 0,$$

が成立するはずである。この関係式を、 Q_n のみを左辺に残すように変形した後、 n について総和をとると、

$$\begin{aligned} \sum Q'_n &= \sum_{n=0}^{N-1} Q_n + \sum_{n=0}^{N-1} W_n \\ &= \sum_{n=0}^{N-1} Q_n - W + \left(W + \sum_{n=0}^{N-1} W_n \right) \\ &= W + \sum_{n=0}^{N-1} W_n \leq 0, \end{aligned} \quad (2.27)$$

のように計算される。第3行目への変形は、熱機関Eに対する熱力学第1法則を用いた。さらに、右辺の不等式は、(2.25)を利用した。この不等式を(2.26)に代入すると、クラジウスの不等式が得られる。¶

2.5 エントロピー

熱力学第2法則は人類の歴史(経験)から、冷めた温度は自らもとに戻らない、熱をすべて仕事に変換することができない、ということを経験とした法則である。熱力学第2法則を数学的に表現するため、本節で新たにエントロピーなる物理量を導入する。

2.5.1 エントロピーの定義

熱力学第2法則の性質を表す数式として、前節でクラジウスの不等式を紹介した。クラジウスの不等式は熱力学第2法則を、熱量と温度を用いて表現した数式である。クラジウスの不等式:

$$\sum_{n=0}^{N-1} \frac{Q_n}{T_n} \leq 0,$$

について、媒介変数 n が循環過程の過程の通し番号であるとしよう。その媒介変数がゼロから $N-1$ まで変化することで初期状態から状態が変化して、初期状態に戻る。この不等式に記載した等号は可逆機関において成立する。

ここからの議論は、可逆機関に限定しよう。可逆機関ではクラジウスの不等式は等号が成立するため、等式として記述できるはずである。つまり、複数の可逆機関からなるサイクルでは、

$$\sum_{n=0}^{N-1} \frac{Q_n}{T_n} = 0, \quad (2.28)$$

なる等式が成立する。この等式を任意のサイクルに適用するには図2.10に示す p - V 線図を考えればよい。この図に描いた閉曲線 C が、ここで考える任意のサイクルの p - V 線図である。この図に、等温線と、断熱変化における変化曲線を複数本描いてみよう。断熱変化における変化曲線は等温線より傾きが急であるので、等温線と断熱変化における変化曲線によって、 p - V 平面がメッシュ状に分割される。分割されたメッシュの外周に沿った過程は等温変化と断熱変化で構成されるので、カルノーサイクルである。カルノーサイクルの p - V 線図は図2.7のようになりかなり扁平した図形になるのだが、図2.10は見やすくするため、縦横比を誇張して描いている。カルノーサイクルは可逆変化であるので、分割された1つのメッシュにおいて(2.28)が成立する。引き続き、閉曲線 C の内部に含まれるメッシュの集合(図2.10における網掛け領域)について考えよう。メッシュ1つにおいて(2.28)が成

立するので、曲線 C の内部に存在するメッシュについて和をとると、それはゼロを積算した結果であるのでやはりゼロである。しかも、隣接するメッシュに注目すると、等温変化か断熱変化のどれかが共通している。共通した変化(過程)は互いに逆方向であるので、共通する過程では Q_n の符号が互いになっている。そのため、メッシュ間で総和をとったとき、互いに共通する過程での Q_n/T_n が相殺する。したがって、閉曲線 C の内部に含まれるすべてのメッシュにわたる総和は、図 2.10 の網掛け領域の外周での総和と等しい。

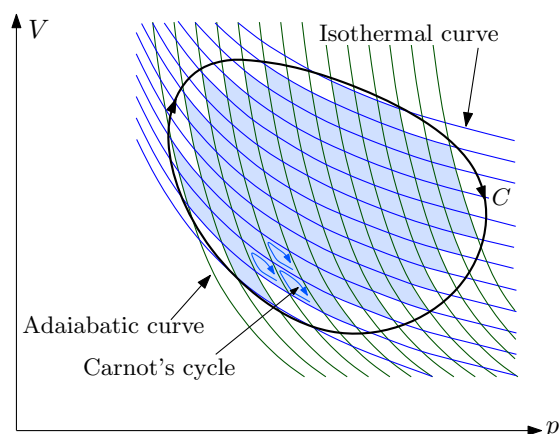


図 2.10: カルノーサイクルの重ね合わせによる任意サイクルの表現

メッシュを細かくしていくと、網掛け領域の外周は閉曲線 C に近づいていく。その理由で、任意の曲線について $\delta Q/T$ を積分して得られる値がゼロになると主張したい。しかし、気になることがある。一般的な閉曲線 C は等温変化、または、断熱変化になるとは限らない。いくら網掛け部の外周が閉曲線 C に近づくといっても、 C に沿って $\delta Q/T$ を積分した結果がゼロになると言えるのか? その判定をするために、閉曲線 C に沿った積分を真値とし、網掛け領域の外周にわたる総和を近似値として、その誤差を考えてみよう。その誤差は、 $\delta Q/T$ を閉曲線 C の網掛けされていない領域の外周で積分した値である。その誤差を ϵ とすると、

$$|\epsilon| \leq \left| \int \frac{\delta Q}{T} \right| < \frac{1}{T_{\min}} \left| \int \delta Q \right|,$$

なる不等式を満足するはずである。ここで、 T_{\min} は閉曲線 C に沿った過程における最低温度である。可逆変化では熱機関が外部化か受け取る熱量は、熱機関が外に作用した仕事に等しい。熱機関が外に作用した仕事は、熱機関がたどる p - V 線図の内部の面積に等しい。メッシュを細かくすると、 C の内部で網掛けされていない領域の面積はゼロに近づくので、

$$\int \delta Q \rightarrow 0,$$

となる。この事実は、メッシュを無限小まで細かくすると、 $|\epsilon| \rightarrow 0$ であることを意味する。したがって、任意の閉曲線 C にそった可逆変化について、

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0,$$

が厳密に成立する。念を押しておく、この等式の成立は可逆変化に限られる。

可逆変化について、 $\delta Q/T$ の周回積分がゼロになるということは、任意の経路積分が経路に関係なく一定値になることを意味する。任意の2点AとBをとり、それらを結ぶ積分経路として図2.11に示す C_0 を C_1 設定したとき、

$$\int_{C_0} \frac{\delta Q}{T} = \int_{C_1} \frac{\delta Q}{T},$$

が成立するからである。したがって、可逆変化における $\delta Q/T$ は、状態量の全微分であると考えられる。第1.7.5項で学んだカラテオドリの定理によると、全微分でない δQ は積分分母 T によって、得られた $\delta Q/T$ が全微分表現になったと言えるのだ。そこで、 $dS \equiv \delta Q/T$ とおくと、その積分 S は積分経路に無関係で、状態のみで決定される値となる。例えば、ある基準状態 O (図2.11)をとり、その基準状態を始点とする dS の積分を新たな状態量 S と定義しよう。つまり、

$$S(A) \equiv \int_O^A dS = \int_O^A \frac{\delta Q}{T},$$

である。この定義を利用して、 $\delta Q/T$ をAからBまで積分した値を計算すると、

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T} = \int_A^O \frac{\delta Q}{T} + \int_O^B \frac{\delta Q}{T} = S(B) - S(A), \quad (2.29)$$

が得られる。新たに定義された状態量 S は**エントロピー**と呼ばれる。エントロピーは熱力学におけるわかりにくい物理量の代表であるが、熱力学第2法則を数学的に表現するには重要な物理量である。

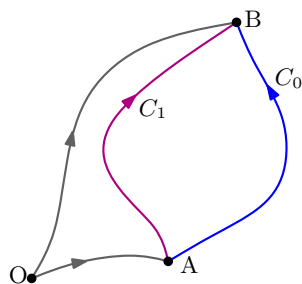


図 2.11: エントロピー計算のための積分路

エントロピー S が熱力学の状態量であるので、他の熱力学の状態量の関数として記述できるはずである。その記述を考えるにあたり、まず、定積比熱と定圧比熱が、

$$C_V = \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V,$$

$$C_p = \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p,$$

のようにエントロピーを用いて記述できることがわかる。熱力学第1法則 $\delta Q = dU + p dV$ によると、

$$T dS = dU + p dV, \quad (2.30)$$

と書くことができる。この微量量から、エントロピーは内部エネルギーと体積の関数 $S(U, V)$ と書けそうである。また、エントロピーを用いた比熱の記述から、エントロピーは温度に依存すると考えてもよいだろう。内部エネルギーが温度の関数であることから、 $S(U, V)$ の代わりに $S(T, V)$ のような記述も可能である。

理想気体のエントロピー この時点で、エントロピーの意味するものがよくわからないだろうが、理想気体についてエントロピーを計算してみよう。理想気体について、内部エネルギーが体積の関数でない²ので、理想気体では、

$$C_V = \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V,$$

と書くことができる。この場合、 C_V は1モルの気体分子における定積比熱、すなわち、定積モル比熱であるとする。つまり、ここでは1モルの気体について考えているとする。さらに表現を変えると、理想気体に加えた微小熱量 δQ が、

$$\delta Q = C_V dT + p dV,$$

と書けるということである。ここで、1モルの気体分子の状態方程式 $pV = RT$ に注意すると、微小熱量に関する等式は、

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V},$$

なる形に書き換えられる。ここで、 C_V を定数として両辺を積分すると、

$$S = C_V \log T + R \log V + \text{const},$$

が得られる。さらに、等圧モル比熱 C_p と比熱比 $\gamma = C_p/C_V$ に注意すると、 $R/C_V = \gamma - 1$ であるので、エントロピーは、

$$S = C_V \log TV^{\gamma-1} + \text{const}, \quad (2.31a)$$

と書くこともできる。再び、状態方程式を用いて T を消去すると、

$$S = C_V \log PV^\gamma + \text{const}, \quad (2.31b)$$

が得られる。面白い結果が得られた。理想気体について、 $TV^{\gamma-1}$ 、あるいは、 PV^γ が一定であれば、エントロピーが一定であることを得られた結果は意味している。それは、断熱変化における温度、体積、圧力の条件ではないか。つまり、断熱変化ではエントロピーが一定なのである。確かに、断熱変化は $\delta Q = 0$ であるので、 $dS = 0$ であるから、断熱変化の下ではエントロピー S が一定であるはずである。それと矛盾しない結果が得られたのである。

²第***節で紹介したジュールの実験で確かめられた事実である。

2.5.2 エントロピー増大の法則

本項ではエントロピーが熱力学第2法則と密接に関係することを示す。エントロピーを定義する際、可逆変化のみを取り扱ったが、本稿では不可逆変化を含む一般の過程について考察する。

不可逆変化を含めば、クラジウスの不等式がもはや、等式ではない。したがって、 N 個の熱源 T_n から熱量 Q_n を取り込む熱機関では、クラジウスの不等式:

$$\sum_{n=0}^{N-1} \frac{Q_n}{T_n} \leq 0,$$

が成立する。エントロピーを定義したときと同様に、この熱機関が循環過程であり、媒介変数 n が循環過程の過程の通し番号であるとしよう。その媒介変数がゼロから $N-1$ まで変化することで初期状態から状態が変化して、初期状態に戻る。構成する過程の数 N を多くすると、一つの過程における熱量 Q_n が小さくできる。熱量 Q_n が無限小とみなせるだけ N を大きくしたことを想定し、 Q_n を δQ で置き換えると、総和記号は積分で置き換えられ、

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0,$$

のように書き換えられる。総和から積分への置き換えは、既にエントロピーを定義した際に考察したことと同様である。なお、この不等式に記載した等号は可逆機関において成立する。この積分について、 p - V 平面上の点 A を始点とし、点 B を通って点 A に戻る任意の積分経路を考えよう。ただし、点 B から A に戻る経路は可逆過程であるとする。このとき、積分は、

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T} + \left[\int_B^A \frac{\delta Q}{T} \right]_{\text{rev}} = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} - \left[\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \right]_{\text{rev}} \leq 0, \quad (2.32)$$

のようになる。第2項の添え字 (rev) は可逆過程であることを意味する。エントロピーの定義では、可逆過程において $dS = \delta Q/T$ であるので、可逆過程における積分は、

$$\left[\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \right]_{\text{rev}} = \int_A^B dS = S(B) - S(A),$$

となる。ここで、 $S(A)$ と $S(B)$ は、それぞれ、点 A と B におけるエントロピーである。これを (2.32) に代入すると、

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \leq S(B) - S(A), \quad (2.33)$$

が得られる。ここで、注意しておくことがある。温度 T は熱源の温度であり、熱機関の温度ではない。積分区間が微小区間であってもこの不等式が成立するので、微小区間での不等式として書き換えると、

$$\frac{\delta Q}{T} \leq dS, \quad (2.34)$$

となる。なお、等号は可逆変化の場合に成立する。

得られた不等式 (2.33) と (2.34) は、非常に興味深い物理的性質を導く。断熱変化 $\delta Q = 0$ にこれらの不等式を適用すると、 $S(B) \geq S(A)$ 、あるいは、 $dS \geq 0$ が成立するのだ。熱の出入りがない系、すなわち、断熱変化ではエントロピーは決して減少することがない。等号が成立するのは可逆変化の場合であり、不可逆変化の場合、エントロピーは増加するのだ。この物理的性質は**エントロピー増大の法則**と呼ばれる。

熱平衡はエントロピーが極大になる状態である。熱平衡は、熱的に状態が安定し、他の状態への変化がなくなった状態である。また、変化はエントロピーが増大する方向に向かう。これを考えると、エントロピーが極大に達し、隣接するあらゆる状態よりもエントロピーが高い状態が熱平衡であると言える。

ジュールの実験 理想気体を容積 V_1 の容器 A に格納し、容器 A を容器 B に接続する。容器 B の内部は真空であり、接続部の弁を開くと理想気体が真空だった容器 B に流れ込み、二つの容器で合わせて体積 V_2 に均等に拡散する。この拡散は当然、不可逆であり、特別な操作をしない限り、拡散した気体を容器 A に戻すことは不可能である。その不可能さをエントロピー増大の観点で評価しよう。

ジュールの実験によると、真空へ気体が拡散しても温度は変化しない。拡散前と拡散後の温度をともに T としよう。真空への気体の拡散は、容器をピストンによって膨張させる変化とは異なる。なぜなら、ピストンによる膨張では、気体が外部に仕事をすることによって容器が膨張するため、膨張によって気体は内部エネルギーを失う。この変化は断熱膨張である。膨張の過程で温度を一定に維持するには、失った内部エネルギーと等しい熱量を加えることが必要である。その場合、温度が一定のもとで容器を膨張させるので等温変化である。等温変化は真空への気体の拡散とは異なるが、体積が V_2 に変化した時点での最終状態が等温変化と同一である。既に述べたようにエントロピーは状態量であるので、それまでの過程には無関係である。よって、真空への拡散によって発生するエントロピーの変化は、最終状態が同一になるように調整された等温変化におけるエントロピーの変化を計算すればよい。エントロピーの変化を調べるには、エントロピーの微分表現 (2.30) を用いればよい。ただし、等温変化なので理想気体では $dU = 0$ である。それに注意して、 dS を計算すると、

$$dS = \frac{p}{T} dV = nR \frac{dV}{V},$$

が得られる。ここで、 n は容器に収納された気体分子のモル数である。拡散の前後でのエントロピーの変化は、 dS を体積が V_1 から V_2 にわたる変化において積分すればよいので、

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} dS = nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nR \log \frac{V_2}{V_1},$$

となる。この数式によると、 $V_1 < V_2$ であれば $\Delta S > 0$ となるので、エントロピーが増加する。視点を変えると、容器Aと容器Bを接続する弁を開くと、エントロピーが増加するために気体が拡散するのである。したがって、 $V_1 > V_2$ となる方向への変化はエントロピーが減少するのであり得ない。つまり、拡散した気体は自然に容器Aに戻ることはないのだ。

2.5.3 状態量としてのエントロピー

既を示したようにエントロピーは状態量であるので、それまでの過程とは無関係で、現時点での状態のみを表す量である。状態量であるので、エントロピーは全微分が可能である。熱力学第1法則(2.30)に $1/T$ を乗じると、

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV,$$

が得られる。エントロピーの全微分が、

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U,$$

と書けるはずなので、エントロピーの偏導関数は、

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

となる。熱力学第1法則(2.30)を dU を左辺として書き直した式:

$$dU = T dS - p dV,$$

から、内部エネルギー U の偏導関数:

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

を導くこともできる。これらの関係式によって、エントロピーが圧力、体積、温度のような状態量であることが確認できるだろう。また、当然であるが、 V が一定のもとで、 $\partial S/\partial U$ と $\partial U/\partial S$ が逆数の関係になっている。

内部エネルギー U は温度 T の関数であるので、エントロピー S は T と V の関数と考えることもできる。その場合、エントロピーの微小変化 dS は、

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV$$

と書ける。ここで、 $\delta Q = dU + p dV$ を用いると、

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV,$$

と書くこともできる。これら2種類の dS の表記を比較して,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_V = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + p \right], \quad (2.35)$$

が得られる。ここで, 2次の偏微分に関する関係式:

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T,$$

を用いると, 偏微分 (2.35) は,

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial T}\right) = \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} + p\right) \right],$$

なる関係式が導かれる。

2.6 マクスウェルの関係式

これまでに取り扱った熱力学の状態量の全微分表現に数学的な考察を加えることによって, 偏導関数を変換する便利な公式が得られる。それらの公式は,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V, \quad (2.36a)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p, \quad (2.36b)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \quad (2.36c)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \quad (2.36d)$$

なる形で書かれる。これらの公式は**マクスウェルの関係式**と呼ばれる。第1.7.4項で導出したマクスウェルの法則と名称が似ているが別の法則である。

内部エネルギーの全微分表現 $dU = T dS - p dV$ に注目しよう。この等式が全微分表現であることを利用すれば,

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

であることがわかる。ここで, 微分演算子が交換可能であることを利用すれば,

$$\frac{\partial}{\partial V} \frac{\partial U}{\partial S} = \frac{\partial}{\partial S} \frac{\partial U}{\partial V},$$

から (2.36a) が導出される。

エンタルピーの定義 $H = U + pV$ に対し、全微分表現を書くと $dH = dU + p dV + V dp$ となる。ここで、先ほど書いた U の全微分表現を利用すると、 $dH = T dS + V dp$ が得られる。この全微分表現から、

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V,$$

が得られる。ここで、微分演算子の交換可能の例:

$$\frac{\partial}{\partial S} \frac{\partial H}{\partial p} = \frac{\partial}{\partial p} \frac{\partial H}{\partial S},$$

に対して、上の偏導関数を代入すれば (2.36b) が導出される。

続いて、 $F \equiv U - TS$ と $G \equiv H - TS$ なる量を定義しよう。これらの量は、それぞれ、ヘルムホルツの自由エネルギー、ギブスの自由エネルギーと呼ばれる。名前のとおり、双方ともエネルギーのディメンジョンをもつ量である。これらの全微分表現は、 $dF = -S dT - p dV$ 、 $dG = -S dT + V dp$ となる。これらの全微分表現から、

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V &= -S, & \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T &= -p, \\ \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p &= -S, & \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T &= V, \end{aligned}$$

なる偏導関数が得られる。ここで、双方の自由エネルギーにおける交換可能性:

$$\frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial F}{\partial V} = \frac{\partial}{\partial V} \frac{\partial F}{\partial T}, \quad \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial G}{\partial p} = \frac{\partial}{\partial p} \frac{\partial G}{\partial T},$$

を適用すると、(2.36c) と (2.36d) が得られる。

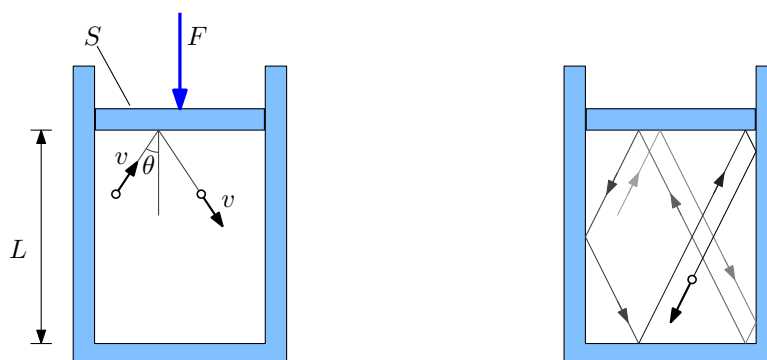
第3章 気体分子

本章では気体分子運動論を導入して熱力学を議論しよう。気体分子運動論とは、気体が運動する多数の分子によって構成される考えに基づき、分子の運動を大局的にとらえて、熱、圧力、内部エネルギーなどの熱力学の物理量との関連性を探究する理論である。

3.1 気体の圧力

ピストンを備えた容器に気体が収納されているとする。ピストンの断面積が S 、容器の奥行きが L とする。ここで、気体分子は速さ v で、それぞれが自由な方向に運動をしているモデルを考えよう。気体分子は容器の内壁に完全弾性衝突する。つまり、気体分子は、内壁の法線方向への速度成分が衝突の前後で符号が変わるだけで同一の大きさをもつ。内壁との間の摩擦力がなく、速度の内壁の接線成分は衝突の前後で不変である。

図 3.1 (a) のように、気体分子が法線方向と角度 θ をなしてピストンに衝突する場合を考えよう。その場合、気体分子の法線方向への速度成分は $v \cos \theta$ である。完全弾性衝突であるので、衝突後の速度の法線方向の成分は $-v \cos \theta$ となる。つまり、気体分子の質量が m ならば、衝突の前後で運動量が $2mv \cos \theta$ だけ変化したことになる。なお、ピストンには外部から適切な力が加えられていて、気体分子の衝突があってもピストンが移動しないようになっている。



(a) Molecule bouncing off the piston. (b) Trajectory of a molecule inside the cylinder.

図 3.1: シリンダの内壁に衝突する気体分子

衝突後の気体分子は奥行きが L のシリンダを往復するので、その往復時間は $2L/v \cos \theta$ となる。その経路の途中で側壁と衝突したとしても、壁との間に摩擦がないため、図 3.1 (b) に示すように、ピストンの接線方向の速度成分は変化せず、何度衝突しても往復時間は、必ず、 $2L/v \cos \theta$ である。つまり、その気体分子は、単位時間に $v \cos \theta / 2L$ 回だけピストンに衝突することになる。単位時間に気体分子が作用する運動量の変化が、気体分子が衝突によって与える力であるので、気体分子はピストンに、

$$f = \frac{v \cos \theta}{2L} \cdot 2mv \cos \theta = \frac{mv^2 \cos^2 \theta}{L},$$

の力を与えているのだ。シリンダ内に気体分子が N 個収納されているとしよう。気体分子はすべて同じ方向に運動しているのではない。ピストンの法線方向 (z 軸としよう) と角度 θ をなし、 z 軸周りに角度 φ だけ回転した方向の微小立体角 $\sin \theta d\varphi d\theta$ の範囲で運動する分子の個数は、

$$dN = \frac{N \sin \theta}{2\pi} d\varphi d\theta, \quad (0 \leq \varphi \leq 2\pi, 0 \leq \theta \leq \pi/2)$$

である。この微小個数 dN が正しいことは、 $0 \leq \varphi \leq 2\pi$ と $0 \leq \theta \leq \pi/2$ で dN を二重積分した結果が N になることを確認すればよい。この微小個数は、あらゆる方向に運動する分子が一様に分散していることを表している。なお、 θ の上限が $\pi/2$ であるのは、ピストンに接近する分子のみを考えているからである。ピストンに作用する力は、 $f dN$ を積分すればよいのだから、

$$\begin{aligned} F &= \int f dN = \frac{Nmv^2}{2\pi L} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \\ &= \frac{Nmv^2}{L} \int_0^{\pi/2} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta = \frac{Nmv^2}{3L}, \end{aligned} \quad (3.1)$$

のように計算される。気体分子がすべて速さ v で運動しているので、シリンダ内のすべての気体分子の運動エネルギーは $U = Nmv^2/2$ である。

シリンダに収納された気体の分子が異なる速さで運動していたら、ピストンに作用する力はどのようになるだろうか？ ピストンに収納された気体分子は非常に多いので、同じ速さで運動する分子でさえ多数であると考えてみよう。例えば、気体分子の速さが、 v_0, v_1, \dots, v_{M-1} のように M 個の速さに分類できるとする。これらの速さに対応する気体分子の個数は N_0, N_1, \dots, N_{M-1} であるとする。このとき、第 j 番目の速さに相当する気体分子は、

$$F_j = \frac{N_j m v_j^2}{3L},$$

の力をピストンに与える。この数式は (3.1) に添え字 j を付加しただけの数式である。シリンダ内のあらゆる気体分子から受ける力はこの数式を j について総和をとればよいので、

$$F = \sum_{j=0}^{M-1} F_j = \frac{2}{3L} \sum_{j=0}^{M-1} \frac{N_j}{2} m v_j^2,$$

のように書くことができる。右辺の総和は、気体分子の運動エネルギーの総和である。そのエネルギーの総和を U とすれば、ピストンに作用する力は $F = 2U/3L$ と書くことができる。この量を $1/S$ 倍するとピストンに加わる圧力となる。その量は、

$$p = \frac{2U}{3V}, \quad (3.2)$$

と書くことができる。なお、 $V = LS$ の関係を用いた。面白い関係式が得られた。関係式 (3.2) は、

$$pV = \frac{2}{3}U, \quad (3.3)$$

と書くこともできる。気体の圧力と温度が運動エネルギーの $2/3$ であることは**ベルヌーイの定理**と呼ばれる。ベルヌーイの定理と、状態方程式 $pV = nRT$ と比べると、運動エネルギー U は温度 T に比例することがわかる。気体分子の運動エネルギー U が温度 T に比例することから、前章で内部エネルギーと呼んでいたものは、熱をもつ物体の運動エネルギーではないかと推測できる。

3.2 仕事と内部エネルギー

図 3.2 のようにピストンをゆっくりと押し込んで気体を圧縮する場合を考えよう。ピストンは一定速度 u で押し込まれるとする。しかも、 $u \ll v$ であるとする。速さ v で、ピストンの法線方向に対して角度 θ をなす気体分子は、その速度の法線方向の成分は $v \cos \theta$ である。ピストンとの衝突が完全弾性衝突であるとすれば、衝突後の気体分子の速度の法線方向の成分は、 $v \cos \theta + 2u$ となる。ピストンの接線方向の成分は不変であるので、厳密に

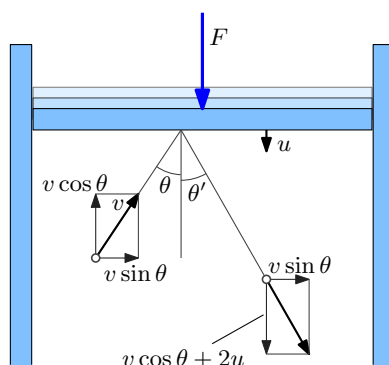


図 3.2: 押し込まれるピストンに衝突する気体分子

言うと、反射角 (図 3.2 の θ') は θ と等しくない。ただし、ここでは $u \ll v$ を仮定しているので入射角と反射角の違いは気にしなくてもよい。衝突後の気体分子の運動エネルギー ϵ

は,

$$\begin{aligned}\epsilon &= \frac{1}{2}m \left[(v \cos \theta + 2u)^2 + (v \sin \theta)^2 \right] \\ &= \frac{1}{2}m (v^2 + 4uv \cos \theta + 4u^2),\end{aligned}$$

となる。つまり、一回の衝突で気体分子の運動エネルギーは,

$$\Delta\epsilon = 2mu(v \cos \theta + u),$$

だけ増加するのだ。この運動エネルギーの増加は、気体分子がシリンダを往復する時間 $\Delta t = 2L/v \cos \theta$ ごとに発生する。なお、 $u \ll v$ であることから、往復時間における u の寄与を無視した。このことから、ピストンとシリンダの距離が L である時点において、衝突による気体分子の運動エネルギーの変化率は,

$$\frac{\Delta\epsilon}{\Delta t} = \frac{2mu(v \cos \theta + u)}{2L/v \cos \theta} = \frac{mu(v^2 \cos^2 \theta + uv \cos \theta)}{L},$$

となる。この運動エネルギーの変化率についても dN を乗じて積分すれば、シリンダ内のすべて気体分子の運動エネルギーの変化率が計算できるはずである。積分を実行すると、

$$\begin{aligned}\frac{\Delta U}{\Delta t} &= \int \frac{\Delta\epsilon}{\Delta t} dN \\ &= \frac{N}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} \frac{mu(v^2 \cos^2 \theta + uv \cos \theta)}{L} \sin \theta d\theta \\ &= \frac{Nmu}{L} \left(v^2 \int_0^{\pi/2} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta + uv \int_0^{\pi/2} \cos \theta \sin \theta d\theta \right) \\ &= \frac{Nmv^2}{3L}u,\end{aligned}\tag{3.4}$$

のように計算される。第3行目の第2項の積分は厳密にゼロになる。この数式は、すべての気体分子が速さ v の場合を想定した数式である。前節と同様に、気体分子が異なる速度をもつ場合への拡張は容易である。気体分子の速度が v_0, v_1, \dots, v_{M-1} のように M 通りの速さに分類でき、対応する気体分子の個数が N_0, N_1, \dots, N_{M-1} であるとする。そのとき、気体分子の運動エネルギーの変化率は、

$$\frac{\Delta U}{\Delta t} = \frac{2u}{3L} \sum_{j=0}^{M-1} \frac{N_j}{2} mv_j^2 = \frac{2U}{3L}u,$$

となる。なお、この数式の U は、(3.4)における U とは異なり、すべての速さにわたる運動エネルギーの総和である。ベルヌーイの定理(3.3)に注意すると、この結果は、

$$\Delta U = \frac{2U}{3L}u \Delta t = pSu \Delta t,$$

のように書き換えられる。しかも、 $Su \Delta t$ はシリンダの体積の減少分であるので、 $-\Delta V = Su \Delta t$ と書くと、

$$\Delta U = -p \Delta V,$$

が得られる。この数式は断熱変化における内部エネルギーの増加量と同一の数式である。このことから、理想気体における内部エネルギーは、気体の運動エネルギーと考えてよさそうである。しかも、外部からの仕事によって、内部エネルギーが増加するメカニズムは、気体分子が衝突によってエネルギーを受け取ることで説明できるのだ。当然ではあるが、圧力 p の気体が終了されたピストンを一定速度で押し込むには、 pS の力が必要であり、その力でピストンを押し込んだ仕事が気体分子の運動エネルギーに変換されたのである。また、この計算によると、ピストンの速度を負 ($u < 0$) であれば内部エネルギーが減少する。その結果は、気体の内部エネルギーが外部への仕事に変換されることを意味する。

入射角の変化について 運動するピストンに気体分子が衝突すると、入射角 θ と反射角 θ' が異なることを上で述べた。具体的には、ピストンを押し込む ($u > 0$) とき、 $\theta' < \theta$ となるので、ピストンを押し込むと時間経過とともに気体分子の運動方向が一定方向に集まるのではないかと考えるかもしれない。しかし、実際にそうならず、ピストンを押し込んでも気体分子の運動方向は一様である。なぜなら、気体分子はシリンダを往復する前に何度も他の気体分子と衝突して運動方向が乱数的に変化するからである。気体分子どうしの衝突の頻度について次節で説明する。

3.3 平均自由行程

前節で、気体分子がそれぞれ勝手な方向に運動するため、互いに衝突することを述べた。本節では、気体が衝突せずに運動できる距離として平均自由行程という概念を用いて、気体分子どうしの衝突頻度を計算する。

単位体積あたりに気体分子が ν 個だけ存在するとしよう。離れた気体分子の間での相互作用がないと想定し、互いの分子の中心点の間の距離が r より小さくなったとき、分子間で相互作用が発生すると仮定する。この r は散乱問題において、衝突径数 (impact parameter) と呼ばれる。

図 3.3 に示すような断面積が S で厚さ Δx の薄い切片を考えよう。その切片に含まれる気体分子の数は、 $\nu S \Delta x$ である。これらの気体分子の相互作用の対象となる衝突径数の内側の面積は、 $\pi r^2 \cdot \nu S \Delta x$ と書けるはずである。平均自由行程の計算において、衝突径数 r の代わりに衝突断面積 $\sigma \equiv \pi r^2$ を用いることが多いので、 σ を用いて書くと、断面積 S で厚さが Δx の切片に含まれる衝突断面積の和は $\nu \sigma S \Delta x$ となる。その薄い切片の任意の場所に入射する気体分子については、切片の面積に対する、すべての衝突断面積の比率が衝突

確率となる。すなわち、衝突確率は、 $\nu\sigma\Delta x$ である。逆に、衝突しない確率は $1 - \nu\sigma\Delta x$ となる。入射した気体分子が、薄い切片を衝突なしに通過し、さらに、もう1層の切片を衝

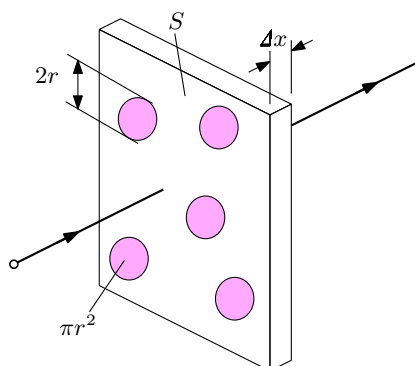


図 3.3: 薄い切片を通過する気体分子

突なしに通過できる確率は、 $(1 - \nu\sigma\Delta x)^2$ となるはずである。距離 x を通過するには $x/\Delta x$ 層の切片を通過しなければならないので、 N_0 個の分子のうち距離 x を通過できる個数は、

$$N = N_0 (1 - \nu\sigma\Delta x)^{x/\Delta x},$$

となる。ここで、 $\Delta x \rightarrow 0$ の極限をとると、

$$N = N_0 e^{-\nu\sigma x}, \quad (3.5)$$

が得られる。この数式を x について微分すると、

$$dN = -\pi r^2 N_0 \nu e^{-\nu\sigma x} dx,$$

が得られるが、この微小量は距離 x から $x + dx$ で他の気体分子に衝突して減少する分子の個数を表す。この微小量の絶対値に $1/N_0$ を乗じると、距離 x から $x + dx$ の間で他の気体分子と衝突する確率を表す。したがって、気体分子がほかの分子と衝突せずに通過できる距離の平均値は、

$$l = \int_0^{\infty} \nu\sigma x e^{-\nu\sigma x} dx = \frac{1}{\nu\sigma}, \quad (3.6)$$

のように計算できる。このように計算された衝突せずに通過できる距離の平均は**平均自由行程** (mean free path) と呼ばれる。前節でピストンを圧縮する議論において、気体分子がすぐに他の分子と衝突するため、気体の入射角は一様に分布すると述べた。具体的な値を代入し、その事実を確かめよう。

例として、温度 25°C 、1 気圧でのヘリウムの平均自由行程を計算しよう。設定した温度と圧力は標準状態と呼ばれ、その状態では 1 モルの気体分子が占める体積は 24.8 リットルである。また、1 モルは 6.02×10^{23} 個を意味するので、ヘリウム分子の個数密度は、

$$\nu = \frac{6.02 \times 10^{23}}{24.8 \times 10^{-3}} = 2.43 \times 10^{25} \text{ m}^{-3},$$

となる。ヘリウムの衝突係数は 3.00×10^{-10} m としよう。この値は、理科年表に記載されているヘリウム原子のファンデルワールス半径の2倍である。これらの値を用いてヘリウムの平均自由行程を計算すると、

$$l = \frac{1}{\nu\sigma} = 1.46 \times 10^{-7} \text{ m},$$

となる。この距離(わずか0.146ミクロン)は衝突係数の約500倍であるが、意外と短い距離である。常温でヘリウム分子は約1360 m/sで運動するので、1秒間に約93億回も他の分子に衝突していることになる。

3.4 分子運動と温度

本章で導出した(3.3)の定理によって気体の圧力と体積の積が気体分子の運動エネルギーに比例することを学んだ。しかも、ピストンを用いて気体を圧縮したとき、圧縮によって与えた仕事が気体の運動エネルギーに変換されることから、それまで内部エネルギーと呼んでいたものが気体分子の運動エネルギーと考えると都合がよいこともわかった。その事実を手掛かりに力学的な観点で温度を考察しよう。

気体分子1モルを収納した系を考え、ベルヌーイの定理と気体の状態方程式を比較すると、

$$RT = \frac{2}{3}U,$$

が得られる。この関係式によると、気体分子の運動エネルギーは温度に比例することがわかる。視点を変えると、温度は気体分子の運動の激しさを表す量である。そういえば、前に紹介したジュールの実験では真空の容器に気体を流し込んだ時に温度変化が観測されない事実があった。ピストンによる仕事で容器の体積を変化させるのと違い、弁を開いて気体を流し込む場合、気体分子の速さが変化せずに真空の容器に流れていくのだから、分子自体の運動エネルギーは変化しない。だから、ジュールの実験では温度が変化しなかったのだ。

上に書いた数式を運動エネルギー U について解くと、

$$U = \frac{3}{2}RT, \tag{3.7}$$

となる。この方程式は1モルの気体分子の運動エネルギーの総和である。既に導入した単位であるが、1モルとは $N_A = 6.022 \times 10^{23}$ 個を単位とする個数単位である。運動エネルギー(3.7)をアボガドロ数 N_A で割れば気体1個当たりのエネルギーが得られる。形式的には、

$$\epsilon = \frac{3}{2}k_B T, \tag{3.8}$$

と書かれる。なお、 k_B はボルツマン定数と呼ばれ、

$$k_B = \frac{R}{N_A} = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J/K},$$

である。運動エネルギー (3.8) は $mv^2/2$ の平均値であるので、

$$\frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle = \frac{3}{2}k_B T, \quad (3.9)$$

と書いてもよい。ここで、ブラケット ($\langle \rangle$) は平均値を与える。数式 (3.9) を利用すると、気体分子の自乗平均速度が、

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}},$$

で計算できることがわかる。なお、右辺への数式変形は、分子と分母にアボガドロ数 N_A を乗じて実行した。つまり、 $M \equiv N_A m$ は1モルの気体分子の質量、すなわち、気体分子の質量数をキログラム表現した値である。例えば、分子量が32である酸素分子では $M = 3.2 \times 10^{-2} \text{ kg/mol}$ である。この数式を用いて温度 25°C における気体分子の自乗平均速度を計算すると、表3.1を得ることができる。質量が小さい水素とヘリウムは速度が大きく、分子量が大きくなると速度が小さくなっている。しかし、二酸化炭素の速度も 400 m/s を超え、非常に大きな速度で運動していることがわかる。

表 3.1: 温度 25°C における気体分子の自乗平均速度

気体		分子量 [g/mol]	平均自乗速度 [m/s]
水素	H ₂	2	1928
ヘリウム	He	4	1363
窒素	N ₂	28	515
酸素	O ₂	32	482
二酸化炭素	CO ₂	44	411

ゲイリュサック・ジュールの実験 第2.2.3項でゲイリュサック・ジュールの実験で、真空に向かって自発的に膨張した気体の温度が変化しなかった事実を紹介した。そのとき、温度が変化しないのは気体であることによるからくりがあると述べた。そのからくりとは、温度と分子の運動エネルギーの関係である。ゲイリュサック・ジュールの実験では、二つの容器を接続する弁を開いた瞬間に、気体が真空だったもう一方の容器に流れ込む。流れ込む気体分子の平均速度を変化させる要因がないので、気体分子の運動エネルギーは変化しない。温度と運動エネルギーの間に $\epsilon = 3k_B T/2$ の関係があるため、運動エネルギーが一定であることから温度が変化しなかったのだ。

ゲイリュサック・ジュールの実験から奇妙な性質を思いつくかもしれない。ある容器内で気体を100万度まで加熱して、宇宙空間(真空)に放出したとする。すると、宇宙空間は

100万度の気体で満たされたことになるのか？ 答えはイエスである。ただし、宇宙は広大である。満たされたといっても、100万度の気体分子がいくつか漂っている、と言った方が正確な表現である。温度が100万度といっても、気体分子1個あたりのエネルギーはたかが知れている。広大な宇宙空間に拡散した100万度の気体は他の物質を加熱したり、人にやけどを負わせたりするほどの熱容量はもっていない¹。

3.4.1 等分配の法則

熱力学において、気体分子や固体分子は熱によって自由に運動することがこれまでの議論でわかった。その運動は**熱運動**と呼ばれる。熱運動は、構成する多数の分子を統計的にみると乱数的であると考えられる。すると、座標系の対称性から運動の各成分に対する運動エネルギーが均等に配分されていると予想ができる。

ヘリウムやアルゴンのように1原子で構成される分子を考えよう。すでに学んだように、気体分子の平均運動エネルギーは、

$$\frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle = \frac{1}{2}m(\langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle) = \frac{3}{2}k_B T,$$

である。ただし、 v_x, v_y, v_z は、それぞれ、速度ベクトルの x, y, z 成分である。座標軸の選び方は解析の都合で自由に決めてよいのだから、 x 軸を y 軸と呼んでも差し支えないはずだ。つまり、座標の成分 x, y, z は、互いに対等であるべきである。そのように考えると、運動エネルギーの各成分はすべて同じ値であると考えるのが自然である。すなわち、

$$\frac{1}{2}m\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{2}m\langle v_y^2 \rangle = \frac{1}{2}m\langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{2}k_B T, \quad (3.10)$$

が成立する。この法則は**等分配の法則**と呼ばれる。

単原子分子は原子一つの運動を考えればよいだけだったので簡単だったが、複数の原子で構成される分子の場合は多少複雑である。しかし、重心の運動と重心系から見た運動に分けて考えればよい。重心系とは、常に重心が原点になるように変換された座標である。その場合、分子全体の運動エネルギーは重心の運動エネルギーと重心系から見た分子の運動エネルギーの和になる。例えば、 N 個の原子で構成される分子を考え、第 n 番目の原子の質量を m_n 、位置を $[x_n, y_n, z_n]$ とする。ただし、 $n = 0, 1, \dots, N-1$ である。このとき、重心の座標 $[x_G, y_G, z_G]$ は、

$$x_G = \frac{1}{M} \sum_{n=0}^{N-1} m_n x_n, \quad y_G = \frac{1}{M} \sum_{n=0}^{N-1} m_n y_n, \quad z_G = \frac{1}{M} \sum_{n=0}^{N-1} m_n z_n,$$

¹宇宙空間にも微量ながら水素やヘリウムの分子が漂っている。仮に100万度の気体分子を宇宙空間に放出しても、いずれ、それらの分子と衝突を繰り返し、運動エネルギーを衝突相手に分配しながら、自分の運動エネルギーを失う(言い換えると、冷却される)はずである。

と書くことができる。なお、 $M = m_0 + m_1 + \cdots + m_{N-1}$ である。第 n 番目の原子の位置を重心座標系で $[\xi_n, \eta_n, \zeta_n]$ と書くと、

$$x_n = x_G + \xi_n, \quad y_n = y_G + \eta_n, \quad z_n = z_G + \zeta_n,$$

となるので、分子全体の運動エネルギーは、

$$\begin{aligned} \epsilon &= \frac{1}{2} \sum_{n=0}^{N-1} m_n (\dot{x}_n^2 + \dot{y}_n^2 + \dot{z}_n^2) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{n=0}^{N-1} m_n [(\dot{x}_G + \dot{\xi}_n)^2 + (\dot{y}_G + \dot{\eta}_n)^2 + (\dot{z}_G + \dot{\zeta}_n)^2] \\ &= \frac{1}{2} M (\dot{x}_G^2 + \dot{y}_G^2 + \dot{z}_G^2) \\ &\quad + \sum_{n=0}^{N-1} m_n (\dot{x}_G \dot{\xi}_n + \dot{y}_G \dot{\eta}_n + \dot{z}_G \dot{\zeta}_n) + \frac{1}{2} \sum_{n=0}^{N-1} m_n (\dot{\xi}_n^2 + \dot{\eta}_n^2 + \dot{\zeta}_n^2), \end{aligned}$$

のように計算できる。ところで、重心座標系は重心が原点になるように選ばれた座標系であるので、

$$\sum_{n=0}^{N-1} m_n \xi_n = \sum_{n=0}^{N-1} m_n \eta_n = \sum_{n=0}^{N-1} m_n \zeta_n = 0,$$

が成立する。この数式を時間について微分すると、(3.11) の右辺の第2項がゼロであることがわかる。したがって、

$$\epsilon = \frac{1}{2} M (\dot{x}_G^2 + \dot{y}_G^2 + \dot{z}_G^2) + \frac{1}{2} \sum_{n=0}^{N-1} m_n (\dot{\xi}_n^2 + \dot{\eta}_n^2 + \dot{\zeta}_n^2),$$

が導かれる。この数式の第1項は重心の運動エネルギーであり、第2項は重心系から見た運動エネルギーである。よって、分子の運動エネルギーは、重心の運動エネルギーと重心系から見た運動エネルギーの和である。

酸素 O_2 や窒素 N_2 のような2原子で構成される分子を考えよう。そのような分子は、2個の原子が棒でつながり、これらの原子間の距離が固定されているモデルを考えればよい。先ほど準備したように、二つの原子で構成される分子は、重心の運動と重心系から見た運動を考えればよい。重心の運動は、単原子分子と同様に、 x, y, z の三つの成分を独立に考えることができるので自由度が3である。分子を構成する原子を原子0と原子1とし、重心系における座標が $[x_0, y_0, z_0]$ と $[x_1, y_1, z_1]$ であるとする。原子0について、座標を球面座標系で表現し、

$$x_0 = r_0 \sin \theta_0 \cos \varphi_0, \quad y_0 = r_0 \sin \theta_0 \sin \varphi_0, \quad z_0 = r_0 \cos \theta_0,$$

のように書く。ここで、座標 $[r_0, \theta_0, \varphi_0]$ は図3.4のように定義されている。分子を構成する二つの原子が棒でつながったモデルを考えているので、重心からの距離 r_0 は定数である。

座標成分を時間について微分すると,

$$\begin{aligned}\dot{x}_0 &= r_0 \dot{\theta}_0 \cos \theta_0 \cos \varphi_0 - r_0 \dot{\varphi}_0 \sin \theta_0 \sin \varphi_0, \\ \dot{y}_0 &= r_0 \dot{\theta}_0 \cos \theta_0 \sin \varphi_0 + r_0 \dot{\varphi}_0 \sin \theta_0 \cos \varphi_0, \\ \dot{z}_0 &= -r_0 \dot{\theta}_0 \sin \theta_0,\end{aligned}$$

が得られる。これらの導関数は重心系における原子0の速度である。なお、 $\dot{\theta}_0$ のように上にドットを付した記号は時間についての導関数を意味する。これらの導関数を用いて原子0の運動エネルギーを計算すると,

$$\epsilon_0 = \frac{1}{2} m_0 r_0^2 (\dot{\theta}_0^2 + \dot{\varphi}_0^2 \sin^2 \theta_0),$$

が得られる。ここで、 m_0 は原子0の質量である。原子1の質量を m_1 , 球面座標における位

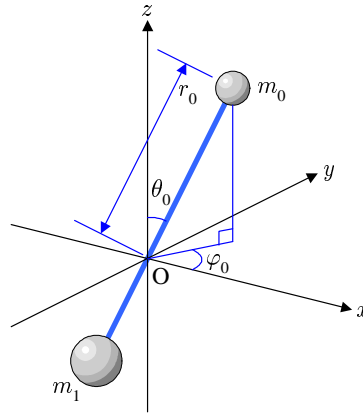


図 3.4: 重心系における二原子分子

置を $[r_1, \theta_1, \varphi_1]$ とすると, 原子1の運動エネルギーも同様に計算できる。その結果, 原子0と原子1で構成される分子の運動エネルギーは,

$$\begin{aligned}\epsilon &= \epsilon_0 + \epsilon_1 = \frac{1}{2} m_0 r_0^2 (\dot{\theta}_0^2 + \dot{\varphi}_0^2 \sin^2 \theta_0) + \frac{1}{2} m_1 r_1^2 (\dot{\theta}_1^2 + \dot{\varphi}_1^2 \sin^2 \theta_1) \\ &= \frac{L^2}{2(m_0 + m_1)^2} [m_0 m_1^2 (\dot{\theta}_0^2 + \dot{\varphi}_0^2 \sin^2 \theta_0) + m_0^2 m_1 (\dot{\theta}_1^2 + \dot{\varphi}_1^2 \sin^2 \theta_1)] \\ &= \frac{1}{2} \cdot \frac{m_0 m_1 L^2}{m_0 + m_1} (\dot{\theta}_0^2 + \dot{\varphi}_0^2 \sin^2 \theta_0),\end{aligned}$$

となる。この結果を得るにあたり, 座標系が重心系であること条件:

$$r_0 = \frac{m_1 L}{m_0 + m_1}, \quad r_1 = \frac{m_0 L}{m_0 + m_1},$$

を用いた。この条件は, 二つの原子の重心が原点であり, しかも, 原子間の距離が L であることを意味している。さらに, 二つの原子を結ぶ線分が原点を通ることから,

$$\theta_1 = \pi - \theta_0, \quad \varphi_1 = \varphi_0 + \pi,$$

も条件となる。伸び縮みしない棒でつながれた二原子の運動は、重心系から見ると回転運動だけしか見えない。言い換えると、重心系でみた運動エネルギーは回転運動によるエネルギーである。二原子分子の回転エネルギーは θ_0 と φ_0 の2つの成分で記述できるので自由度が2である。任意の観測者の系を考えると、重心の運動は、単原子分子と同様に、 x , y , z についての自由度が与えられるため自由度が3である。よって、二原子分子は、重心運動の自由度3と回転運動の自由度2のなので、合計で5の自由度をもつ。

統計力学によって証明できる事実によると、温度 T において、一つの自由度あたり $k_B T/2$ のエネルギーが分配される。それゆえに、単原子分子は運動の自由度が3であるので運動エネルギーの平均が $3k_B T/2$ だったのだ。酸素 O_2 のような2原子分子は運動の自由度が5であるので運動エネルギーの平均が $5k_B T/2$ となる。単原子分子と2原子分子の運動エネルギーの違いは、比熱が異なることを意味する。体積一定のもとで、単原子分子の気体1モルの温度を ΔT だけ上昇させるには、

$$\Delta Q = N_A \cdot \frac{3}{2} k_B \Delta T = \frac{3}{2} R \Delta T,$$

の熱量が必要である。これに対し、二原子分子の気体1モルの温度を ΔT だけ上昇させるには、

$$\Delta Q = N_A \cdot \frac{5}{2} k_B \Delta T = \frac{5}{2} R \Delta T,$$

の熱量を与えなければならない。単原子分子より多くの熱量が必要ということである。これから定積モル比熱を算出すると、単原子分子の場合、

$$C_V = \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_V = \frac{3}{2} R,$$

となる。一方、二原子分子の定積モル比熱は、

$$C_V = \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_V = \frac{5}{2} R,$$

となる。この比熱の違いは、単原子分子に比べ、二原子分子の方が熱しにくいことを意味する。その理由は、二原子分子では与えた熱量の一部が分子の回転運動に割り当てられ、重心運動に割り当てられる比率が小さいからである。

一般化して、運動の自由度が f である気体分子を考えよう。等分配の法則を適用すると、気体分子1個当たりの平均運動エネルギーは $\langle \epsilon \rangle = f k_B T/2$ となる。この場合、定積モル比熱は、

$$C_V = \frac{f}{2} R,$$

で与えられる。既に示したように、定圧モル比熱は、与えた熱量が体積を膨張させる仕事に使用されるため定積モル比熱より大きな値になる。具体的には、熱力学第1法則 $\Delta Q =$

$\Delta U + p\Delta V$ により,

$$\begin{aligned} C_p &= \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_p = \left(\frac{\Delta U}{\Delta T} \right)_p + p \left(\frac{\Delta V}{\Delta T} \right)_p \\ &= C_V + \frac{R\Delta T}{\Delta T} = C_V + R, \end{aligned}$$

となる。ここで、1モルの理想気体の状態方程式 $pV = RT$ を利用した。つまり、比熱比は、

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{f+2}{f},$$

となる。この関係の有効性を確認するため、気体分子のモル比熱を表 3.2 に記載する。上の二つは単原子分子である。単原子分子は自由度が $f = 3$ であり、比熱比は $\gamma = 5/3$ となり、表に書かれた値とほぼ一致する。水素から塩素までは二原子分子である。理論的に予想される比熱比 $\gamma = 7/5$ であり、表に書かれた比熱比はその値に近い。残りの分子は3個以上の原子で構成される分子である。比熱比が $\gamma = 8/6$ に近い値であることから、自由度が $f = 6$ であると考えられる。測定で得られた定圧モル比熱 C_p についても、理論的に予

表 3.2: 気体の比熱

気体分子	比熱比 γ	定圧モル比熱 C_p [J/mol·K]	定積モル比熱 C_V [J/mol·K]
ヘリウム He	1.66	20.97	12.64
アルゴン Ar	1.68	20.84	12.51
水素 H ₂	1.41	28.42	20.09
窒素 N ₂	1.41	28.67	20.34
酸素 O ₂	1.40	29.21	20.84
一酸化炭素 CO	1.40	29.01	20.68
酸化窒素 NO	1.40	29.21	20.89
塩化水素 HCl	1.40	29.47	21.34
塩素 Cl ₂	1.36	33.44	25.11
水 H ₂ O	1.32	35.78	24.46
二酸化炭素 CO ₂	1.30	36.46	28.13
アンモニア NH ₃	1.31	36.79	28.46
メタン CH ₄	1.31	35.57	27.04

表のうち、比熱比と定圧モル比熱が測定値である。比熱比は音速測定によって決定している。定積モル比熱は、 $\gamma = C_p/C_V$ から決定された。

想できる値に近い。ただし、塩素 Cl₂ が理論値との差異が大きい。それは、原子間がほかの分子に比べ、ばねのような弾性が強いと考えられる。

構成原子が3個以上の分子は、上で導出した $\gamma = (f+2)/f$ によると自由度が6と考えられる。二原子分子と自由度が異なるのは図 3.5 を考えればよい。二原子分子と三原子以上の分子で自由度が異なるのは、回転運動が関係している。二原子分子の場合、図 3.5 (a)

に示すように、原子間を結ぶ線分を回転軸に選ぶと運動エネルギーがゼロになる。つまり、原子間を結ぶ線分を回転軸に選ぶ自由はなく、選ぶことができる回転軸はそれと直交する二つの方向のみである。したがって、二原子分子の回転の自由度は2である。三原子分子の回転を考えるには、便宜的に、二原子分子に新たな原子を追加したモデル(図3.5 (b))を考えるとよい。二原子分子で回転の運動エネルギーがゼロであった軸を中心に回転した場合、追加した新たな原子のおかげで運動エネルギーがゼロにならない。つまり、その軸も新たに回転の自由度として使うことができる。その結果として、自由度が3になるのだ。重心運動が自由度3をもつため、三原子分子は合計で自由度6をもつ。

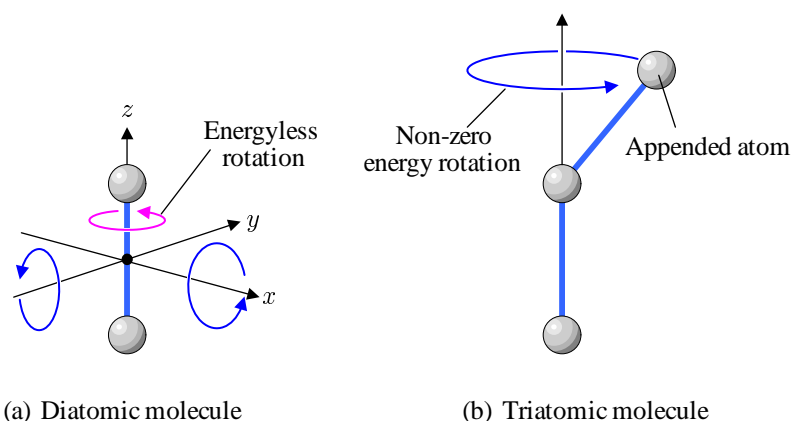


図 3.5: 気体分子の回転運動

構成原子の数がさらに多くなっても自由度は6である。回転方向だけを考えると、3次元空間である以上、他に自由度のとりようがない。しかし、構成原子が増えても本当に自由度は6のままであろうか? 次の項で多原子分子の自由度を、もう少し数学的に議論しよう。

3.4.2 多原子分子の自由度

単原子分子の運動の自由度は3、二原子分子の自由度は5、さらに、3個以上の原子で構成される分子の自由度は6である。分子の構成原子がどんなに増えても自由度は6である。その理由は、前項で回転するイラスト(図3.5)を用いて簡単に説明した。その説明では狐につままれたような気がしている読者のために、数式を用いて多原子分子の自由度を説明しよう。

重心運動はいかなる場合にも自由度3をもっていることは明らかであるので、ここでは重心系から見た運動だけを考える。多原子分子をいきなり考えるのも難しいので、二原子分子から始めよう。分子を構成する原子の座標を $[x_0, y_0, z_0]$, $[x_1, y_1, z_1]$ とする。運動をすると、これらの座標成分が変化する。二つの分子が勝手に運動するのであれば自由度は6

となるのだが、分子の運動には制約があるので自由度はそれよりも小さくなる。まず、重心座標系を考えているので、

$$m_0x_0 + m_1x_1 = 0, \quad m_0y_0 + m_1y_1 = 0, \quad m_0z_0 + m_1z_1 = 0,$$

が成立する。さらに、分子を構成する二つの原子の間の距離が一定 (L_{01} とする) であるとしよう。その条件を数式で表すと、

$$(x_0 - x_1)^2 + (y_0 - y_1)^2 + (z_0 - z_1)^2 = L_{01}^2,$$

となる。距離に関する条件に、重心座標系であることの条件を代入すると、

$$\frac{(m_0 + m_1)^2}{m_1^2} (x_0^2 + y_0^2 + z_0^2) = L_{01}^2,$$

のように書き換えられる。この時点で、 x_1, y_1, z_1 は消去されている。新たに得られた関係式を z_0 について解くと、

$$z_0 = \sqrt{\frac{m_1^2 L_{01}^2}{(m_0 + m_1)^2} - x_0^2 - y_0^2},$$

が得られる。この関係を用いると z_0 も消去することができ、二原子分子の運動を x_0 と y_0 だけで記述することができる。このように二つの記号で記述できるので、重心系からみた運動の自由度は2である。

上で示した処方箋を三原子分子にも適用しよう。三原子分子の運動を示すには、座標 $[x_n, y_n, z_n]$ における添え字 n が0から2であるので、9個の座標線分が存在する。三原子分子の場合、重心系であることを示す条件は、

$$m_0x_0 + m_1x_1 + m_2x_2 = 0, \quad m_0y_0 + m_1y_1 + m_2y_2 = 0,$$

$$m_0z_0 + m_1z_1 + m_2z_2 = 0,$$

である。この条件を用いれば、運動の記述から x_2, y_2, z_2 の三つの座標成分を消去でき、6個の座標成分で運動が記述できることになる。ところがまだ制約事項の設定が可能である。二原子分子と同様に原子間の距離を規定する。三原子分子では、図3.6に示す三つの距離 L_{01}, L_{12}, L_{20} を規定しなければならない。規定する距離が二つ以下であれば、分子の形状が変化する自由度を与えてしまうからだ。図に示すように三角形の辺の長さを指定することによって分子の形が安定するのだ。なお、図に描いた原子間の線分は、原子間の化学的な結合を意味する線ではない。この線は、長さを規定するために便宜的に描いた線である。これら三つの長さを規定することによって、

$$(x_0 - x_1)^2 + (y_0 - y_1)^2 + (z_0 - z_1)^2 = L_{01}^2,$$

$$(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2 = L_{12}^2,$$

$$(x_2 - x_0)^2 + (y_2 - y_0)^2 + (z_2 - z_0)^2 = L_{20}^2,$$

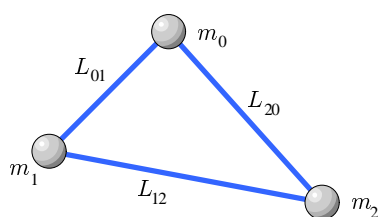


図 3.6: 三原子分子の長さの規定

なる制約条件が設定できる。そのうち、添え字 2 が付加された座標は既に消去されている。これらの方程式を添え字 1 の座標について解けば添え字 1 の座標も消去でき、結果的に添え字 0 をもつ三つの座標成分のみで運動を記述できるはずである。したがって、重心系における三原子分子の運動の自由度は 3 である。

四原子分子では、原子の座標成分は $4 \times 3 = 12$ 個存在する。これまでと同様に重心が原点でなければならない条件から三つの方程式が得られる。その結果、座標成分を三つ消去することができ、9 個の座標成分で運動を記述できる。さらに、これまでと同様、原子間の距離に制約条件を設けることができる。図 3.7 (a) のように五つの距離に制約を設けるとどうであろうか? すべての原子が三角形を構成し、安定しているように見える。しかし、

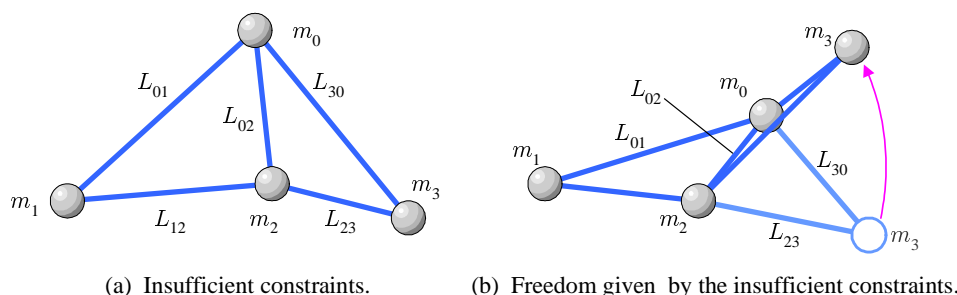


図 3.7: 四原子分子における不十分な制約条件

それは平面的にみたときの話である。立体的にみると、図 3.7 (b) のように、 L_{02} を軸として回転できる自由度が残っている。これでは分子の立体的な形状を保つことができない。立体的な形状を保つには、図 3.8 に示す距離 L_{13} を制約条件に加えないといけない。この新たな制約条件によって、 L_{02} を軸とする回転が妨げられ、立体的な形状を維持できるのだ。平面では三角形が安定した形状であるが、立体では四面体が安定した形状なのだ。つまり、四原子分子では距離に関する制約条件が 6 個必要となる。各制約条件が一つの方程式となるので、距離に関する制約条件によって 6 個の座標成分を消去できる。もともと 12 個あった座標成分のうち、重心の条件で 3 個消去され、距離に関する制約条件で 6 個消去されるので、座標成分はあと 3 個しか残っていない。したがって、四原子分子の重心系での運動の記述は、三つの座標成分で記述できるので、自由度が 3 ということだ。

五つ以上の原子で構成される分子も同様である。例えば、 N 個の原子で構成される分子

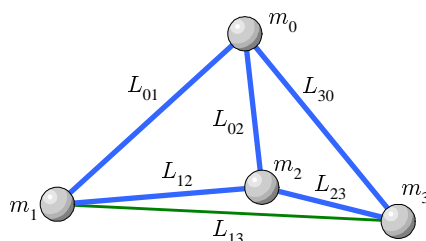


図 3.8: 四原子分子における適切な制約条件

を考えよう。構成原子の座標は全部で $3N$ 個の座標成分をもっている。まず、重心が原点である条件から三つの方程式がつけられるので、3 個の座標成分が消去できる。続いて、距離に関する制約条件を設定する。設定のしかたは図 3.9 に示す八原子分子の例を参考にすればよい。まず、第 0 番目の原子から番号順にたどりながら、距離 $L_{01}, L_{12}, L_{23}, \dots, L_{N-1,0}$ を設定する。この操作によって N 個の方程式がつけられる。次に、原子 0 からすべての原子への距離 L_{0n} を設定する。ただし、 L_{01} と $L_{0,N-1} (= L_{N-1,0})$ は前の操作で設定済みあるので除外する。この操作によって、 $N-3$ 個の方程式がつけられる。この時点ですべての原子が

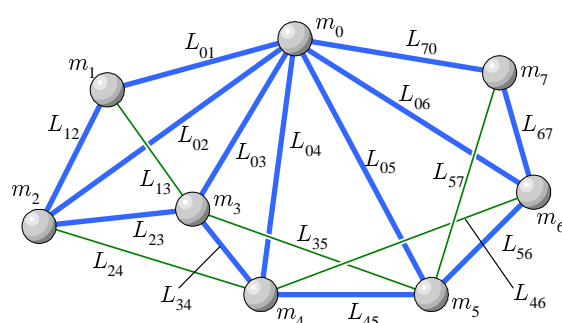


図 3.9: 八原子分子の距離に関する制約条件

三角形の頂点となり、分子構造は平面的に安定する。立体的に安定させるには隣り合う三角形の間に棒を差し込む要領で距離を規定する。具体的には、 $L_{13}, L_{24}, L_{35}, \dots, L_{N-3,N-1}$ のように二つ先の原子との距離を規定する。この操作で分子構造は立体的に安定する。この操作によって、 $N-3$ 個の方程式がつけられる。したがって、距離の規定によって $3N-6$ 個の方程式がつけられたことになる。したがって、運動の記述のために最終的に残った座標成分の数は、

$$3N - 3 - (3N - 6) = 3,$$

となる。つまり、重心系での運動は、 $N \geq 3$ であれば、原子の数とは無関係に、わずか 3 個の座標成分だけで記述できるのである。したがって、3 個以上の原子で構成される分子は、その原子の数とは無関係に、重心系での運動について自由度 3 をもつ。

運動の自由度は重心運動の自由度と、重心系から見た運動の自由度の和である。重心系から見た運動とは、この場合、原子間の距離を一定とし、立体的な分子構造が不変である

条件を課しているため、回転運動にほかならない。考察された分子運動の自由度は、表 3.3 に記述するように、単原子分子では 3、二原子分子では 5、三原子以上から構成される分子では 6 となる。この結果は、表 3.2 に記載した気体の比熱と合致する。

表 3.3: 気体の分子運動の自由度

	単原子分子	二原子分子	三原子以上の分子
重心運動	3	3	3
回転運動	0	2	3
合計	3	5	6

3.4.3 固体の比熱

気体分子と同様に固体についても同様に自由度を考察でき、比熱を導出することができる。固体は、気体と違い、自由に運動することはできないが、固体にも温度という概念があるからには、熱運動をしていると考えるのが自然である。固体を構成する分子はぎっしりと配列しているが、熱せられると、わずかに動ける範囲内で振動をすることを考えよう。固体として成立するためには、構成原子を束縛する何らかの力が作用している。その力を分子間力と呼ぶ。固体は分子間力がばねのように働き、振動をするのだ。

束縛を受けた状態で振動するモデルと言え、もっとも簡単なものが調和振動子である。例えば、1次元の調和振動子の変位を x 、速度を v とすれば、調和振動子のエネルギーは、

$$\epsilon = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}m\omega^2x^2,$$

となる。もっとも簡単なモデルとして、図 3.10 に示すような各分子にばねが取り付けられたモデルがある。このモデルは**アインシュタインモデル**と呼ばれている。アインシュタインモデルでは、ばねの一端が分子に取り付けられていて、もう一端が固定されている。構成分子は熱によってエネルギーを得ると振動するのだが、その運動はばねによって制限されている。このモデルによると、構成原子はそれぞれ独立に運動することができる。図 3.10 は 2 次元的につながった構成を描いているが、実際には 3 次元的につながっていると考えてよい。分子一つの運動エネルギーは、

$$\epsilon = \frac{m}{2}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) + \frac{m}{2}(\omega_x x^2 + \omega_y y^2 + \omega_z z^2),$$

のように書くことができる。このエネルギーの前半が運動エネルギー、後半がポテンシャルエネルギーである。自由度を考える場合、運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの双方の成分を考える必要があり、この場合、自由度は 6 となる。自由度一つあたり、エネ

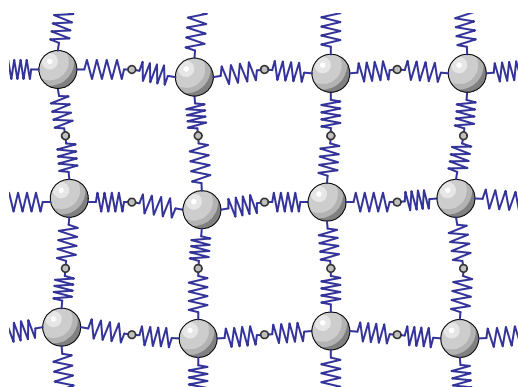


図 3.10: 調和振動子による固体構造のモデル

ルギー $k_B T/2$ が配分されるので、固体を構成する分子一つあたりのエネルギーは $3k_B T$ となるのだ。このモデルから、固体分子のモル比熱は $C_V = 3R$ となる。その規則性は**デュロン・プティの法則**と呼ばれ、1819年にフランスのピエール ルイ デュロンとアレクシ テレーズ プティが、それぞれ独立に実験的に見出した法則である。

3.5 実在気体

これまで、ボイル・シャルルの法則が厳密に成立する気体として理想気体を取り扱った。実在の気体はボイル・シャルルの法則が完全に成立するわけではない。ボイル・シャルルの法則は、低圧の気体、もしくは、高温の気体でよく成立する。この条件は、単位体積当たりの分子数が少ない状態である。視点を変えれば、気体分子の大きさが無視できない状態であればボイル・シャルルの法則との乖離が生じるわけである。本節では、気体分子の大きさが無視できない場合の状態方程式について議論する。

3.5.1 気体の分子間隔

水は1気圧のもとでは沸点が 100°C である。つまり、1気圧のもとで、水は 100°C 未満は液体、その温度以上に熱せられると気体に状態変化する。液体の水はほぼ正確に 1.0 g/cm^3 の密度である。その密度は沸騰する直前までほとんど変わらない。沸騰すると気体になるので、近似的にボイル・シャルルの法則にしたがう。理想気体は標準状態 (1気圧, 25°C) で1モルあたり 24.8 リットルの体積を占める。沸騰によって気化した 100°C の水蒸気が理想気体とみなすと、1気圧のもとで占める体積は温度に比例するので、

$$\frac{273.15 + 100}{273.15 + 25} \times 24.8\text{ l} = 31.0\text{ l},$$

のように計算できるので、水蒸気は1モルあたり31.0リットルを占める。ところで、1モルの水蒸気の質量は約18.0 gであるから、その水蒸気の密度は、

$$\frac{18.0 \text{ g}}{31.0 \text{ l}} = 5.80 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3,$$

程度である。この密度は液体のときに比べると1700分の1程度の希薄な状態である。水以外の物質でも気化すると1000倍程度に膨張する。つまり、分子間はその3乗根である10倍程度の距離を隔てることになるのだ。分子の個数密度の3乗根の逆数が分子間の距離と考えることができるので、液体の状態では、

$$\left(\frac{10^{-6} \text{ m}^3}{6.022 \times 10^{23}} \right)^{1/3} = 3.10 \times 10^{-10} \text{ m},$$

が分子間の距離である。この距離は酸素原子のファンデルワールス半径の2倍に近い。気化すると、分子間の距離は、

$$\left(\frac{31.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{6.022 \times 10^{23}} \right)^{1/3} = 37.2 \times 10^{-10} \text{ m},$$

のように大きくなる。液体の水の分子間距離 $3.0 \times 10^{-10} \text{ m}$ は分子の大きさと考えられることもできるが、ある力が働いてその距離より近づけなくなっているとも考えることもできる。分子間に作用するそのような力は**ファンデルワールス力**、または、**分子間力**と呼ばれる。気体であっても、圧縮して分子間の距離が小さくなると分子間力によってボイル・シャルルの法則が成立しなくなると考えるのだ。

3.5.2 実在気体の状態方程式

実在気体については分子間力がボイル・シャルルの法則との差異を生み出していることを前節で述べた。分子間力がファンデルワールス力と呼ばれるように、分子間力に由来する実在気体の状態方程式を導いたのはファンデルワールスであった。ファンデルワールスが導いた状態方程式は、現実の状態を表現できる方程式でないが、気体から液体への状態変化と対応づけできる特徴があるため興味深い。

理想気体1モルの状態方程式 $pV = RT$ に、分子間力に関係しそうな変化を与えて実在気体の状態方程式を推測しよう。分子間力は、分子の大きさが無視できない場合に優勢となるので、状態方程式を、

$$p(V - b) = RT,$$

のように書き換えると実在気体の状態方程式に近づくのではないだろうか。ここで、 b は体積 V の中に占める気体分子の体積と考えるとよい。当然、 b は物質によって決まる定数

である。これを圧力 p について解くと、

$$p = \frac{RT}{V - b},$$

となるのだが、さらに、分子間力が圧力に及ぼす影響を加えよう。分子間力は分子間をつなぎとめて、できるのであれば固体の状態にしようとする力である。運動エネルギーが大きく、分子間力を振り切って自由に運動している状態が気体である。ということは、分子間力は気体分子の自由運動を抑制するはずなので、圧力を弱めるはずである。どれくらいの割合で弱めるのだろうか？ 分子どうしが接近すれば分子間力が強まるので、 V に依存すると考えてよいだろう。すでに、状態方程式から得られた圧力 p は V^{-1} の項をもっているので、分子間力の影響として V^{-2} の項を追加してみよう。つまり、

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}, \quad (3.11)$$

と書くことができる。さきほど述べたように、分子間力は圧力を弱めるはずなので、追加した項は負の符号をもっている。なお、 a は物質によって決まる定数である。この数式を書き換えて得られる数式:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT, \quad (3.12)$$

は、**ファンデルワールスの状態方程式**と呼ばれる。分子数を n モルとしたとき、ファンデルワールスの状態方程式は、

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT, \quad (3.13)$$

のように書き換えられる。この書き換えは次のように考えればよい。状態方程式 (3.12) において圧力を弱める項 a/V^2 は分子数密度の自乗に比例すると考えればよい。その場合、分子数が n モルであれば、その項は $n^2 a/V^2$ と書き換えられる。一方、状態方程式における $V - b$ は気体分子が自由に使用できる体積であると考えている。分子数が n モルであれば、その体積は $V - nb$ となると考えればよい。したがって、ファンデルワールスの状態方程式は (3.13) のように書き換えられるのだ。

ファンデルワールスの状態方程式によると、 p を V の関数と考えたとき、 p は必ずしも単調減少関数とは限らない。温度 T を定数としたときの p - V 曲線 (等温線) を描くと、図 3.11 のように温度によって形状が変わるのだ。高い温度では理想気体の状態方程式に近い形状 ($pV = \text{const}$) であるが、 T が小さくなると、単調減少でなく、極小値をもつ関数に変化する。なお、図中に書いた T_c とは、等温線が単調減少関数でなくなる境界線の温度である。その温度 T_c は臨界温度と呼ばれる。臨界温度を得るには、図 3.11 を観察するとよい。図中の $T = T_c$ における点 C は、グラフの傾きがゼロになる点である。その点は、グラフの変曲点でもあるので、圧力 p を V で偏微分した 1 階の導関数と 2 階の導関数が同時にゼロ

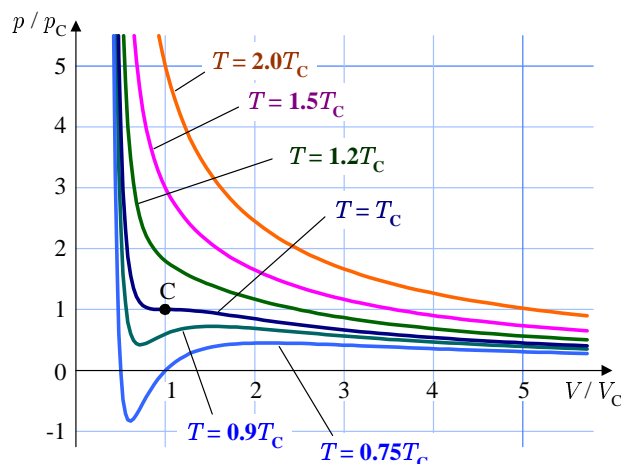


図 3.11: ファンデルワールスの状態方程式による等温線

になる。これを利用すると臨界温度が得られる。その偏導関数を計算すると、

$$\frac{\partial p}{\partial V} = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3},$$

$$\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4},$$

が得られる。これらの導関数がともにゼロになる条件で方程式を連立させると、 $V = 3b$ がただちに得られる。これを1階の偏導関数に代入すると、 $RT = 8a/27b$ が得られ、これをファンデルワールスの状態方程式に代入すると、 $p = a/27b^2$ であることがわかる。これらの状態量は、臨界温度における変曲点の状態ようであるので、 V , T , p の代わりに V_c , T_c , p_c なる記号で記述するなら、

$$V_c = 3b, \quad T_c = \frac{8a}{27bR}, \quad p_c = \frac{a}{27b^2}, \quad (3.14)$$

となる。これらの物理量は、それぞれ、臨界容、臨界温度、臨界圧力と呼ばれる。いくつかの物質についてファンデルワールスの状態方程式の係数 a と b を表3.4に記載する。記載した気体の中でヘリウムの係数(特に a)が最も小さい。係数の比較から、ヘリウムが理想気体に近いふるまいをすることがわかる。

臨界とは気体を圧縮したときに凝縮が発生する限界を意味する。その臨界についてファンデルワールスの状態方程式に基づいて説明しよう。ファンデルワールスの状態方程式は、興味深い特徴を持っている。図3.11に示すように、圧力が負の値になることはあり得ない。ところが、臨界温度 T_c における曲線のように、傾きがゼロになる振る舞いは実際の気体で起きる現象である。実際の気体を圧縮していくと、体積が減少するとともに圧力が高まる。圧力が、その温度におけるその物質の飽和蒸気圧に達すると、気体は部分的に液化する。さらに圧縮をすると、さらに液化が進む。液化が進行するうちは気体を圧縮して

表 3.4: ファンデルワールスの状態方程式の係数

気体		a [Pa·m ⁶ /mol ²]	b [m ³ /mol]
ヘリウム	He	3.45×10^{-3}	2.38×10^{-5}
水素	H ₂	2.48×10^{-2}	2.67×10^{-5}
窒素	N ₂	1.41×10^{-1}	3.92×10^{-5}
酸素	O ₂	1.38×10^{-1}	3.19×10^{-5}
二酸化炭素	CO ₂	3.65×10^{-1}	4.28×10^{-5}
水蒸気	H ₂ O	5.53×10^{-1}	3.30×10^{-5}

も、圧力はその温度における飽和蒸気圧のまま一定である。圧縮を続けていけばすべての気体が液化する。その後は、圧縮すると圧力が上昇ようになる。その凝縮の過程を図 3.11 を用いて説明しよう。この図の $T < T_c$ の曲線に注目してもらいたい。この曲線では圧力の極小値が負になっている。グラフ上で水平方向の線分を設定し、その線分と等温線の

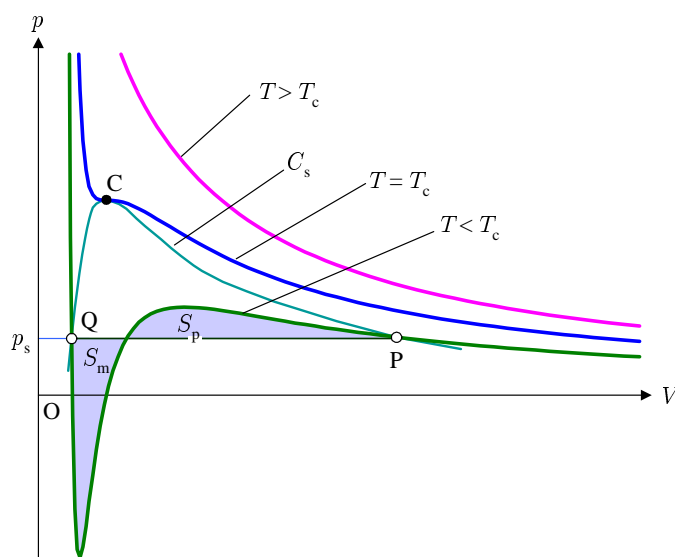


図 3.12: ファンデルワールスの状態方程式による凝縮の説明

で囲まれた面積のうち、線分より下の面積 S_m と上の面積 S_p が等しく ($S_m = S_p$) なるように線分の位置を決める。この線分と等温線の交点のうち、 V が最も大きい点を P 、 V が最も小さい点を Q とする。さらに、そのときの圧力を p_s とする。臨界温度より低温 ($T < T_c$) で温度を一定に保って気体を圧縮すると、 p - V 線図は $T < T_c$ の曲線を右からたどる。点 P に達したところで、気体の凝縮が始まるのだ。さらに圧縮を継続すると、 p - V 線図は曲線の代わりに線分 PQ をたどるようになる。凝縮が進行する間、気体の圧力が変化しないのである。そのときの圧力 p_c は気体の飽和蒸気圧である。気体の凝縮は点 Q で完了し、さらに圧縮を継続するなら、 p - V 曲線は $T < T_c$ の等温曲線をたどるようになる。なお、図中に描いた曲線 C_s は温度を変えたとき凝縮の始点 P と終点 Q がたどる軌跡をプロットした

曲線である。温度の上昇とともにPとQの距離が小さくなり、臨界温度でPとQが完全に一致する。それより高い温度では、気体を圧縮していても、凝縮する前に気体と液体の区別ができない状態になるので、凝縮が発生しない。つまり、臨界温度とは凝縮の臨界という意味である。凝縮が生じる圧縮過程では、上で説明したように、凝縮中に p - V 線図が横這いになり、凝縮が完了すると、再び、圧力が上昇する現象が観測されている。また、液体を減圧して気化させる場合には、 p - V 線図を逆にたどる。このように、凝縮を含む過程を定性的に説明できるのでファンデルワールスの状態方程式は興味深い。

水の凝縮について図 3.12 から情報を読み取ってみよう。水は1気圧のもとで 100°C で沸騰し、すべて気化すると体積が1700倍まで膨張する。図 3.12 において p_s を1気圧としたとき、点Pの体積が点Qの体積の1700倍である。曲線 C_s と $p > p_s$ で交わるには、さらに温度が高い等温線でなければならない。その事実は、高压の状態の水の沸点が高くなっていることと合致している。さらに圧力を上昇すると沸点が臨界温度となり、それよりも高压の水では沸点が存在しない。水の臨界圧力は220気圧、臨界温度は 342°C である。

ファンデルワールスの状態方程式は凝縮や、臨界の存在を説明することができたが、実在気体を定量的に表現できるとは言えない。表 3.4 に記載した係数と、数式 (3.14) によって臨界温度などを計算することができる。この数式を用いて計算した臨界温度 T_c は、窒素や酸素では近い値となるが、二酸化炭素ではかけ離れた値となる。それに対して、臨界容 V_c はヘリウムでさえ (3.14) による計算値に近い値とは言えない。数式 (3.14) から得られる関係式:

$$\frac{RT_c}{p_c V_c} = \frac{8}{3},$$

によると、 $RT_c/p_c V_c$ は物質とは無関係な定数になるはずである。しかし、表 3.5 によると、 $RT_c/p_c V_c$ は物質に依存しているし、 $8/3 (= 2.67)$ からかけ離れている。

表 3.5: 気体の凝縮についての臨界値

物質		臨界温度 T_c [K]	臨界圧力 p_c [Pa]	臨界容 V_c [m^3/mol]	$RT_c/p_c V_c$
ヘリウム	He	5.2	0.227×10^6	5.72×10^{-5}	3.33
水素	H_2	33.2	1.297×10^6	6.50×10^{-5}	3.27
窒素	N_2	126.2	3.39×10^6	8.95×10^{-5}	3.46
酸素	O_2	154.6	5.04×10^6	7.34×10^{-5}	3.45
二酸化炭素	CO_2	304.1	7.38×10^6	9.40×10^{-5}	3.64
水	H_2O	647.1	2.206×10^7	5.59×10^{-5}	4.36

ファンデルワールスの状態方程式が提唱された1873年では、二酸化炭素の臨界現象しか知られていなかった。ファンデルワールスの状態方程式から臨界現象は、二酸化炭素に限らず一般的な気体に発生するとされ、間もなく、二酸化炭素以外の気体でも臨界現象が

観測された。ファンデルワールスの状態方程式は、その後、気体の液化と極低温の研究の基礎になったようだ。

3.5.3 ジュール・トムソン効果

第2.2.3項で紹介したゲイリュサック・ジュールの実験によると、真空に向かって自発的に気体が膨張した場合、温度変化が生じない。その実験は、二つの容器をつなぐ弁を開くことによって気体が真空に向かって膨張することを仕向けた実験であり、一瞬のうちにして最終状態に変化する。一瞬とはいえ、最終状態に落ち着くまでの間、熱平衡状態であるかは不明である。本項では、熱平衡状態を保ちながら真空への膨張をする実験を紹介し、理想気体と実在気体で発生する現象の違いを述べる。

ゲイリュサック・ジュールの実験のように真空の容器への弁を開くと、気体が急速に真空の容器へ流入するため、容器の間の構造に工夫が必要である。気体の流入を緩やかにするため、図3.13に示すように、多孔質壁 (porous wall) で容器を分離する。多孔質壁とは、綿やスポンジのように細かい孔が多数ある材質であると考えればよい。材質中の孔を通れば壁を通り抜けることはできるが、直進で通り抜けできないようになっている。容器の両側の部屋にピストンが備えられている。初期状態で、左側の容器Aに気体を詰めて、左側のピストンを押し込み、右側の容器Bに供えられたピストンを引く。その操作によって容器Aから容器Bに気体を流し込む。気体を引き込む際には、容器Aの圧力と容器Bの

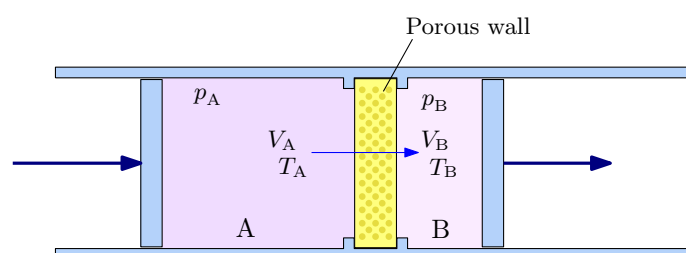


図 3.13: ジュール・トムソン効果の概念

圧力が、それぞれ、 p_A と p_B で一定に保つ。容器Aから容器Bへ気体を引き込むためには、 $p_A > p_B$ が条件となる。ピストンを押し込むことによって、体積 V_A の気体が多孔質壁を通過して容器Bに移動したとする。容器Aについては、圧力 p_A によって外部に仕事 $p_A V_A$ をしたことになる。容器Bについては、外部から $p_B V_B$ を受け取っている。エネルギー保存則によると、これらの仕事は等しくなると考えるかもしれない。しかし、気体が多孔質壁を通過することによって温度が変化すると考えてみよう。つまり、内部エネルギーが変化することを考えるのである。気体は容器Aに存在していた体積 V_A の気体の内部エネルギーを U_A 、多孔質壁を通り抜けて容器Bに入った体積 V_B の内部エネルギーを U_B とする。

壁を通り抜けることによる内部エネルギーの変化は,

$$\Delta U = U_B - U_A = p_A V_A - p_B V_B,$$

となる。これは, 気体が容器 A を押し出される際に仕事 $p_A V_A$ を受け取り, 容器 B で仕事 $p_B V_B$ を渡したという数式になっている。この等式は,

$$U_A + p_A V_A = U_B + p_B V_B, \quad (3.15)$$

のように書き換えられる。この数式は, エンタルピーが保存されることを意味している。言い換えると, 多孔質壁を用いたこの操作はエンタルピー一定のもとで実行されているのだ。

ここで示した内部エネルギーの変化は, 完全に密閉されたシリンダー内部をピストンで圧力を加えた場合と違うことに注意が必要である。密閉されたシリンダーの場合, 外部からの仕事を受けて気体の内部エネルギーが変化するのだが, 多孔質壁を通して気体を移送したとき, 違う要因で内部エネルギーが変化する。容器 A ではピストンを押し込むことによって内部エネルギーをもった気体が外に出てしまい, その結果として内部エネルギーが減少したのである。容器 B は内部エネルギーをもった気体が入ってくることで内部エネルギーが増加したのだ。さて, この操作によって気体の温度はどのように変化するだろうか?

温度の変化を調べるには, 温度 T を圧力 p で微分してみるとよい。ただし, 上で述べたようにエンタルピー H が一定であることが条件だ。つまり, $(\partial T/\partial p)_H$ が知りたいのだ。そのために,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \left(\frac{\partial p}{\partial H}\right)_T \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = -1, \quad (3.16)$$

なる関係式に注目しよう。この等式がなぜ成り立つかを説明しなければならないだろう。エンタルピーは $H \equiv U + pV$ のように定義された量である。この量の全微分表現は,

$$\begin{aligned} dH &= dU + p dV + V dp \\ &= T dS - p dV + p dV + V dp = T dS + V dp, \end{aligned}$$

のように書くことができる。この全微分表現から, エンタルピー H はエントロピー S と圧力 p の関数として書けることがわかる。ところが, 全微分表現から $\partial H/\partial S = T$ であることがわかるので, S の代わりに, T の関数だと考えてもよい。つまり, エンタルピー H が T と p の関数 $H(T, p)$ であるのなら, 第 1.7.4 項で扱ったマクスウェルの規則によって (3.16) が成立するのである。その等式を用いると,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{1}{(\partial H/\partial T)_p} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{nC_p} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T,$$

が得られる。ここで、 C_p は定圧モル比熱、 n はモル数である。定圧モル比熱がエンタルピーを温度について偏微分すると得られることは第 2.2.2 項で説明した。

上で述べたように、エンタルピー H の全微分表現は、 $dH = T dS + V dp$ となる。この関係式について $dT = 0$ とすると、

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V,$$

が得られる。この等式に対して第 2.6 節で導出したマクスウェルの関係式を適用すると、

$$\text{RHS} = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V,$$

が得られる。計算はここで行き詰まるので、温度変化に対する体積の変化率を、

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \beta V,$$

のように定義しよう。ただし、体積の変化率 β は定数とは限らず、 T の関数であるとする。体積の変化率を用いると、 $(\partial H/\partial p)_T = -\beta T V + V$ となるので、

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{\beta T - 1}{nC_p} V, \quad (3.17)$$

が得られる。この温度の変化率は、定積モル比熱 C_p と体積変化率 β を含んでいるため、物質によって異なるだけでなく、その時点の温度や圧力にも依存する。したがって、圧力が p_A から p_B まで変化したときの温度変化を得るには、

$$\Delta T = \int_{p_A}^{p_B} \frac{\beta T - 1}{nC_p} V dp,$$

を計算しなければならない。理想気体の場合、 $pV = nRT$ に注意すると、

$$\beta T = \frac{T}{V} \frac{\partial V}{\partial T} = \frac{T}{V} \frac{\partial}{\partial T} \frac{nRT}{p} = \frac{nRT}{pV} = 1,$$

となる。理想気体では、いかなる場合でも $\beta T = 1$ であるので $\Delta T = 0$ である。つまり、温度変化は発生しない。ゲイリュサック・ジュールの実験と同じ結果である。

実在気体では一般的に $\beta T \neq 1$ であるから圧力が変化することによって温度が変化する。実在気体における、この温度変化は**ジュール・トムソン効果**と呼ばれる。温度上昇と下降の中間として $\beta T = 1$ となる温度が存在し、その温度は**逆転温度**と呼ばれている。一例として、窒素における温度は図 3.14 のように変化する。横軸としてとった圧力は、 10^7 Pa が約 100 気圧であるので、かなりの高圧である。その図において、「へ」の字に曲がり水平方向に伸びる曲線は等エンタルピー線である。多孔質壁を通過するとき、気体はこの曲線

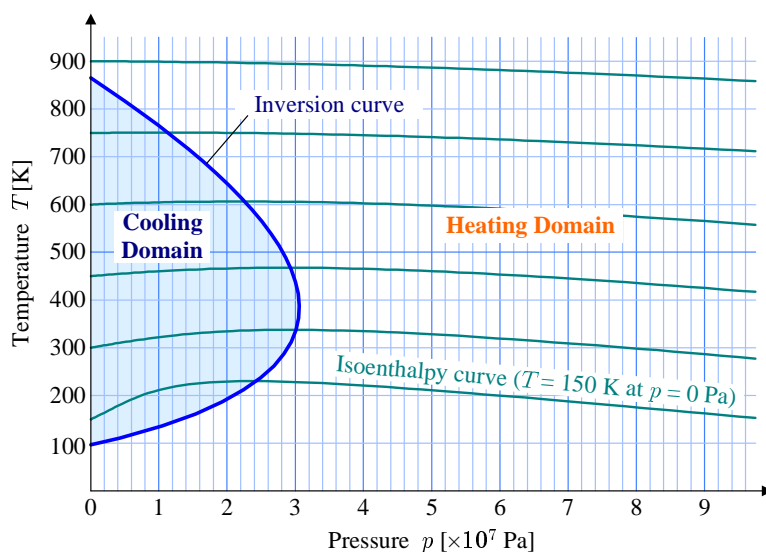


図 3.14: 窒素の等エンタルピー線

上を右から左に動くのだ。圧力が数百気圧を超える状態で等エンタルピー線を左に向ってたどると温度は上昇する。グラフの逆転温度曲線 (inversion curve) との交点で等エンタルピー線をたどった温度は最大となる。その交点が逆転温度である。等エンタルピー線をさらにたどっていくと、圧力低下とともに温度が下がる。逆転温度の内側 (グラフの網掛け領域) が、等エンタルピー線をたどって圧力低下すると温度が低下する領域である。

実在気体では、窒素と同様に、逆転温度の内部で冷却領域が形成される。冷却領域は図 3.14 で示したように、ある温度範囲に限られる。冷却領域を利用して、ジュール・トムソン効果は冷房装置として応用されている。冷却効果を得るには、等エンタルピー線が急勾配である場所を選ぶとよい。図 3.14 によると、等エンタルピーが急勾配であるのは冷却領域の低温側である。つまり、冷房のための媒質は、常温が冷却領域の低温側に含まれるような気体を選ばなければならない。

断熱膨張との違い 高圧状態から低圧状態に変化させることによって温度を変化させることは断熱膨張に似ている。とはいえ、ジュール・トムソン効果は断熱膨張とはまったく異なる現象である。根本的なこととして、断熱膨張はエントロピーが変化しない、すなわち、 $dS = 0$ となる現象である。ジュール・トムソン効果はエンタルピーが一定である。これを数式で書くと、 $dH = T dS + V dp = 0$ が成立する。ジュール・トムソン効果は低圧状態への変化であるので $dp < 0$ である。また、 T と V は性能値である。したがって、ジュール・トムソン効果では $dS > 0$ が成立する。言い換えると、ジュール・トムソン効果はエントロピーが増大する変化、すなわち、不可逆である。他の相違点を含め、断熱膨張とジュール・トムソン効果の相違点を表 3.6 に記載する。

表 3.6: 断熱膨張とジュール・トムソン効果の比較

項目	断熱膨張	ジュール・トムソン効果
保存則	等エントロピー変化。 $dS = 0$.	等エンタルピー変化。 $dH = 0$.
温度変化	必ず低下する。	物質によって, しかも, 温度と圧力によって異なる。理想気体では温度変化が発生しない。
圧力変化	強制膨張による圧力低下。	自由膨張によって定められた圧力に推移する。
可逆性	可逆変化。	不可逆変化。

3.5.4 逆転温度曲線

前項で窒素の等エンタルピー線を示したとき, ジュール・トムソン効果が温度上昇と温度低下を示す領域が逆転温度曲線によって分離されることを説明した。逆転温度曲線は, 様々な等エンタルピー線における逆転温度の集合をつないで得られる曲線である。

実在気体の状態方程式としてファンデルワールスの状態方程式を仮定して, 逆転温度曲線を数学的に特定してみよう。分子の数が n モルのファンデルワールスの状態方程式は,

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT,$$

である。この方程式を圧力 p について解いて得られる数式:

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2},$$

の全微分を計算すると,

$$dp = \frac{nR}{V - nb} dT - \left[\frac{nRT}{(V - nb)^2} - \frac{2n^2 a}{V^3} \right] dV, \quad (3.18)$$

が得られる。ここで $dp = 0$ とすると, 全微分表現は,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{V - nb}{T - \frac{2na}{RV^3}(V - nb)^2},$$

なる偏導関数が得られる。この偏導関数から, 温度 T の変化による体積変化率 β は,

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{V - nb}{TV - \frac{2na}{RV^2}(V - nb)^2},$$

となる。これを利用して逆転温度における状態量を導出しよう。逆転温度では、 $\beta T - 1 = 0$ が成立するので、

$$bT = \frac{2a}{RV^2}(V - nb)^2 = \frac{2a}{R} \left(1 - \frac{nb}{V}\right)^2,$$

が導かれる。この方程式は、

$$\frac{b}{V} = 1 \pm \sqrt{\frac{bRT}{2a}},$$

のように変形できる。この複号のうち、有効な解を示すのは一つだけである。有効な解を決定するには、ファンデルワールスの状態方程式:

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - b) = nRT,$$

の左辺を計算し、右辺が必ず正になることから符号が決まる。その結果、有効な解は、

$$\frac{b}{V} = 1 - \sqrt{\frac{bRT}{2a}},$$

となる。ここで、 $\kappa \equiv bR/2a$ とおいて、方程式を V について解くと、

$$V = \frac{nb}{1 - \sqrt{\kappa T}}, \quad (3.19)$$

が得られる。この数式は、温度 T が逆転温度であった場合、 n モルの気体分子が占める体積である。この体積 (3.19) をファンデルワールスの状態方程式から得られた圧力の数式 (3.19) に代入すると、

$$\begin{aligned} p &= \frac{nRT}{nb/(1 - \sqrt{\kappa})} - \frac{n^2 a}{n^2 b^2 / (1 - \sqrt{\kappa T})^2} \\ &= \frac{RT(1 - \sqrt{\kappa T})}{b\sqrt{\kappa T}} = \frac{a(1 + \kappa T - 2\sqrt{\kappa})}{b^2} \\ &= \frac{RT}{b\sqrt{\kappa T}} - \frac{RT}{b} - \frac{a}{b^2} - \sqrt{a\kappa T^2 b^2} + \frac{2a}{b^2} \sqrt{\kappa T}, \end{aligned}$$

が得られる。ここで、記号 κ をもとに戻すと、

$$p = -\frac{a}{b^2} - \frac{3RT}{2b} + \sqrt{\frac{8aRT}{b^2}}, \quad (3.20)$$

が得られる。これは、温度 T が逆転温度である場合の温度 T における圧力である。つまり、この数式が逆転温度曲線を与える。いくつかの気体について逆転温度曲線を描くと図 3.15 のようになる。前項で描いた図 3.14 とは縦軸と横軸を入れ替えている。図 3.15 においては、描いた逆転温度曲線の下領域が冷却領域である。ヘリウムの逆転温度は 50 K にも満たず、水素の逆転温度も常温には達していない。実は、ヘリウム、水素、ネオンを以

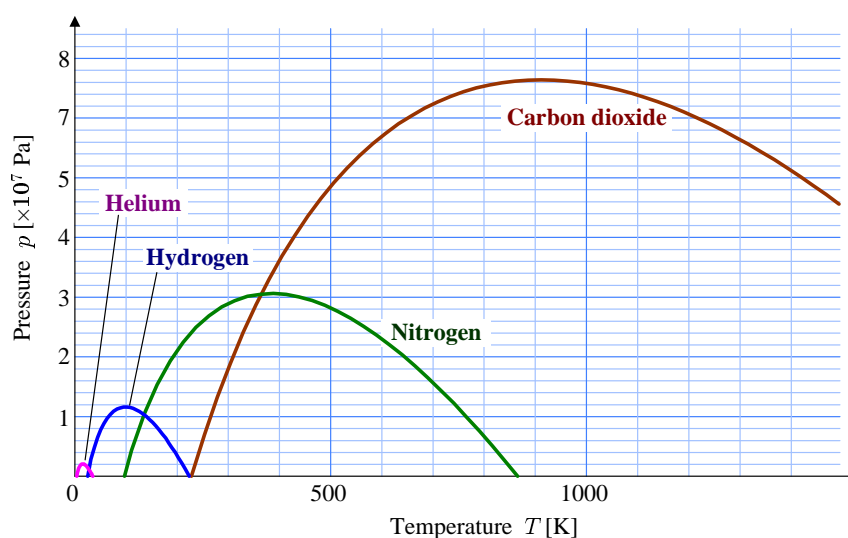


図 3.15: 気体の逆転温度曲線

外のすべての気体は、常温で数気圧以内の圧力であれば、必ず、ジュール・トムソン効果で温度が低下する。二酸化炭素の逆転温度は図に入りきれなかったが、2000 K 程度まで達する。しかも、逆転温度の最下点が常温に近いので、冷房の媒質に適している。数年前までは、冷蔵庫の冷媒としてフロンが使われてきたが、オゾン層破壊を破壊することが判明したので、1989 年から国際的に使用が規制されている。最近では二酸化炭素などのノンフロン冷媒が使われるようになってきた。冷媒の選択には、本項で示すジュール・トムソン効果の特性が重要なのである。

一方、ヘリウムや水素のジュール・トムソン効果は、常温の環境で温度上昇の傾向を示す。圧力をかけて外に噴出した気体は、我々の経験で冷たくなっていると思いがちだが、ヘリウムや水素は異なるのだ。風船に詰める気体に水素を使わないのはその理由からである。ボンベに圧縮された水素は、風船に移される際にジュール・トムソン効果によって温度上昇するのだ。温度上昇によって発火しやすくなり危険ということだ。当然、水素を詰めた風船が破裂したときの温度上昇、近くに火元があった場合の危険性を危惧して水素が使われない。風船に詰める気体としては、安全性を考え、水素の代わりにヘリウムを使うのである。ヘリウムは希ガスであるので化学反応をしないので安全であり、しかも、常温はヘリウムの逆転温度からかなり離れているためジュール・トムソン効果による温度上昇はほとんどない。

3.6 気体分子の速度分布

第 3.1 節で、圧力が気体分子の衝突に起因する力であることを述べ、気体の内部エネルギーが気体分子の運動エネルギーであることを示した。その際に、温度を与えれば気体分

子の平均自乗速度が得れることも言及したが, その速度分布を特定しなかった。本節では, 気体分子の速度分布の特定をする。

3.6.1 マクスウェルの速度分布

気体分子の速度分布を得るには, 気体分子が特定の速度で運動する確率分布を決定するのがよい。気体分子の速度を $\mathbf{v} = [v_x, v_y, v_z]$ としたとき, その x 成分が v_x から $v_x + dv_x$ に含まれる確率を $f(v_x) dv_x$ としよう。そのとき, 速度が $[v_x, v_y, v_z]$ と $[v_x + dv_x, v_y + dv_y, v_z + dv_z]$ の対角線で決まる速度空間の直方体に含まれる確率は,

$$F(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v} = f(v_x) f(v_y) f(v_z) dv_x dv_y dv_z, \quad (3.21)$$

となるはずである。ここで, 座標軸 x, y, z を自由に選べることから3つの座標軸は対等であるべきことを利用した。言い換えると, 速度成分に関する確率密度関数は, すべての成分で同一の関数である。

注目する系に, n 個の気体分子が含まれるとする。第 j 番目の気体分子の速度が $\mathbf{v}^{(1)}$ と $\mathbf{v}^{(1)} + d^3\mathbf{v}^{(1)}$ を対角線とする微小直方体に含まれる確率は, 上で述べたように,

$$F(\mathbf{v}^{(j)}) d^3\mathbf{v}^{(j)} = f(v_x^{(j)}) f(v_y^{(j)}) f(v_z^{(j)}) dv_x^{(j)} dv_y^{(j)} dv_z^{(j)},$$

と書ける。なお, ベクトルの成分として x, y, z を下付き添え字とすることで, 各成分を区別して書いてある。系に含まれる n 個の気体分子の速度が, $\mathbf{v}^{(0)}, \mathbf{v}^{(1)}, \dots, \mathbf{v}^{(n-1)}$ 付近の速度である確率は, 各気体分子の確率をすべて乗じればよいので,

$$\begin{aligned} F(\mathbf{v}^{(0)}, \mathbf{v}^{(1)}, \dots, \mathbf{v}^{(n-1)}) d^3\mathbf{v}^{(0)} d^3\mathbf{v}^{(1)} \dots d^3\mathbf{v}^{(n-1)} \\ = \prod_{j=0}^{n-1} f(v_x^{(j)}) f(v_y^{(j)}) f(v_z^{(j)}) dv_x^{(j)} dv_y^{(j)} dv_z^{(j)}, \end{aligned} \quad (3.22)$$

のように書くことができる。注目する系が熱平衡状態にあるとしよう。熱平衡状態では, 温度変化が生じないように均衡を保った状態である。とは言え, 気体分子は自由に運動しているので気体分子どうしの衝突を繰り返しているはずである。気体分子どうしが衝突すると, 衝突した気体分子の速度が変化するのであるが, 全体としての速度分布は一定であると考えればよい。数学的には, 気体分子が $[\delta v_x^{(j)}, \delta v_y^{(j)}, \delta v_z^{(j)}]$ だけ変化したとしても, その確率が一定であると考えればよい。ところで, (3.22) に書かれている確率密度関数 $F(\mathbf{v}^{(0)}, \mathbf{v}^{(1)}, \dots, \mathbf{v}^{(n-1)})$ の変分を直接的に考えるよりも, その対数:

$$\log F(\mathbf{v}^{(0)}, \mathbf{v}^{(1)}, \dots, \mathbf{v}^{(n-1)}) = \sum_{j=0}^{n-1} \left[\log f(v_x^{(j)}) + \log f(v_y^{(j)}) + \log f(v_z^{(j)}) \right],$$

の差分を考える方が計算が容易である。気体分子が衝突して速度変化が生じても、確率密度関数が不変であるということは、 $\delta F = 0$ が成立するということである。すなわち、

$$\delta F = \sum_{j=0}^{n-1} \left[\frac{f'(v_x^{(j)})}{f(v_x^{(j)})} \delta v_x^{(j)} + \frac{f'(v_y^{(j)})}{f(v_y^{(j)})} \delta v_y^{(j)} + \frac{f'(v_z^{(j)})}{f(v_z^{(j)})} \delta v_z^{(j)} \right] = 0,$$

が成立するのである。各気体分子が独立に運動していて、その各座標成分が対等であることに注意すれば、確率密度の変分 δF は、

$$\delta F = \sum_{j=0}^{3n-1} \frac{f'(\tilde{v}_j)}{f(\tilde{v}_j)} \delta v_j = 0, \quad (3.23)$$

のように書くことができる。なお、新たに導入した記号 \tilde{v}_j は、

$$[\tilde{v}_{3j}, \tilde{v}_{3j+1}, \tilde{v}_{3j+2}] \equiv [v_x^{(j)}, v_y^{(j)}, v_z^{(j)}],$$

のように定義される。これは、3次元空間中の座標 n 個を、あたかも、 $3n$ 次元空間中の座標 1 個のように取り扱っている。この手法は解析力学の定石として使われるテクニックである。ところで、気体分子がそれぞれ独立に運動しているといっても、無条件に $\delta F = 0$ を満たすわけではない。気体分子どうしが衝突を繰り返しても運動エネルギーの総和が一定でなければならない。気体分子 1 個あたりの質量を m とすると、運動エネルギーの総和は、

$$E = \frac{1}{2} m \sum_{j=0}^{3n-1} \tilde{v}_j^2,$$

である。このエネルギーの総和が一定であるのだから、

$$\delta E = m \sum_{j=0}^{3n-1} \tilde{v}_j \delta \tilde{v}_j = 0, \quad (3.24)$$

が成立するはずである。変分 (3.23) に対して (3.24) は制約条件となる。制約条件付きの変分方程式を解くには、ラグランジュの未定乗数 β を用い、

$$\sum_{j=0}^{3n-1} \left(\frac{f'(\tilde{v}_j)}{f(\tilde{v}_j)} + m\beta\tilde{v}_j \right) \delta \tilde{v}_j = 0,$$

なる方程式をつくる。未定乗数を用いる手法は、ゼロを何倍して加算してもゼロになるという思想に基づく。未定乗数は、後に境界条件などを用いて決定する。なお、 $f'(\tilde{v}_j)$ は $f(\tilde{v}_j)$ を \tilde{v}_j について微分して得られる導関数である。互いに独立な成分 \tilde{v}_j についてこの変分方程式が確実に成立するためには、各成分ごとに、

$$\frac{f'(\tilde{v}_j)}{f(\tilde{v}_j)} + m\beta\tilde{v}_j = 0,$$

が成立しなければならない。この方程式は変数分離で解くことができ、

$$f(\tilde{v}_j) = C e^{-m\beta\tilde{v}_j^2/2},$$

なる解が得られる。ここで、 C は積分定数である。記号 \tilde{v}_j が気体分子の任意の速度方向の成分であるので、得られた解は、

$$f(v_x) = C e^{-m\beta v_x^2/2}, \quad f(v_y) = C e^{-m\beta v_y^2/2}, \quad f(v_z) = C e^{-m\beta v_z^2/2},$$

のようにもとの記号に戻すことができる。積分定数 C はただちに決定することができ、確率密度関数は、

$$f(v_x) = \sqrt{\frac{m\beta}{2\pi}} e^{-m\beta v_x^2/2}, \quad f(v_y) = \sqrt{\frac{m\beta}{2\pi}} e^{-m\beta v_y^2/2}, \quad f(v_z) = \sqrt{\frac{m\beta}{2\pi}} e^{-m\beta v_z^2/2},$$

のように書き換えることができる。積分定数 C を決定するには、確率密度関数を変数 v_x （あるいは、 v_y か v_z ）について実数全体にわたって積分した結果が1になることを利用した。未定乗数 β を決定するには、気体分子の運動エネルギーの期待値が、等分配の法則によって、 $k_B T/2$ になることを利用すればよいだろう。つまり、

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{1}{2} m v_x^2 \right\rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} m v_x^2 \cdot f(v_x) dv_x \\ &= \frac{m}{2} \sqrt{\frac{m\beta}{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 e^{-m\beta v_x^2/2} dv_x = \frac{k_B T}{2}, \end{aligned}$$

から未定乗数 β を決定するのだ。この方程式を解くと、 $\beta = 1/k_B T$ となる。他の成分 v_y 、 v_z について方程式を解いても同じ結果が得られる。したがって、確率密度関数は v_x に関する数式だけを書くと、

$$f(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-m v_x^2 / 2 k_B T},$$

となる。他の速度の成分についても同様の数式が得られる。この数式によると、速度の各成分に対応する確率密度は平均値ゼロのガウス分布にしたがう。これは、確率密度関数がガウス分布にしたがうモデルを仮定したのではなく、熱平衡を条件に確率密度関数を探した結果、ガウス分布の確率密度関数にたどり着いたのである。

運動速度に対応する気体分子の確率密度関数をさらに調べてみよう。数式(3.21)より、速度 $[v_x, v_y, v_z]$ に対応する気体分子の確率密度関数は、

$$F(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{m}{2k_B T} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \right], \quad (3.25)$$

となる。この確率密度関数は、速度ゼロにおいて最大値を示す。そのように述べると、静止している気体分子が多いように思えるかもしれないが、それは間違いである。速度ゼロ

は, $[v_x, v_y, v_z] = [0, 0, 0]$ のように 3次元の速度空間の中の特定の 1 点に過ぎない。それと比較すると, 速さ v は $v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = v^2$ を満たす球殻上のすべてののに対応する。気体分子が運動しているかどうかは, 具体的なベクトルの成分でなく, 速さが問題なのである。そこで, 確率密度関数 $F(v_x, v_y, v_z)$ を速さの関数 $F(v)$ に書き換えるのだ。その書き換えのため, 速度ベクトルを 3次元の球面座標 $[v, \theta, \varphi]$ を用いて,

$$v_x = v \sin \theta \cos \varphi, \quad v_y = v \sin \theta \sin \varphi, \quad v_z = v \cos \theta,$$

と書く。このように極座標で表現し, θ と φ の全域で積分すれば v の依存性だけを取り出すことができる。したがって, 速さ v の関数をして表現した確率密度関数は,

$$\begin{aligned} F(v) &= \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2k_B T} \sin \theta d\theta \\ &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2k_B T}, \end{aligned} \quad (3.26)$$

のように計算される。この計算において, 半径 v の球面上での面積素が $v^2 d\theta d\varphi$ であることを利用した。この結果によると, 静止している気体分子の確率密度はゼロであることがわかる。導出した (3.26) を用いて 25°C における気体分子の速度分布を計算すると図 3.16 のようになる。図を見てわかるように, 確率密度関数 (3.26) は, ある特定の速さで最大値をとる。その特定の速度は, 確率密度関数を v について微分し, 導関数がゼロになる条件を求めればよい。その導関数が,

$$\frac{dF}{dv} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{m}{k_B T} v^2 \right) v e^{-mv^2/2k_B T},$$

となるので, 確率密度関数が最大値となる速度は,

$$v_{\text{peak}} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}},$$

となる。具体的な速さを計算すると, ヘリウムは 1112 m/s で, ネオンは 495 m/s で確率密度関数が最大値になる。この計算結果は図 3.16 によって正しいことが確認できる。

気体分子の平均速度は, 確率密度関数が最大値をとる速度とは異なる。平均速度は, 速度と確率密度関数の積を積分すれば計算でき,

$$\langle v \rangle = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^\infty v^3 e^{-mv^2/2k_B T} dv = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}, \quad (3.27)$$

となる。つまり, 平均速度は確率密度関数が最大になる速度の $2/\sqrt{\pi}$ (≈ 1.128) 倍である。なお, この積分を実行するにあたり,

$$\int_0^\infty x^3 e^{-x^2/2\sigma^2} dx = 2\sigma^4,$$

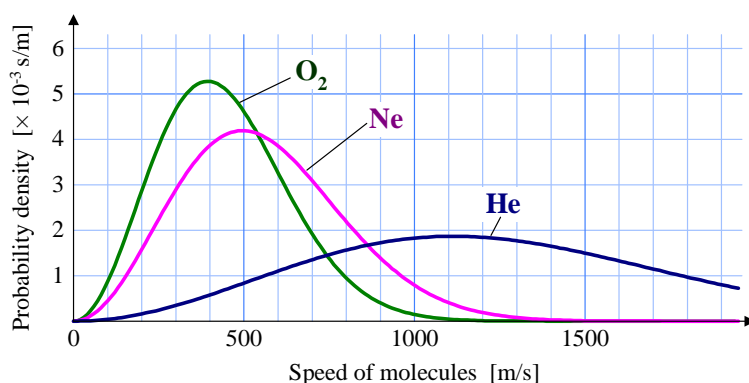


図 3.16: 温度 25°C における気体分子の速さ

を利用した。気体分子の平均速度を計算する公式 (3.27) によると、速度分布のピークと同様に、平均速度も気体分子の質量の平方根に反比例する。得られた公式を用いて計算すると、温度 25°C の条件で、ヘリウムの平均速度は 1255 m/s、ネオンの平均速度は 559 m/s となる。

自乗平均速度について、改めて計算する必要はない。なぜなら、未定乗数 β を特定する際に、 x 方向速度による運動エネルギーの平均が $k_B T/2$ であること、すなわち、 $m\langle v_x^2 \rangle/2 = k_B T/2$ であることを利用したからだ。そもそも、この等式は $m\langle v^2 \rangle/2 = 3k_B T/2$ であることに起因している。すなわち、自乗平均速度は、

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}},$$

なのである。この速さは、確率密度関数が最大値となる速さの $\sqrt{3/2}$ (≈ 1.225) 倍である。

3.6.2 平均自由行程

前に平均自由行程を計算したとき、自由行程の対象となる気体分子以外は静止しているモデルを用いた。しかし、前項で導出したように気体分子は幅広い速度幅をもって運動している。本項では周囲の気体分子の運動を考慮して平均自由行程を計算しなおす。

平均自由行程が速度によって変化することを極端な例を用いて説明しよう。気体分子の個数密度 ν が与えられたとして、それらの気体分子が静止している場合、速さ v で運動する気体分子の平均自由行程は、既に計算した結果 $\lambda = 1/\nu\sigma$ となる。これに対し、周囲の気体分子が対象とする気体分子と同じ方向に速さ v で運動している場合、対象とする気体分子から見ると周囲の気体分子の相対速度はゼロである。すべての気体分子が互いに並走している状態である。その場合、気体分子どうしが衝突することはない。つまり、平均自由行程は無限大となる。それ以外の速さについて、気体分子の平均自由行程は運動速度に依存すると考えられる。

対象とする気体分子 A に、相対速度 u_0 で接近する気体分子が個数密度 ν_1 で存在するでしょう。気体分子 A から見ると、個数密度 ν_0 で気体分子を含む空間が速度 u_0 で接近していると考えてもよい。そのように考えると、微小時間 Δt の間に厚さ $u_0 \Delta t$ の空間が気体分子 A を横切る。気体分子を横切る薄い空間のうち、断面積 S の切断面を考えよう。その切断面に含まれる気体分子の個数は $\nu_0 S u_0 \Delta t$ である。気体分子の衝突断面積を σ とすると、面積 S の切断面のうち、 $\nu_0 \sigma S u_0 \Delta t$ の面積が気体分子の衝突範囲である。なお、切断面の厚さ $u_0 \Delta t$ が十分小さいので、気体分子の衝突面積が重なることはないとした。そのとき、切断面が通過するときに、気体分子 A が空間中の気体分子と衝突する確率は $\nu_0 \sigma \Delta t$ となる。

同様に、気体分子 A に相対速度 u_1 で接近する気体分子の個数密度を ρ_1 とすると、微小時間 Δt の間に気体分子 A と衝突する確率は、 $\nu_1 \sigma \Delta t$ となる。このとき、気体分子 A が速度 u_0 と u_1 の気体分子のどちらにも衝突しない確率は、

$$(1 - \nu_0 \sigma u_0 \Delta t)(1 - \nu_1 \sigma u_1 \Delta t) = 1 - \sigma (u_0 \nu_0 + u_1 \nu_1) \Delta t,$$

となる。この確率の計算について、 Δt が無限小であることを用いた。速度成分がさらに増えても同様である。相対速度が u_0, u_1, \dots, u_{n-1} の気体分子の個数密度が、それぞれ、 $\nu_0, \nu_1, \dots, \nu_{n-1}$ であるとき、気体分子 A が微小時間 Δt の間にどの気体分子とも衝突しない確率は、

$$1 - \sigma \sum_{j=0}^{n-1} u_j \nu_j \Delta t = 1 - \nu \sigma \sum_{j=0}^{n-1} u_j \frac{\nu_j}{\nu} \Delta t = 1 - \nu \sigma \sum_{j=0}^{n-1} u_j f_j \Delta t,$$

となる。ここで、 ν は相対速度に関係なく数えた気体分子の個数密度であり、 f_j は $f_j \equiv \nu_j / \nu$ のように定義される。つまり、 f_j は速度 u_j の存在確率である。空間中の気体分子が非常に多く、それらの相対速度が連続関数とみなせるくらい密集している場合、気体分子 A が微小時間 Δt の間にどの気体分子とも衝突しない確率は、

$$1 - \nu \sigma \int_0^{\infty} u f(u) du \cdot \Delta t,$$

と書けるはずである。なお、相対速度 u と $u + \Delta u$ の間である気体分子の存在確率を $f(u)$ とした。このとき、 $f(u)$ をすべての速度 (ゼロから無限大) で積分した結果は 1 となる。また、

$$\langle u \rangle = \int_0^{\infty} u f(u) du,$$

となるはずであるので、気体分子 A が微小時間 Δt の間にどの気体分子とも衝突しない確率は、 $1 - \nu \sigma \langle u \rangle \Delta t$ である。衝突しない確率を微小時間 Δt から一般的な時間 τ に拡張するには、微小時間 Δt の間に通過する薄い切断面を複数層だけ通過したと考えればよい。したがって、気体分子 A が時間 τ にわたってどの気体分子とも衝突しない確率は、

$$(1 - \nu \sigma \langle u \rangle \Delta t)^{\tau / \Delta t} = e^{-\nu \sigma \langle u \rangle \tau},$$

となる。この確率を τ について微分すると、時間 τ から $\tau + \Delta\tau$ の間に気体分子 A がほかの気体分子と衝突する確率になるはずであり、その確率は、

$$p(\tau) d\tau = \nu\sigma\langle u \rangle e^{-\nu\sigma\langle u \rangle\tau} d\tau,$$

である。この確率を用いると気体分子 A がほかの気体分子と衝突するまでの平均時間が、

$$\langle \tau \rangle = \int_0^{\infty} \tau p(\tau) d\tau = \nu\sigma\langle u \rangle \int_0^{\infty} \tau e^{-\nu\sigma\langle u \rangle\tau} d\tau = \frac{1}{\nu\sigma\langle u \rangle},$$

のように計算できる。この計算結果のように、気体分子 A が衝突するまでの平均時間は他の気体分子の相対速度の平均値に反比例する。基準となる静止系から見ると気体分子 A が速さ v で運動しているので、気体分子 A は衝突するまでの間に、平均的に $\lambda = v\langle \tau \rangle$ の距離だけ進むはずである。すなわち、

$$\lambda = \frac{v}{\nu\sigma\langle u \rangle}, \quad (3.28)$$

が他の気体分子の運動を考慮したときの平均自由行程となる。なお、前に平均自由行程を扱ったとき、他の気体分子が静止しているモデルだったので、 $\langle u \rangle = v$ だったのだ。その結果、分子と分母で約分か効いて平均自由行程に自分の速さ v でさえ現れなかったのである。

クラジウスの平均自由行程 既に示したように、気体分子の速さはマクスウェル分布にしたがうのであるが、計算が容易でないのでウォーミングアップとして、すべての気体分子が速さ v で運動している場合を取り上げよう。その簡単なモデルは、クラジウスが平均自由行程を計算するために導入したモデルである。速さが同じであるが、運動方向は一様に分散しているとする。対象とする気体分子 A の運動方向に対して、衝突相手の気体分子が角度 θ をなしているとする。そのとき、気体分子 A から見た相手の相対速度の大きさは、余弦定理によって、

$$u = \sqrt{2(1 - \cos\theta)} v,$$

であることがわかる。この関係は、図 3.17 を見れば理解しやすい。相対速度の平均値 $\langle u \rangle$ は、球面座標系の方位角 φ と天頂角 θ について積分すればよい。つまり、平均値は、

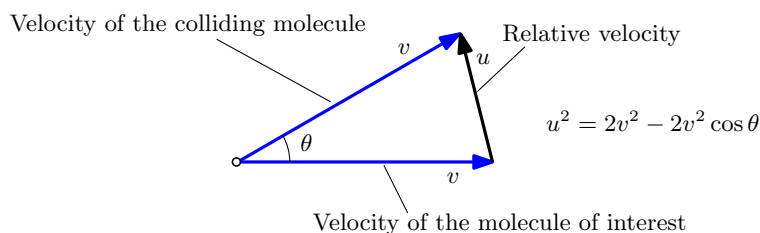


図 3.17: クラジウスのモデルによる衝突分子の相対速度

$$\begin{aligned}
\langle u \rangle &= \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \sqrt{2(1 - \cos\theta)} v \sin\theta \\
&= \frac{1}{2} \cdot 2v \int_0^\pi \sin\frac{\theta}{2} \sin\theta d\theta = 2v \int_0^\pi \sin^2\frac{\theta}{2} \cos\frac{\theta}{2} d\theta \\
&= 4v \int_0^1 \xi^2 d\xi = \frac{4}{3}v,
\end{aligned}$$

のように計算できる。ただし、第3行目への変更は $\xi \equiv \sin(\theta/2)$ なる置き換えを適用した。この平均速度を (3.28) に代入すると、

$$\lambda = \frac{3}{4\nu\sigma}, \quad (3.29)$$

が得られる。つまり、気体分子が勝手な方向に同じ速さ v で運動しているモデルの場合、静止した気体分子に対する平均自由行程との比較で 0.75 倍に短縮されることが導かれた。

マクスウェルの平均自由行程 それでは、マクスウェルの速度分布にしたがって平均自由行程を計算しよう。前の例に比べて非常に複雑であるので先に結果だけを書いておこう。マクスウェルの速度分布にしたがう気体分子の間での平均自由行程は、

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\nu\sigma},$$

となる。つまり、静止したモデルと比べると平均自由行程が 71% 程度まで短縮されている。これを導出するには、注目する気体分子 A の速さを V 、衝突する気体分子 B の速度を v とし、気体分子 A から見た気体分子 B の相対速度 u の期待値を計算する。その期待値の計算には、気体分子 B の速度に関するマクスウェルの速度分布を適用する。その後、気体分子 A の速度分布を用いて V 全体にわたって期待値を計算する。最終的に得られた相対速度の期待値から平均自由行程を計算するのだ。

気体分子 A から見た気体分子 B の相対速度を計算しよう。静止系から見た気体分子 A と気体分子 B の速度は、それぞれ、 V と v であるとする。気体分子の運動方向は角度 θ をなすとする。図 3.18 に示すモデルによると、相対速度の大きさは余弦定理にしたがい、

$$u = \sqrt{V^2 + v^2 - 2Vv \cos\theta},$$

で計算できる。この相対速度の大きさを角度 θ にわたって平均した値を $\langle u \rangle_\theta$ とする。その平均値は、

$$\begin{aligned}
\langle u \rangle_\theta &= \frac{1}{2} \int_0^\pi \sqrt{V^2 + v^2 - 2Vv \cos\theta} \sin\theta d\theta \\
&= \frac{1}{2} \int_{-1}^1 \sqrt{V^2 + v^2 - 2Vv\xi} d\xi = -\frac{1}{6Vv} \left[(V^2 + v^2 - 2Vv\xi)^{3/2} \right]_{-1}^1 \\
&= -\frac{1}{6Vv} (|V - v|^3 - |V + v|^3),
\end{aligned}$$

のように計算される。第2行目への数式変形には、 $\xi \equiv \cos \theta$ なる置き換えを適用した。この相対速度の期待値は、 V と v の大小関係によって数式が異なるのである。その違いを具体的に書くと、

$$\langle v \rangle_{\theta} = \begin{cases} \frac{3V^2 + v^2}{3V} & \text{if } v \leq V, \\ \frac{V^2 + 3v^2}{3v} & \text{if } v > V, \end{cases}$$

となる。次に、これらの相対速度をあらゆる v にわたって平均するのだ。平均する際には、マクスウェルボルツマンの分布則を適用する。既に導出したマクスウェルボルツマンの

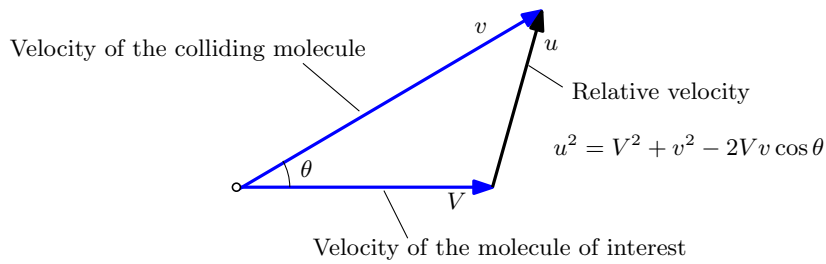


図 3.18: マクスウェルのモデルによる衝突分子の相対速度

分布則によると、速さ v に対応する確率密度関数は、

$$f(v) = \frac{2}{\sqrt{2\pi}\alpha^3} v^2 e^{-v^2/2\alpha^2},$$

のように書かれる。ただし、 $\alpha = \sqrt{k_B T/m}$ とおいた。このとき、相対速度の平均値は、

$$\begin{aligned} \langle u \rangle &= \frac{2}{\sqrt{2\pi}\alpha^3} \int_0^{\infty} \langle u \rangle_{\theta} e^{-v^2/2\alpha^2} dv \\ &= \frac{2}{\sqrt{2\pi}\alpha^3} \left[\int_0^V \left(Vv^2 + \frac{v^4}{3V} \right) e^{-v^2/2\alpha^2} dv + \int_V^{\infty} \left(\frac{V^2 v}{3} + v^3 \right) e^{-v^2/2\alpha^2} dv \right], \quad (3.30) \end{aligned}$$

によって計算できる。この積分計算は、手間がかかるので少しずつ進めていこう。平均速度(3.30)には二つの積分が含まれ、それぞれの被積分関数は2項の関数である。それらをまとめて、順に第1項から第4項と呼んで個別に積分していく。まず、数式(3.30)の第1項目の積分は、

$$\begin{aligned} \text{1st term} &= \frac{2V}{\sqrt{2\pi}\alpha^3} \int_0^V v^2 e^{-v^2/2\alpha^2} dv \\ &= \frac{2V}{\sqrt{2\pi}\alpha^3} \left(\left[-ve^{-v^2/2\alpha^2} \right]_0^V + \int_0^V e^{-v^2/2\alpha^2} dv \right) \\ &= \frac{2V}{\sqrt{2\pi}\alpha^3} \left(-e^{-V^2/2\alpha^2} + \int_0^V e^{-v^2/2\alpha^2} dv \right), \end{aligned}$$

となる。この計算は部分積分を利用した。右辺の第2項は誤差積分なる関数で表現できるが初等関数で表せないで、これ以上の数式変形をしないことにする。数式(3.30)の第2項目の積分は、

$$\begin{aligned}
 \text{2nd term} &= \frac{2}{\sqrt{2\pi}\alpha^3} \frac{1}{3V} \int_0^\infty v^4 e^{-v^2/2\alpha^2} dv \\
 &= \frac{2}{\sqrt{2\pi}\alpha^3} \frac{1}{3V} \left(\left[-\alpha^2 v^3 e^{-v^2/2\alpha^2} \right]_0^V + 3\alpha^2 \int_0^V v^2 e^{-v^2/2\alpha^2} dv \right) \\
 &= -\frac{2}{\sqrt{2\pi}\alpha} \frac{V^2}{3} e^{-V^2/2\alpha^2} + \frac{2}{\sqrt{2\pi}\alpha V} \left(\left[-\alpha^2 v e^{-v^2/2\alpha^2} \right]_0^V + \alpha^2 \int_0^V e^{-v^2/2\alpha^2} dv \right) \\
 &= \frac{2}{\sqrt{2\pi}\alpha} \left(-\frac{V^2}{3} - 1 \right) e^{-V^2/2\alpha^2} + \frac{2\alpha}{\sqrt{2\pi}V} \int_0^V e^{-v^2/2\alpha^2} dv,
 \end{aligned}$$

のように計算される。この数式の右辺に残された積分も誤差関数で表すことができる。数式(3.30)の第3項と第4項についても、同様に、個別に積分を実行すると、

$$\begin{aligned}
 \text{3rd term} &= \frac{2}{\sqrt{2\pi}\alpha^3} \frac{V^2}{3} \int_V^\infty v e^{-v^2/2\alpha^2} dv \\
 &= -\frac{2}{\sqrt{2\pi}\alpha} \frac{V^2}{3} \left[e^{-v^2/2\alpha^2} \right]_V^\infty = \frac{2}{\sqrt{2\pi}\alpha} \frac{V^2}{3} e^{-V^2/2\alpha^2}, \\
 \text{4rd term} &= \frac{2}{\sqrt{2\pi}\alpha^3} \int_V^\infty v^3 e^{-v^2/2\alpha^2} dv \\
 &= \frac{2}{\sqrt{2\pi}\alpha^3} \left(\left[-\alpha^2 v^2 e^{-v^2/2\alpha^2} \right]_V^\infty + 2\alpha^2 \int_V^\infty v e^{-v^2/2\alpha^2} dv \right) \\
 &= \frac{2}{\sqrt{2\pi}\alpha} (V^2 + 2\alpha^2) e^{-V^2/2\alpha^2},
 \end{aligned}$$

が得られる。ここでも部分積分を利用して積分計算した。得られた積分結果を加算すると、注目する気体分子から見た衝突分子の平均速度:

$$\langle u \rangle = \frac{2\alpha}{\sqrt{2\pi}} e^{-V^2/2\alpha^2} + \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \left(\frac{V}{\alpha} + \frac{\alpha}{V} \right) \int_0^V e^{-v^2/2\alpha^2} dv, \quad (3.31)$$

が導出される。ここでも、残された積分は放置しておく。実は、次のステップでこの積分が積分できる形になるのである。

次のステップとして、相対速度の平均値 $\langle u \rangle$ を注目する気体分子の速度 V すべてにわたって平均をとるのだ。その平均値を $\langle\langle u \rangle\rangle$ なる記号で書くことにしよう。注目する気体分子の速度 V もマクスウェルの速度分布にしたがうので、確率密度関数は、

$$f_0(V) = \frac{2}{\sqrt{2\pi}\beta^3} V^2 e^{-V^2/2\beta^2},$$

となる。ここで、注目する気体分子の質量をあえて異なる値 m_0 とし、 $\beta \equiv \sqrt{k_B T / m_0}$ を定義した。この確率密度関数を用いると、平均速度を V にわたってさらに積分した平均値は、

$$\begin{aligned} \langle\langle u \rangle\rangle &= \int_0^\infty \langle u \rangle f_0(V) dV \\ &= \frac{4}{2\pi\beta^3} \int_0^\infty dV e^{-v^2/2\beta^2} \left[\alpha e^{-V^2/2\alpha^2} + \left(\frac{V}{\alpha} + \frac{\alpha}{V} \right) \int_0^V e^{-v^2/2\alpha^2} dv \right] \\ &= \frac{4}{2\pi\beta^3} \left[\alpha \int_0^\infty V^2 e^{-V^2/2\alpha^2 - V^2/2\beta^2} dV \right. \\ &\quad \left. + \int_0^\infty \left(\frac{V}{\alpha} + \frac{\alpha}{V} \right) V^2 e^{-V^2/2\beta^2} dV \int_0^V e^{-v^2/2\alpha^2} dv \right], \end{aligned}$$

によって計算できる。この計算も数式がいささか長いので、第1項と第2項の積分を個別に計算しよう。積分を実行するにあたり、

$$\frac{1}{\gamma^2} \equiv \frac{1}{\alpha^2} + \frac{1}{\beta^2},$$

によって新たな記号 γ を定義しておこう。第1項目の積分は、

$$\text{1st term} = \frac{4\alpha}{2\pi\beta^3} \int_0^\infty V^2 e^{-V^2/2\gamma^2} dV = \frac{2\alpha}{\sqrt{2\pi}\beta^3} \gamma^3,$$

のように計算できる。第2項目の積分は二重積分であり、 v についての積分後に V についての積分を実行するように順序が定められている。とは言っても、うまくやれば積分順序を逆にすることができる。積分の順序を入れ替えるように数式を書き換えて計算を実行すると、

$$\begin{aligned} \text{2nd term} &= \frac{4}{2\pi\beta^3} \int_0^\infty dV \left(\frac{V^3}{\alpha} + \alpha V \right) e^{-V^2/2\beta^2} \int_0^V e^{-v^2/2\alpha^2} dv \\ &= \frac{4}{2\pi\beta^3} \int_0^\infty dv e^{-v^2/2\alpha^2} \int_v^\infty dV \left(\frac{V^2}{\alpha} + \alpha V \right) e^{-V^2/2\beta^2} \\ &= \frac{4}{2\pi\beta^3} \int_v^\infty \left(\frac{\beta^2}{\alpha} v^2 + \frac{2\beta^4}{\alpha} + \alpha\beta^2 \right) e^{-v^2/2\gamma^2} dv \\ &= \frac{2}{\sqrt{2\pi}\beta^3} \left(\frac{\beta^2}{\alpha} \gamma^3 + \frac{2\beta^4}{\alpha} \gamma + \alpha\beta^2 \gamma \right), \end{aligned}$$

が得られる。第2行目への数式変形によって、 V についての積分が先行できるように仕掛けがされている。その仕掛けは、図 3.19 を考えればよい。積分する領域は、積分変数 v と V を軸にとった平面上の網掛け領域 D である。数式の第1行目は、図 3.19 (a) のように、 v についての積分が先行している。第2行目では、図 3.19 (b) のように積分を設定すれば、 V についての積分を先行させることができる。積分の順序を入れ替えることで、もともと初等関数で記述できない誤差関数を含んでいたにも関わらず、初等的に実行できるように

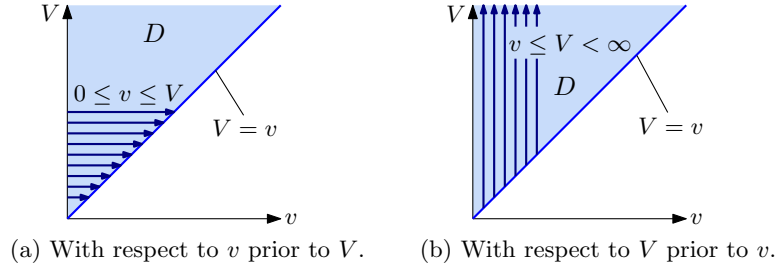


図 3.19: 積分順序の交換の概念

なったのである。第1項と第2項を加算すれば相対速度の平均値 $\langle\langle u \rangle\rangle$ が得られる。そのための数式を記述すると、

$$\langle\langle u \rangle\rangle = \frac{2}{\sqrt{2\pi} \beta^3} \left(\alpha \gamma^3 + \frac{\beta^2}{\alpha} \gamma^3 + \frac{2\beta^4}{\alpha} \gamma + \alpha \beta^2 \gamma \right),$$

となる。この数式に、 $\gamma^2 = \alpha^2 \beta^2 / (\alpha^2 + \beta^2)$ を代入すると、

$$\begin{aligned} \langle\langle u \rangle\rangle &= \frac{2\gamma}{\sqrt{2\pi} \beta^3} \left(\frac{\alpha^2 + \beta^2}{\alpha} \frac{\alpha^2 \beta^2}{\alpha^2 + \beta^2} + \frac{2\beta^4 + \alpha^2 \beta^2}{\alpha} \right) \\ &= \frac{2}{\sqrt{2\pi} \beta^3} \frac{\alpha \beta}{\sqrt{\alpha^2 + \beta^2}} \cdot \left(\alpha \beta^2 + \frac{\beta^2}{\alpha} \right) \\ &= \frac{4}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\alpha^2 + \beta^2}, \end{aligned}$$

が得られる。この計算結果について、 $\alpha = \sqrt{k_B T / m}$, $\beta = \sqrt{k_B T / m_0}$ を用いて記号を戻せば、

$$\langle\langle u \rangle\rangle = \frac{4}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\alpha^2 + \beta^2} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi} \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{m_0} \right)},$$

となる。ここで、注目する気体分子と、衝突する気体分子の速さの平均値が、

$$\langle V \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_0}}, \quad \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}},$$

であることに注意すると、

$$\langle\langle u \rangle\rangle = \sqrt{\langle V \rangle^2 + \langle v \rangle^2},$$

が導出される。したがって、マクスウェルの速度分布にしたがうモデルで、平均自由行程は、

$$\lambda = \frac{\langle V \rangle}{\nu \sigma \sqrt{\langle V \rangle^2 + \langle v \rangle^2}}, \quad (3.32)$$

で計算できる。特に、注目する気体分子と衝突する気体分子が同一物質であるならば、 $m = m_0$ であるので、 $\langle v \rangle = \langle V \rangle$ となり、その結果、

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \nu \sigma}, \quad (3.33)$$

が得られる。これが多くのテキストに掲載されている平均自由行程の数式である。冒頭で述べたように、衝突分子が静止しているモデルに比べ、平均自由行程が71%程度に短縮している。

テイトの平均自由行程 マクスウェルの平均自由行程に不自然さを感じなかつたらうか? 注目分子の速さが V であり、注目分子から見た衝突分子の平均速度が $\langle u \rangle$ であるとき、平均自由行程が $\lambda = V/\nu\sigma\langle u \rangle$ であることは確率密度関数を用いて厳密に証明した。この数式はよいとしても、マクスウェルの平均自由行程が、 $\lambda = \langle V \rangle/\nu\sigma\langle u \rangle$ なる数式で計算されていることに違和感を感じるのだ。自由行程が注目分子の速度 V に依存するため、平均自由行程はあらゆる速度 V にわたって平均をとるべきことは事実である。それならば、平均自由行程を注目分子の速度 V の関数として $\lambda(V)$ を定義し、

$$\lambda = \int_0^\infty \lambda(V) f(V) dV,$$

なる積分を、任意の注目分子についての平均自由行程とすべきではないか? これがテイト (Tait) による平均自由行程の考え方である。なお、 $f(V)$ は速度 V に対応する注目分子の確率密度関数である。

テイトの平均自由行程を計算してみよう。まず、注目分子の速度が V であるときの、注目分子から見た衝突分子の速度の平均を数式変形する。その相対速度 (3.31) は、

$$\begin{aligned} \langle u \rangle &= \frac{2\alpha}{\sqrt{2\pi}} e^{-V^2/2\alpha^2} + \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \left(\frac{V}{\alpha} + \frac{\alpha}{V} \right) \int_0^V e^{-v^2/2\alpha^2} dv \\ &= \frac{2\alpha}{\sqrt{2\pi}} e^{-V^2/2\alpha^2} + \left(V + \frac{\alpha^2}{V} \right) \operatorname{erf} \left(\frac{V}{\sqrt{2}\alpha} \right), \end{aligned}$$

のように変形される。なお、前に定義したように $\alpha = \sqrt{k_B T/m}$ である。数式に含まれる erf は誤差関数と呼ばれる関数であり、

$$\operatorname{erf} x = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-\xi^2/2} d\xi,$$

なる積分によって定義される。評価の便宜を考え、 $x \equiv V/\alpha$ 、 $y \equiv u/\alpha$ のように正規化された速度を用いることにしよう。この置き換えによって、平均速度 $\langle u \rangle$ は、

$$\langle y \rangle = \frac{2}{\sqrt{2\pi} x} e^{-x^2/2} + \left(1 + \frac{1}{x^2} \right) \operatorname{erf}(x/\sqrt{2}),$$

のように書き換えられる。そのとき、平均自由行程は x の関数として書くことができ、

$$\lambda(x) = \frac{1}{\nu\sigma} \left[\frac{2}{\sqrt{2\pi} x} e^{-x^2/2} + \left(1 + \frac{1}{x^2} \right) \operatorname{erf}(x/\sqrt{2}) \right]^{-1},$$

が得られる。得られた関数 $\lambda(x)$ は図 3.20 (a) に示す曲線を描く。この図によると、注目分子の速度が大きくなるほど平均自由行程は大きく。低速で平均自由行程が短くなるのは、注目粒子が動かなくても飛来してくる衝突分子に衝突するからである。なお、 $x \rightarrow \infty$ の極限で $\lambda(x) \rightarrow 1/\nu\sigma$ となる。なお、 $x \rightarrow \infty$ の極限で $\lambda(x) \rightarrow 1/\nu\sigma$ となる。この極限值は

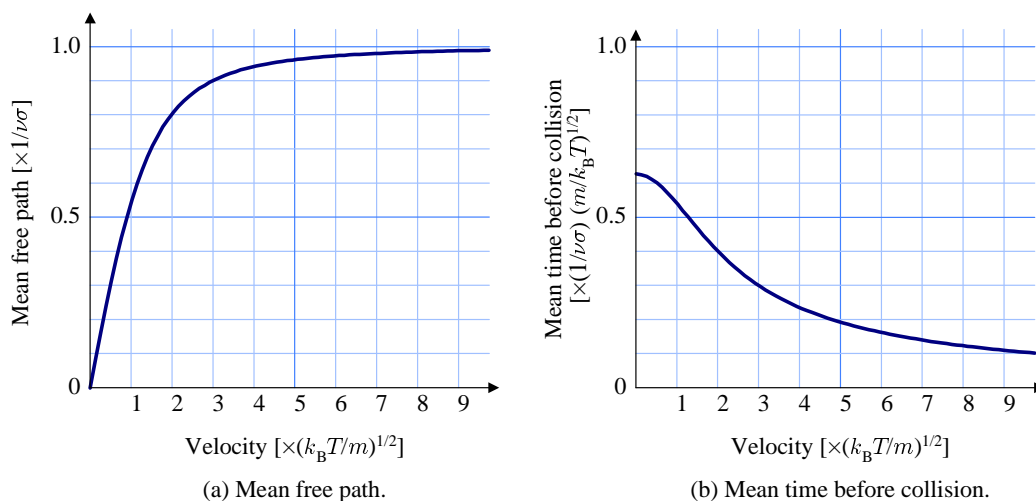


図 3.20: 平均自由行程と衝突までの平均時間の速度依存性

衝突分子が静止しているモデルと一致する。関連して、図 3.20 (b) に注目分子が衝突するまでの平均時間をプロットした。衝突分子が静止しているモデルでは、その平均時間は注目分子の速さに反比例するはずである。しかし、衝突分子が運動しているので、注目分子の低速域では反比例から大きくずれた特性になる。

一方、注目分子の速度 V に対応する確率密度関数 $f(V)$ は、正規化した速度 x の関数として書き換えると、

$$f(x) = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} x^2 e^{-x^2/2},$$

となる。この確率密度関数を、注目分子の速さ依存を含む平均自由行程に乗じて積分すれば自由行程の平均値、すなわち、平均自由行程が得られる。その積分のための数式を書くと、

$$\begin{aligned} \lambda &= \int_0^\infty \lambda(x) f(x) dx \\ &= \frac{2}{\sqrt{2\pi} \nu\sigma} x^2 e^{-x^2/2} \left[\frac{2}{\sqrt{2\pi} x} e^{-x^2/2} + \left(1 + \frac{1}{x^2}\right) \operatorname{erf}(x/\sqrt{2}) \right]^{-1} dx, \end{aligned}$$

となる。この積分は解析的に実行することができないので、計算機を用いて数値的に実行した。その結果として、

$$\lambda \simeq \frac{0.67746}{\nu\sigma},$$

が得られる。この値がテイトの平均自由行程である。この距離はマスキウエルの平均自由行程の 95.8% 程度、衝突分子が静止しているモデルの 67.7% 程度の値である。

第4章 熱雑音

前章で議論したように、物質を構成する分子はその温度に応じて熱運動をする。気体であればその熱運動によって圧力が生じる。電気を伝導する物質の場合、電流の媒体である自由電子が熱運動をする。自由電子だけでなく、物質を構成する原子も熱運動をしている。熱運動をする自由電子は、物質を構成する原子と衝突することによって、外部から電圧を印加しなくても弾き飛ばされる。自由電子が弾き飛ばされる現象は、電圧のゆらぎとして観測される。その電圧のゆらぎが電気回路における雑音である。本章では、自由電子の熱運動による雑音を議論する。

4.1 ジョンソン・ナイキスト雑音

自由電子の熱運動による雑音は熱雑音と呼ばれる。熱雑音は抵抗内部で発生することが1928年にジョンソンによって観測され、その後、ナイキストによって定式化されたことから、ジョンソン雑音、または、ジョンソン・ナイキスト雑音と呼ばれる。とも呼ばれる。本節では、ナイキストの考え方に基づく定量化をする。

4.1.1 雑音の定量化

図4.1のように二つの電気抵抗を伝送線路で接続した場合を考えよう。二つの電気抵抗はともに抵抗 R であり、これらをつなぐ伝送線路の長さが l であるとする。図に描いた電気抵抗のうち、左側を電気抵抗 A、右側を電気抵抗 B と呼ぶことにする。この電線が十分に長ければ、電線にインピーダンスが生じるはずである。電線には単位長さあたり C の

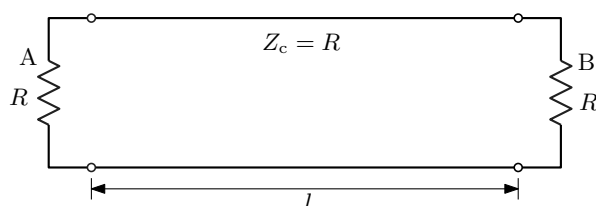


図 4.1: ナイキストによる熱雑音の定量化の回路

容量と L のインダクタンスをもっているとする。このとき、伝送線路の特性インピーダンスは $Z_0 = \sqrt{L/C}$ となる。さらに、両端につないだ電気抵抗 A と B が $R = \sqrt{L/C}$ となるように選ばれているとする。このように電気抵抗を選べば、電気抵抗 B から流れる電流は反射することなく、すべて電気抵抗 B で消費される。電気抵抗 A から流れる電流についても同様である。なお、伝送線路が抵抗とコンダクタンス成分をもっていないので、その伝送線路は無損失線路である。無損失線路とは、線路上を電圧が伝搬する間、その振幅が減衰しないような線路である。

電気抵抗 A が温度 T をもっていると、ジョンソンの実験で確かめられたように抵抗 R に起電力が発生し、抵抗 A から抵抗 B に電流が流れる。一方、抵抗 B から抵抗 A へも電流が流れる。回路全体が温度 T に維持され、熱平衡の状態にあれば、抵抗 A から流出する電力と、抵抗 A に流入する電力が等しくなる。熱平衡状態にある回路の両端を図 4.2 に示すように短絡したとしよう。現実的でないが、2箇所を同時に、しかも、瞬時に短絡したとする。そのとき線路上を伝搬している電圧波は両端を短絡した線路に閉じ込められ、両端で全反射を続けることになる。付録に示した分布定数回路によると、線路を短絡すると電

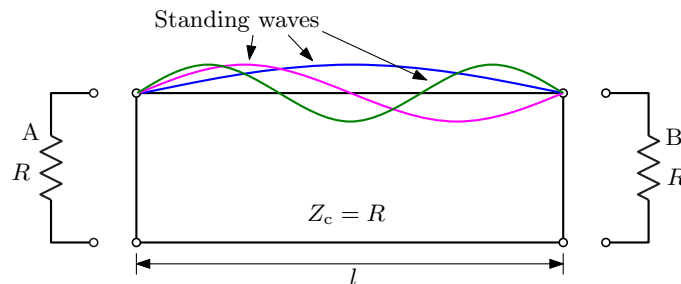


図 4.2: 線路に閉じ込められた定在波

圧信号が全反射する。正確に言うと、反射係数 -1 で反射するのだ。つまり、反射点で、反射波が入射波と同一振幅で位相が π だけ異なる。そのため、反射点では入射波と反射波がちょうど打ち消し合い、常にゼロとなる。つまり、線路の両端を短絡することで、図 4.2 に示すような定在波が閉じ込められている。図のように両端が定在波の節となるためには、電線の長さ l が半波長の整数倍でなければならない。波長を λ とするならば、任意の自然数 n を用いて、電線の中さは $l = n\lambda/2$ と表される。

電線を伝搬する波の伝搬速度を c' としよう。残念ながら、この速度は光速と等しいとは限らない。閉じ込められた波の波の周波数を ν とおき、 $c' = \nu\lambda$ なる関係を用いると、

$$\nu = \frac{nc'}{2l},$$

が得られる。つまり、閉じ込められた波は離散的な周波数しかとれないのだ。この関係式によって、単位周波数あたり、 $2l/c'$ 個の周波数しか選べないことがわかるだろう。言い換えると、周波数帯域 $\Delta\nu$ に含まれる周波数の選択肢は $2l\Delta\nu/c'$ 個となる。

電磁気的な情報は電磁波によって伝えられる。電磁波は横波であり、伝搬する方向が定まっても、電場が向く方向には二つの自由度がある。つまり、一つの周波数の選択肢について、二つの独立した状態が可能である。よって、帯域幅 $\Delta\nu$ に含まれる状態の数は、

$$N_\nu = \frac{4l}{c'}\Delta\nu,$$

である。前章で取り扱った等分配の法則によると、一つの自由度あたり $k_B T/2$ が分配されるのであるから、一方の電気抵抗から伝搬されるエネルギーは、

$$N_\nu \cdot \frac{k_B T}{2} = \frac{2k_B T l}{c'}\Delta\nu$$

となる。なお、このエネルギーは長さ l の線路に閉じ込められていることから、長さ l/c' の時間にわたって抵抗から放出されるエネルギーであると考えてもよい。このエネルギーを l/c' で除すると、単位時間に放出されるエネルギー、すなわち、抵抗が放出される電力:

$$2P = 2k_B T \Delta\nu,$$

が得られる。ここで、左辺を $2P$ と書いたのは、 P を抵抗 A から放出される電力としたからである。上で述べたように、抵抗 A と抵抗 B が放出する電力が等しく、線路に閉じ込められたエネルギーは抵抗 A と抵抗 B が放出するエネルギーの和である。だから左辺が $2P$ なのだ。したがって、抵抗 A から放出される電力は、

$$P = k_B T \Delta\nu, \quad (4.1)$$

となる。そもそも、線路の両端を短絡しなければ、抵抗 A から放出され、抵抗 B で消費されるはずだった電力である。電気抵抗 B から A へ伝搬する電力についても同様である。

これだけの電力を伝搬させるため電気抵抗 A では起電力が発生するはずである。その起電力を特定しよう。起電力を V とすると、電気抵抗 A は起電力が V であり、内部抵抗が R の電源とみなせる。例えば、図 4.3 を考えればよいだろう。そのとき、電気抵抗 B の両端の電圧は $V/2$ となり、電気抵抗 B を流れる電流は $V/2R$ となる。なお、図 4.3 において電圧を示す矢印は、矢印の後端を基準とした矢尻の電位を表している。電気抵抗 B で消費される電力は $V^2/4R$ となる。つまり、

$$\frac{V^2}{4R} = k_B T \Delta\nu,$$

なる関係式が成立する。この関係式を V について解けば、温度 T に保たれた電気抵抗で発生する起電力:

$$V = \sqrt{4k_B T R \Delta\nu}, \quad (4.2)$$

が導かれる。この結果は、1928 年にジョンソンが観測した熱雑音による起電力と一致する。この量を導出する際に、自由電子の熱運動エネルギー $k_B T/2$ を用いたので、この起電

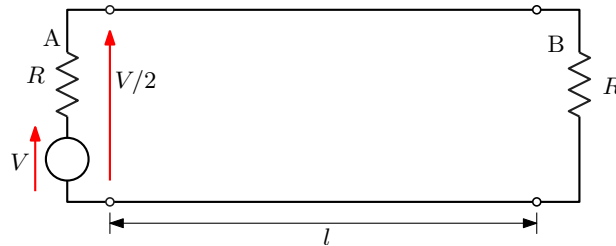


図 4.3: 電気抵抗 A から B への伝搬の概念図

力は自由電子の熱運動に起因する量である。熱運動は乱数的に発生するため、発生する起電力も乱数的である。

かなり簡素に熱雑音が定式化できたが、狐につままれた気がしないだろうか？ この熱雑音の導出では、抵抗から放出されるエネルギーは、伝送線路で定在波を形成する周波数に限られ、可能なすべての組み合わせについてエネルギー $k_B T/2$ が分配されていることが前提となっている。その条件が適切であるか疑問を感じるかもしれない。次節以降で、ブラウン運動というランダムな運動を定式化した後に、改めて、自由電子の運動を考慮して熱雑音を調べていく。

4.2 ブラウン運動

熱雑音を定式化するにあたり、ブラウン運動について学んでおくことは有益である。ブラウン運動は、互いに衝突を繰り返しながら乱数的に変位する微粒子の運動である。この運動は、1827年にイギリスの植物学者ブラウンが、水中の花粉の中の微粒子の運動を顕微鏡で観察するうちに発見したことにちなむ。ブラウンが観察した微粒子は、水中で不規則な軌跡を描いていた。その不規則な軌跡は、微粒子が他の粒子と無秩序に衝突を繰り返すことを要因としていた。ブラウン運動を熱雑音の定式化に適用するには、導体内部の自由電子が無秩序に衝突を繰り返しながら運動するモデルを考えればよい。

4.2.1 ランジュバン方程式

自由電子の質量を m 、電荷を e とする。自由電子が運動する導体を、断面積が A で長さが l の導体であるとしよう。このとき、導体を流れる電流 \mathbf{J} は、

$$\mathbf{J} = Ane\langle \mathbf{u} \rangle,$$

である。なお、 n は単位体積あたりに含まれる自由電子の数である。電流が単位時間あたりに流れる電荷であることを知っていれば、この数式は容易に受け入れられるだろう。

外部から電場を与えると電荷に電磁気力が作用する。その力を \mathbf{F} としよう。このとき、自由電子に作用する力を運動方程式として書くと、

$$m \frac{d\mathbf{u}}{dt} = \mathbf{F},$$

となる。ここで、 \mathbf{u} は自由電子の速度であるとする。導体に一定の電場を与えるということは、一定の印加電圧を入力することを意味する。電気回路におけるオームの法則によると、一定の電圧を印加すると、その電圧によって一意的に決まる一定の電流が流れる。しかし、上の数式によると、速度 \mathbf{u} は加速を続けるので、自由電子が一定速度に落ち着かず、その結果 $\mathbf{J} = Ane\langle\mathbf{u}\rangle$ によって電流が自由電子の速度とともに発散することになる。オームの法則が正しいのならば、運動している自由電子を減速させる何らかの力が存在するはずである。一般的に、自由電子に作用する力は、

$$m \frac{d\mathbf{u}}{dt} = \mathbf{F} - m\gamma\mathbf{u} + \mathbf{R}(t), \quad (4.3)$$

と書くことができる。右辺の第1項は電場によって自由電子に作用する力、第2項は速度に比例する粘性抵抗力、第3項は自由電子に対して乱数的に発生する力である。第3項に相当する乱数的な力は揺動力と呼ばれる。このように確率的な力を導入した運動方程式はランジュバン方程式と呼ばれる。その乱数的な力は、異なる自由電子ごとに独立に作用し、それらの平均値がゼロであるとする。数式 (4.3) をすべての自由電子について平均化すると、

$$m \frac{d\langle\mathbf{u}\rangle}{dt} = \mathbf{F} - m\gamma\langle\mathbf{u}\rangle, \quad (4.4)$$

なる方程式が得られる。一定の電圧を印加して、電流が一定値を示したとき、この方程式の右辺はゼロと等しくなければならないので、

$$\langle\mathbf{u}\rangle = \frac{\mathbf{F}}{m\gamma},$$

となる。平均速度 $\langle\mathbf{u}\rangle$ に Ane を乗じると電流 \mathbf{J} が得られる。一方、電子の電荷を e 、電場を \mathbf{E} とすると、断面積 A を流れる電流は $\mathbf{J} = Ane^2\mathbf{E}/m\gamma$ となる。ここで、電場に平行な方向について距離 l だけ離れると電位が V だけ変化するならば、 $|\mathbf{E}| = V/l$ となるので、電流は $J = Ane^2V/ml\gamma$ となる。電位差 V は電圧とも呼ばれるので、ランジュバン方程式が電流が電圧に比例するというオームの法則を支持することが確かめられた。

揺動力 $\mathbf{R}(t)$ は自由電子の間の相互作用を表すと考えればよい。その力は、無秩序に運動する自由電子の間の位置関係によって決まる。揺動力 $\mathbf{R}(t)$ は時間の関数であるが、各自由電子は独立に揺動力が作用しているので乱数的なのだ。任意の時刻 t において、揺動力を平均すると $\langle\mathbf{R}(t)\rangle = 0$ となる。また、少しでも時間差があると $\mathbf{R}(t)$ は相関性を失い、

$$\langle\mathbf{R}(t) \cdot \mathbf{R}(t')\rangle = \langle\mathbf{R}(t)\rangle \cdot \langle\mathbf{R}(t')\rangle = 0 \quad (t \neq t'),$$

が成立する。さらに, $\mathbf{R}(t) = [R_x(t), R_y(t), R_z(t)]$ の各成分も統計的に独立であるとする。つまり, 揺動力の統計的性質は,

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{R}(t) \rangle &= 0, \\ \langle R_\alpha(t) R_\beta(t') \rangle &= 2D_u \delta_{\alpha\beta} \delta(t - t'),\end{aligned}\tag{4.5}$$

なる数式で表現できる。ここで, D_u はランダムな力の強さを表し, $\delta_{\alpha\beta}$ はクロネッカーのデルタ:

$$\delta_{\alpha\beta} = \begin{cases} 1 & \text{if } \alpha = \beta, \\ 0 & \text{otherwise,} \end{cases}$$

である。クロネッカーのデルタ $\delta_{\alpha\beta}$ は揺動力の空間成分が互いに独立であることを意味する。一方, デルタ関数 $\delta(t - t')$ は, 後に示す緩和時間 $\tau_c \equiv 1/\gamma$ に比べ, 揺動力の相関時間が無視できるくらい短いことを意味する。つまり, $t = t'$ であれば $\mathbf{R}(t)$ と $\mathbf{R}(t')$ は無相関である。

4.2.2 自由電子の速度ゆらぎ

ランジュバン方程式に基づいて自由電子の速度ゆらぎを評価しよう。ここで, 簡単のため外力が存在しない場合に限定する。そのとき, ランジュバン方程式は,

$$\frac{d\mathbf{u}}{dt} + \gamma\mathbf{u} - \frac{\mathbf{R}(t)}{m} = 0,$$

なる1階の常微分方程式となる。微分方程式の公式を利用してランジュバン方程式を解くと,

$$\mathbf{u}(t) = e^{-\gamma t} \mathbf{u}(0) + \int_0^t e^{-\gamma(t-t')} \frac{\mathbf{R}(t')}{m} dt',\tag{4.6}$$

なる解が得られる。この解の典型的な振る舞いとして, 図4.4に描く軌跡を描く。この図は対象とする自由電子を原点に過去の軌跡を描いている。遠い過去ほど薄い線で描いている。この軌跡は, 物質内部で自由電子が乱数的に衝突を繰り返しながら移動する軌跡を描いている。このような運動が**ブラウン運動**と呼ばれる運動である。なお, 図に書き込まれた寸法は, 銅なかを運動する自由電子を想定して計算された値である。この解に注目して速度の自乗平均 $\langle |\mathbf{u}(t)|^2 \rangle$ を計算すると,

$$\begin{aligned}\langle |\mathbf{u}(t)|^2 \rangle &= e^{-2\gamma t} |\mathbf{u}(0)|^2 + \left\langle \left| \int_0^t e^{-\gamma(t-t')} \frac{\mathbf{R}(t')}{m} dt' \right|^2 \right\rangle \\ &\quad + 2e^{-\gamma t} \int_0^t e^{-\gamma(t-t')} \frac{\langle \mathbf{u}(0) \cdot \mathbf{R}(t') \rangle}{m} dt',\end{aligned}$$

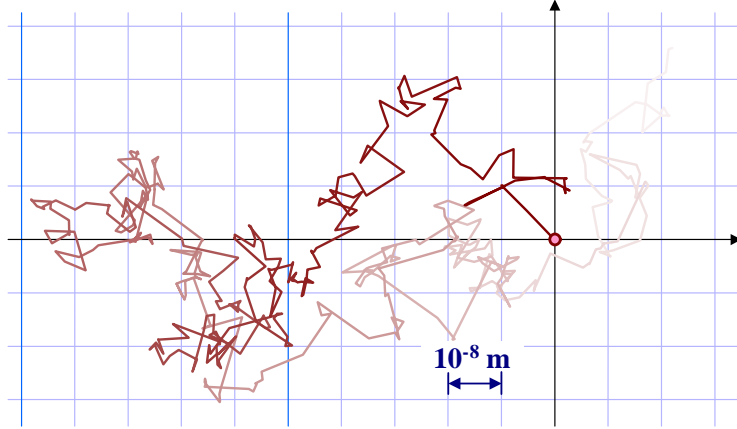


図 4.4: 銅の内部で衝突しながら移動する自由電子

が得られる。さらに、揺動力 $\mathbf{R}(t')$ が初期速度とは無相関のはずなので、 $\langle \mathbf{u}(0) \cdot \mathbf{R}(t') \rangle = 0$ ($t \neq 0$) が成立する。この等式は次のように考えてもよい。速度と揺動力を、それぞれ、

$$\mathbf{u}(0) = \langle \mathbf{u}(0) \rangle + \sigma_u \mathbf{n}, \quad \mathbf{R}(t') = \sigma_R \mathbf{m}(t'),$$

とおく。ここで、 \mathbf{n} と $\mathbf{m}(t')$ は、それぞれ、平均値がゼロで分散が1の確率変数を成分とするベクトルである。しかも、これらの確率変数によるベクトルは互いに独立であるとする。さらに、 σ_u と σ_R は、速度と揺動力の分散である。速度 $\mathbf{u}(0)$ はゼロ以外の平均値をもち、揺動力 \mathbf{R} は平均値がゼロとした。このとき、 $\langle \mathbf{u}(0), \mathbf{R}(t') \rangle$ を計算すると、

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{u}(0) \cdot \mathbf{R}(t') \rangle &= \langle (\langle \mathbf{u}(0) \rangle + \sigma_u \mathbf{n}) \cdot \sigma_R \mathbf{m}(t') \rangle \\ &= \langle \langle \mathbf{u}(0) \rangle \cdot \sigma_R \mathbf{m}(t') \rangle + \langle \sigma_u \mathbf{n} \cdot \sigma_R \mathbf{m}(t') \rangle \\ &= \langle \mathbf{u}(0) \rangle \cdot \langle \sigma_R \mathbf{m}(t') \rangle = \langle \mathbf{u}(0) \rangle \cdot \langle \mathbf{R}(t') \rangle = 0, \end{aligned}$$

が得られる。第2行目から第3行目への数式変形は、 \mathbf{n} と \mathbf{m} が独立であることを利用した。最終的には、 $\langle \mathbf{R}(t') \rangle = 0$ であるので速度と揺動力の内積の期待値がゼロになるのである。したがって、速度の自乗平均は、

$$\langle |\mathbf{u}(t)|^2 \rangle = e^{-2\gamma t} |\mathbf{u}(0)|^2 + \left\langle \left| \int_0^t e^{-\gamma(t-t')} \frac{\mathbf{R}(t')}{m} dt' \right|^2 \right\rangle, \quad (4.7)$$

のようになる。第1項が一意的に定まる値であり、第2項がゆらぎに相当する。この数式から、揺動力 $\mathbf{R}(t')$ がゆらぎの要因であることがわかる。

速度ゆらぎを表す数式 (4.7) の第2項を評価してみよう。第2項は2重積分:

$$\left\langle \left| \int_0^t e^{-\gamma(t-t')} \frac{\mathbf{R}(t')}{m} dt' \right|^2 \right\rangle = \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 \langle \mathbf{R}(t_1) \cdot \mathbf{R}(t_2) \rangle e^{-\gamma(t-t_1)} e^{-\gamma(t-t_2)}, \quad (4.8)$$

に書き換えることができる。既に示した揺動力の各成分の相関性の関係より,

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{R}(t_1) \cdot \mathbf{R}(t_2) \rangle &= \langle R_x(t_1) \cdot R_x(t_2) \rangle + \langle R_y(t_1) \cdot R_y(t_2) \rangle + \langle R_z(t_1) \cdot R_z(t_2) \rangle \\ &= 6D_u \delta(t_1 - t_2),\end{aligned}$$

が得られるので, 二重積分で表現された (4.8) の右辺は,

$$\text{RHS of (4.8)} = 6D_u \int_0^t e^{-2\gamma(t-t_1)} dt_1 = \frac{3D_u}{\gamma} (1 - e^{-2\gamma t}),$$

のように計算できる。したがって,

$$\langle |\mathbf{u}(t)|^2 \rangle = e^{-2\gamma t} \langle |\mathbf{u}(0)|^2 \rangle + \frac{3D_u}{m^2\gamma} (1 - e^{-2\gamma t}), \quad (4.9)$$

なる関係式が得られる。考えている系が平衡状態であるならば, $\langle |\mathbf{u}(t)|^2 \rangle$ は時刻に依存しないはずなので,

$$\langle |\mathbf{u}(t)|^2 \rangle = \langle |\mathbf{u}(0)|^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m},$$

が成立するはずである。この等式は, 各自由度に対してエネルギー $k_B T/2$ が分配されるという等分配の法則から得られる等式である。この等式を (4.9) に代入すると,

$$\frac{D_u}{m\gamma} = k_B T, \quad (4.10)$$

が得られる。この関係式は揺動力の強さを規定する重要な数式で, 後に何度かこの関係式を利用する。

自由電子は熱運動によって, 周囲との相互作用で軌道を乱数的に変化させながら拡散する。拡散によって生じた変位は速度 $\mathbf{u}(t)$ を時間について積分した結果であり,

$$\mathbf{x}(t) = \int_0^t \mathbf{u}(t) dt = \frac{1 - e^{-\gamma t}}{\gamma} \mathbf{u}(0) + \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 e^{-\gamma(t_1-t_2)} \frac{\mathbf{R}(t_2)}{m}, \quad (4.11)$$

によって記述できる。この積分の第2項は t_2 についての積分が先行するので, $\mathbf{R}(t_2)$ が邪魔をして積分できないように見える。しかし, それを t_1 を先行するように書き換えられる。積分範囲を図4.5のように考えるのだ。図の網掛け部分が積分する領域である。上の数式では, 積分が図4.5 (a) のように t_2 が先行している。しかし, 図4.5 (b) のように t_1 が先行する形で数式を書き直すと,

$$\begin{aligned}\text{2nd term of RHS} &= \int_0^t dt_2 \int_{t_2}^t dt_1 e^{-\gamma(t_1-t_2)} \frac{\mathbf{R}(t_2)}{m} \\ &= \int_0^t \frac{1 - e^{-\gamma(t-t_2)}}{\gamma} \frac{\mathbf{R}(t_2)}{m} dt_2 = \int_0^t \frac{1 - e^{-\gamma t'}}{\gamma} \frac{\mathbf{R}(t-t')}{m} dt_2,\end{aligned}$$

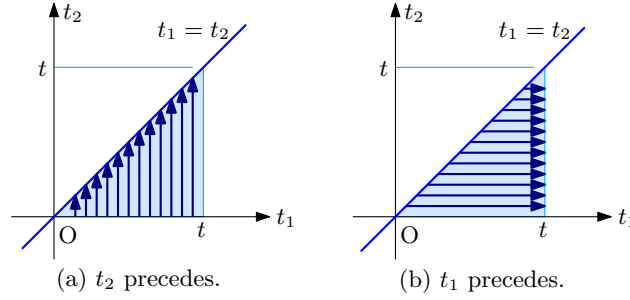


図 4.5: 二重積分の実行順序

のように計算できる。なお、第 2 行目での計算には、 $t' \equiv t - t_2$ なる置き換えを適用した。計算結果をまとめると、自由電子の変位は、

$$\mathbf{x}(t) = \frac{1 - e^{-\gamma t}}{\gamma} \mathbf{u}(0) + \frac{1}{m\gamma} \int_0^t (1 - e^{-\gamma t'}) \mathbf{R}(t - t') dt_2, \quad (4.12)$$

となる。この結果を用いて変位の自乗平均を計算すると、

$$\langle |\mathbf{x}(t)|^2 \rangle = \left(\frac{1 - e^{-\gamma t}}{\gamma} \right)^2 |\mathbf{u}(0)|^2 + \left(\frac{1}{m\gamma} \right)^2 \left\langle \left| \int_0^t (1 - e^{-\gamma t'}) \mathbf{R}(t - t') dt' \right|^2 \right\rangle, \quad (4.13)$$

が得られる。なお、この計算を実行するにあたり、速度と揺動力が独立であること、すなわち、 $\langle \mathbf{u}(0) \cdot \mathbf{R}(t - t') \rangle = 0$ に注意した。この数式の右辺の第 2 項は二重積分で計算できる。積分を実行すると、

$$\begin{aligned} \text{2nd term of RHS} &= \left(\frac{1}{m\gamma} \right)^2 \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 (1 - e^{-\gamma t_1})(1 - e^{-\gamma t_2}) \\ &\quad \times \langle \mathbf{R}(t - t_1) \cdot \mathbf{R}(t - t_2) \rangle \\ &= 6D_u \left(\frac{1}{m\gamma} \right)^2 \int_0^t (1 - e^{-\gamma t'})^2 dt', \end{aligned}$$

が得られる。積分を実行するにあたり、 $\langle \mathbf{R}(t - t_1) \cdot \mathbf{R}(t - t_2) \rangle = 6D_u \delta(t_1 - t_2)$ なる関係を利用した。この結果を代入すると、変位の自乗平均は、

$$\langle |\mathbf{x}(t)|^2 \rangle = \left(\frac{1 - e^{-\gamma t}}{\gamma} \right)^2 + 6D_u \left(\frac{1}{m\gamma} \right)^2 \int_0^t (1 - e^{-\gamma t'})^2 dt', \quad (4.14)$$

となる。さらに、 $\langle |\mathbf{u}(0)|^2 \rangle = 3k_B T/m$ と $D_u = m\gamma k_B T$ を代入すると、

$$\langle |\mathbf{x}(t)|^2 \rangle = \frac{6k_B T}{m\gamma^2} (\gamma t + e^{-\gamma t} - 1), \quad (4.15)$$

が得られる。この変位の自乗平均は $t \rightarrow \infty$ の極限で、

$$\langle |\mathbf{x}(t)|^2 \rangle \simeq \frac{6k_B T}{m\gamma} t = \frac{6D_u}{m^2\gamma^2} t \quad (t \rightarrow \infty), \quad (4.16)$$

のように時間に比例することが導かれる。これは、次の項で一般の拡散現象を比較として説明するが、その拡散によって生じる変位と合致する。一方、微小時間における変位については、指数関数が、 $e^{-\gamma t} \simeq 1 - \gamma t + \gamma^2 t^2 / 2$ のようにマクローリン展開できることに注意すると、 $t \rightarrow 0$ の極限で、

$$\langle |\mathbf{x}(t)|^2 \rangle \simeq \frac{3k_B T}{m} t^2 \quad (t \rightarrow 0),$$

が得られる。この数式の意味は、 $\langle |\mathbf{u}(t)|^2 \rangle = 3k_B T / m$ であることを考えれば単純である。上の数式は、平方根をとれば、微小時間における変位が、

$$\sqrt{\langle |\mathbf{x}(t)|^2 \rangle} \simeq \sqrt{\langle |\mathbf{u}(t)|^2 \rangle} t,$$

と書けることを示唆している。この近似式は、微小時間であれば自由電子が等速度運動しているとみなせることを意味しているのだ。

4.2.3 拡散現象との比較

自由電子が導体の構成原子と衝突を繰り返しながら移動する様子は拡散現象とまったく同じである。その理由で、前項で定式化した変位の自乗平均 $\langle |\mathbf{x}(t)|^2 \rangle$ は、拡散現象における変位の自乗平均とよい対応関係がある。

離散化された1次元の空間座標と時間座標を考えよう。空間座標は Δx の間隔で、時間座標は Δt の間隔で離散化されている。時刻 t において、位置 x における、ある溶液の濃度が $\rho(x, t)$ であるとしよう。この溶液の濃度は、 Δt の時間を経ると、それぞれ2分の1の確率で分裂して座標軸の正と負の方向に Δx だけ変位する。すると、時刻 $t + \Delta t$ における濃度は、

$$\rho(x, t + \Delta t) = \frac{\rho(x - \Delta x, t) + \rho(x + \Delta x, t)}{2},$$

のように記述できる。ここで、 Δx と Δt が十分に小さい値とし、上の等式をテイラー展開すると、

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} \Delta t = \frac{\Delta x^2}{2} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2},$$

が得られる。この設定を3次元空間に拡張するのは容易である。カルテシアン座標の x, y, z が、どの方向にも同じ間隔 $\Delta x = \Delta y = \Delta z = \Delta a$ で離散化されているとする。時間 Δt を経たとき、離散化した隣の座標に6分の1の確率で移ると仮定すればよい。すると、

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} \Delta t = \frac{\Delta a^2}{2} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2},$$

が導かれるはずである。位置と時間の離散化の単位がゼロに近づけた極限で $\Delta a^2 / 2 \Delta t = D$ を仮定すると、上の方程式は、

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} - D \nabla^2 \rho = 0, \quad (4.17)$$

のように書き換えられる。この方程式は**拡散方程式**と呼ばれる。また、 D は拡散係数である。ここで、 $\mathbf{j} \equiv -D\nabla\rho$ とおくと、

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0,$$

が得られる。この方程式は連続の方程式であり、 \mathbf{j} は流れを表すベクトルである。つまり、拡散とは流れ \mathbf{j} によって濃度が運び去られる現象である。流れの方向は、

$$\mathbf{j} = -D\nabla\rho,$$

より、濃度が高い場所から低い場所に向かうことがわかるだろう。この数式のように流れが濃度の勾配に比例し、高い場所から低い場所に向かう規則性は、**フィックの法則**と呼ばれる。

拡散方程式の解法を示しておこう。拡張方程式の解を求めるにあたり、解 $\rho(\mathbf{x}, t)$ が空間座標 \mathbf{x} と時間座標 t で変数分離し、空間座標についてのフーリエ変換:

$$\rho(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \Phi(t) A(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} d^3\mathbf{x},$$

で定義してみよう。この関数を拡散方程式に代入すると、

$$-(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) D \Phi(t) = \frac{\partial\Phi}{\partial t},$$

のように、 $\Phi(t)$ についての微分方程式が得られる。この微分方程式を解くと、

$$\Phi(t) = C e^{-(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)Dt} = C e^{-|\mathbf{k}|^2Dt},$$

が得られる。この解を $\rho(\mathbf{x}, t)$ の定義に代入すると、

$$\rho(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int A(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x} - |\mathbf{k}|^2Dt} d^3\mathbf{k}, \quad (4.18)$$

が導かれる。この数式から明らかのように、 $\rho(\mathbf{x}, t)$ のフーリエ変換は、

$$\hat{\rho}(\mathbf{k}; t) = A(\mathbf{k}) e^{-|\mathbf{k}|^2Dt},$$

である。この数式から、 $A(\mathbf{k})$ は $t=0$ のときのフーリエ変換であることがわかる。特殊な解として、 $t=0$ のとき $\rho(\mathbf{k}, t) = \delta^3(\mathbf{x})$ 、すなわち、3次元のデルタ関数であるとしよう。その場合、 $A(\mathbf{k}) = 1$ である。すると、フーリエ変換 $\hat{\rho}(\mathbf{k})$ は、

$$\hat{\rho}(\mathbf{k}; t) = e^{-|\mathbf{k}|^2Dt}, \quad (4.19)$$

となる。ここで、確率統計の公式によると確率密度関数:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-x^2/2\sigma^2},$$

のフーリエ変換は,

$$F(k) = e^{k^2 \sigma^2 / 2},$$

となる。つまり, (4.19) のようなスペクトルをもつ関数は分散が $2Dt$ である正規分布であることを意味している。したがって, 拡散方程式の解は,

$$\rho(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{2(4\pi Dt)^{3/2}} e^{-|\mathbf{x}|^2 / 4Dt},$$

となるはずである。これは $\hat{\rho}(\mathbf{x}; t)$ を逆フーリエ変換しても同一の結果が得られる。この確率密度関数を用いて, 変位の自乗平均 $\langle |x(t)|^2 \rangle$ を計算するならば,

$$\langle |\mathbf{x}(t)|^2 \rangle = \frac{1}{2(4\pi Dt)^{3/2}} \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy \int_{-\infty}^{\infty} dz (x^2 + y^2 + z^2) e^{-(x^2 + y^2 + z^2) / 4Dt},$$

なる積分を実行すればよい。この積分を実行するには,

$$x = r \sin \theta \cos \varphi, \quad y = r \sin \theta \sin \varphi, \quad z = r \cos \theta,$$

なる座標変換にて球面座標への変換をするのが有効である。球面座標への座標変換によって, 体積素が $dx dy dz = r^2 \sin^2 \theta dr d\theta d\varphi$ となることに注意して積分を実行すると,

$$\begin{aligned} \langle |\mathbf{x}(t)|^2 \rangle &= \frac{1}{2(4\pi Dt)^{3/2}} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} d\theta \int_0^{\infty} dr r^4 e^{-r^2 / 4Dt} \\ &= \frac{4\pi}{2(4\pi Dt)^{3/2}} \int_0^{\infty} r^4 e^{-r^2 / 4Dt} dr \\ &= \frac{4\pi \cdot 6Dt}{2(4\pi Dt)^{3/2}} \int_0^{\infty} r^2 e^{-r^2 / 4Dt} dr \\ &= \frac{3}{\sqrt{4\pi Dt}} \int_0^{\infty} r^2 e^{-r^2 / 4Dt} dr = 6Dt, \end{aligned}$$

が得られる。つまり, ある基準の時刻で原点に存在していた物質は, 時間 t が経過すると拡散し, その位置の分散が $6Dt$ となっているのである。位置の分散は時間に比例するのだ。

拡散と自由電子の運動を結び付けよう。自由電子は衝突を繰り返しながら, 任意の方向に移動する。多数の自由電子を同じ場所に注入したならば, 異なる経路をとりながら, 四方八方に自由電子は拡散することだろう。つまり, 自由電子の運動は拡散方程式でも説明できるのだ。

前項で自由電子の変位の自乗平均は, 経過時間を大きくとれば時間に比例することを示した。また, 拡散方程式の解においても変位の自乗平均は $6Dt$ となることを示した。したがって, 自由電子の運動において,

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle \mathbf{x}(t) |^2 \rangle}{6t}, \quad (4.20)$$

を拡散係数の定義としよう。この定義は、

$$\begin{aligned} D &= \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \left\langle \left| \int_0^t \mathbf{u}(t') dt' \right|^2 \right\rangle \\ &= \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 \langle \mathbf{u}(t_1) \cdot \mathbf{u}(t_2) \rangle, \end{aligned} \quad (4.21)$$

のような2重積分で書くことができる。座標軸の選び方が自由であるので各速度成分は同じ統計にしたがう。しかも、異なる速度成分は互いに独立である。それらの性質を数式で表現すると、

$$\begin{aligned} \langle u_x(t_1) u_x(t_2) \rangle &= \langle u_y(t_1) u_y(t_2) \rangle = \langle u_z(t_1) u_z(t_2) \rangle, \\ \langle u_x(t_1) u_y(t_2) \rangle &= \langle u_y(t_1) u_z(t_2) \rangle = \langle u_z(t_1) u_x(t_2) \rangle = 0, \end{aligned}$$

となる。これらの関係式を利用して(4.21)を書き換えると、

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2t} \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 \langle u_x(t_1) u_x(t_2) \rangle \quad (4.22)$$

が得られる。平衡状態を仮定すると、 $\langle u_x(t_1) u_x(t_2) \rangle$ は3次元空間全体で一様であるので、 $t_1 - t_2$ のみの関数である。そこで、 $\phi(t_1 - t_2) \equiv \langle u_x(t_1) u_x(t_2) \rangle$ なる関数を定義すると、拡散係数 D は、

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2t} \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 \phi(t_1 - t_2),$$

となる。この数式の2重積分を取り出して計算すると、

$$\begin{aligned} &\int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 \phi(t_1 - t_2) \\ &= \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \phi(t_1 - t_2) + \int_0^t dt_1 \int_{t_1}^t dt_2 \phi(t_1 - t_2) \\ &= \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \phi(t_1 - t_2) + \int_0^t dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 \phi(t_1 - t_2) \\ &= \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \phi(t_1 - t_2) + \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \phi(t_2 - t_1), \end{aligned}$$

となる。第2行目では、積分区間を $[0, t]$ を $[0, t_1]$ と $[t_1, t]$ に分割した。第3行目では、第2項を図4.6にしたがって積分の順序を交換した。この図において、積分範囲は網掛け部分である。第2行目は図4.6(a)のように t_2 についての積分が先行し、第3行目では同図(b)のように t_1 についての積分が先行している。第4行目では、 t_1 と t_2 を交換した。ここで、 $t' \equiv t_1 - t_2$ なる置き換えを適用すると、

$$\int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \phi(t_1 - t_2) = \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt' [\phi(t') + \phi(-t')],$$

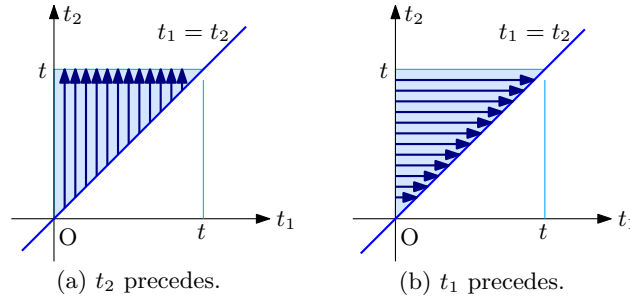


図 4.6: 二重積分の実行順序

が得られる。ここで、 $\phi(t') = \langle u_x(t+t') u_x(t) \rangle$ が t' のみの関数であると考え、その関数値は t に依存しないことになる。その自由度を利用し、 $\phi(-t') = \langle u_x(t-t') u_x(t) \rangle$ について $t \mapsto t+t'$ とおくと、

$$\phi(t') = \langle u_x(t+t'-t') u_x(t+t') \rangle = \langle u_x(t) u_x(t+t') \rangle = \phi(-t'),$$

が得られる。つまり、 $\phi(t')$ は時間について偶関数である。よって、上で計算を続行していた2重積分は、

$$\int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 \phi(t_1 - t_2) = 2 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt' \phi(t'),$$

のように書き換えることができる。この2重積分も図4.6と同じ考え方で積分順序を交換することができる、

$$\int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt' \phi(t') = \int_0^t dt' \int_{t'}^t dt_1 \phi(t') = \int_0^t (t-t') \phi(t') dt',$$

のように計算できる。今回の場合、図4.6の縦軸が t_1 、横軸が t' と読み替え、(b)の実行順序から(a)の順序に変更した。したがって、拡散係数 D は、

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t \left(1 - \frac{t'}{t}\right) \phi(t') dt' = \int_0^t \phi(t') dt', \quad (4.23)$$

となる。つまり、拡散係数は速度の相関関数を、 t' がゼロから無限大まで積分した結果である。第4.3.3で改めて導出するが、平均の衝突周期を τ としたとき、異なる時刻における速度の内積の平均値は、

$$\langle u_x(t) u_x(0) \rangle = \frac{k_B T}{m} e^{-t/\tau},$$

のようになる。この関係式を(4.23)に代入すると、

$$D = \frac{k_B T}{m} \tau, \quad (4.24)$$

であることが導かれる。一方、(4.16)と(4.20)を比較すると、 $D = k_B T / m \gamma$ が得られる。比較によって得られた拡散係数は、 $\tau = 1/\gamma$ であれば(4.24)と一致する。

4.3 導体内の電子の運動

準備が整ったので、電気回路における雑音の定式化にとりかかろう。電流の正体は導体内の自由電子の運動である。気体分子と同様、自由電子も等分配の法則によって、温度 T の環境では一つの自由度あたり $k_B T/2$ のエネルギーが分配されている。その運動エネルギーで運動し、衝突を繰り返すと考えると、電子の運動で決まる電流はゆらぎをもっている。そのゆらぎが熱雑音となる。本節で示すように、熱雑音は電気抵抗と密接な関係がある。

4.3.1 パワースペクトル

雑音のように乱数的な現象は、大域的な性質を理解することが大切である。そのために有用な手法としてパワースペクトルが挙げられる。パワースペクトルは、周波数における電力の分布を表現する手段である。

雑音を電圧として観測したとき t の関数で表現できると仮定し、それを $V(t)$ としよう。乱数的な電圧なので、解析的に積分することはできないが、

$$V(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \hat{V}(\omega) e^{i\omega t} d\omega,$$

のように逆フーリエ変換で表現できるものとする。ただし、 $\hat{V}(\omega)$ は $V(t)$ のフーリエ変換であり、

$$\hat{V}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} V(t) e^{-i\omega t} dt,$$

によって定義される。電気抵抗 R に電圧 $V(t)$ が印加されているとき、電気抵抗で消費される電力は $|V(t)|^2/R$ で計算できる。これを実数の時間全体にわたって積分すると、

$$\begin{aligned} E &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{|V(t)|^2}{R} dt = \frac{1}{R} \int_{-\infty}^{\infty} V(t) V^*(t) dt \\ &= \frac{1}{(2\pi)^2 R} \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_1 \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_2 \hat{V}(\omega_1) e^{i\omega_1 t} \cdot \hat{V}^*(\omega_2) e^{-i\omega_2 t} \\ &= \frac{1}{(2\pi)^2 R} \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_1 \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_2 \hat{V}(\omega_1) \hat{V}^*(\omega_2) e^{i(\omega_1 - \omega_2)t} \\ &= \frac{1}{2\pi R} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_1 \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_2 \hat{V}(\omega_1) \hat{V}^*(\omega_2) \delta(\omega_1 - \omega_2), \end{aligned}$$

のように計算を実行できる。ここで $\delta(\omega_1 - \omega_2)$ はディラックのデルタ関数であり、最終行への数式変形にデルタ関数のフーリエ変換の公式:

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} d\omega = \delta(t),$$

を利用した。デルタ関数の性質に注意して最終行の積分を実行すると、

$$E = \frac{1}{2\pi R} \int_{-\infty}^{\infty} |\hat{V}(\omega)|^2 d\omega, \quad (4.25)$$

が得られる。この公式はパーセバルの公式と呼ばれる。この公式によると、角速度 ω において、単位角速度あたり $|\hat{V}(\omega)|^2$ のエネルギーが含まれることを意味する。そのため、 $|\hat{V}(\omega)|^2$ は**エネルギースペクトル**と呼ばれる。

得られた公式は便利なようであるが、電力を無限に蓄積した結果を対象にするため工学において扱いづらい。電気工学では単位時間あたりのエネルギーの変化、すなわち、電力を取り扱うことが多い。その理由でエネルギースペクトルを電力スペクトルに変換してみよう。もっとも単純な方法は、エネルギーを観測時間で除して平均電力を算出することだろう。それを単純に数式として書くと、

$$P_{\text{mean}} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \cdot \frac{1}{R} \int_{-T/2}^{T/2} |V(t)|^2 dt,$$

となる。この数式では積分時間を T としたが、その積分時間を無限大に近づけても平均電力として意味がある値が得られることを期待して、 $T \rightarrow \infty$ の極限をとるように数式を書いている。計算をするにあたり、便宜的に、

$$V(t; T) = \begin{cases} V(t) & \text{if } |t| \leq T/2, \\ 0 & \text{otherwise,} \end{cases}$$

なる関数 $V(t; T)$ を定義する。この関数のフーリエ変換は、

$$\hat{V}(\omega; T) = \int_{-\infty}^{\infty} V(t; T) e^{-i\omega t} dt,$$

である。関数 $V(t; T)$ が $|t| > T/2$ であるにも関わらず、積分範囲は実数全体である。フーリエ変換の積分範囲を有限な領域に制限すると、フーリエ変換は離散的になるのだが、実数全体を積分範囲としているので、フーリエ変換 $\hat{V}(\omega; T)$ は連続関数となる。

ゼロでない時刻を制限した関数 $V(t; T)$ と、そのフーリエ変換 $\hat{V}(\omega; T)$ を利用して、消費電力の平均値 P_{mean} を計算すると、

$$\begin{aligned} P_{\text{mean}} &= \frac{1}{T} \cdot \frac{1}{R} \int_{-T/2}^{T/2} V(t) V^*(t) dt \\ &= \frac{1}{T} \cdot \frac{1}{R} \int_{-\infty}^{\infty} V(t; T) V^*(t; T) dt \\ &= \frac{1}{2\pi TR} \int_{-\infty}^{\infty} \hat{V}(\omega; T) \hat{V}^*(\omega; T) d\omega \\ &= \frac{1}{2\pi TR} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} V(t_1; T) V^*(t_2; T) e^{-i\omega(t_1-t_2)} dt_1 dt_2, \end{aligned}$$

が導かれる。ここで、さらに電力の観測値の平均をとると、

$$\langle P_{\text{mean}} \rangle = \frac{1}{2\pi TR} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \langle V(t_1; T) V^*(t_2; T) \rangle e^{-i\omega(t_1-t_2)} dt_1 dt_2,$$

となる。この数式の被積分関数:

$$\phi(t_1 - t_2; T) \equiv \langle V(t_1; T) V^*(t_2; T) \rangle,$$

は相関関数である。前に調べてわかったように、相関関数は時間差 $t_1 - t_2$ にしか依存しない。ただし、積分時間を明示するため T をパラメータとして記しておいた。相関関数は $\phi(t_1 - t_2; T)$ は、前に導いたように時間反転に関して複素共役となるので、 $\phi(t_1 - t_2; T) = \phi^*(t_2 - t_1; T)$ が成立する。新しい記号 $\phi(t_1 - t_2; T)$ を用いて数式を書き直すと、

$$\langle P_{\text{mean}} \rangle = \frac{1}{2\pi TR} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \phi(t_1 - t_2; T) e^{-i\omega(t_1-t_2)} dt_1 dt_2,$$

が成立する。この数式について $\phi(t_1 - t_2; T)$ が $|t| > T/2$ でゼロになる関数から生成されているので、平均電力 $\langle P_{\text{mean}} \rangle$ は、

$$\langle P_{\text{mean}} \rangle = \frac{1}{2\pi TR} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \int_{-T/2}^{T/2} \int_{-T/2}^{T/2} \phi(t_1 - t_2; T) e^{-i\omega(t_1-t_2)} dt_1 dt_2,$$

のように書くことができる。さらに、被積分関数が $t_1 - t_2$ の関数であるので、 $t_1 - t_2$ が一定に保つような積分変数、すなわち、 $t \equiv t_1 - t_2$ なる積分変数を用いて数式を書き直すと、

$$\begin{aligned} \langle P_{\text{mean}} \rangle &= \frac{1}{2\pi TR} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \int_{-T/2}^{T/2} (T - |t|) [\phi(t; T) e^{-i\omega t} + \phi^*(t; T) e^{i\omega t}] dt \\ &= \frac{1}{2\pi TR} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \int_{-T/2}^{T/2} (T - |t|) \text{Re} \phi(t; T) e^{-i\omega t} dt \\ &= \frac{1}{\pi TR} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \int_0^{T/2} (T - |t|) \text{Re} \phi(t; T) e^{-i\omega t} dt, \end{aligned}$$

のように書くことができる。この数式の第1行目では $\phi(-t; T) = \phi^*(t; T)$ なる性質を利用した。複素共役の関係にある二つの複素数の和が複素数の実部を与えるので、第2行目が得られる。まぎらわしい記号ではあるが、ローマン体の Re とイタリック体の Re は意味が異なることを注釈しておく。ローマン体の Re は複素数の実部を与える演算子である。一方、イタリック体の Re は R と e との積である。話を戻し、 $\phi(-t; T) = \phi^*(t; T)$ なる性質を再度適用すると第3行目が得られる。ここで、 $T \rightarrow \infty$ の極限をとると、

$$\langle P \rangle = \frac{1}{\pi R} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \int_0^{\infty} \text{Re} \phi(t) e^{-i\omega t} dt,$$

が得られる。ただし、相関関数 $\phi(t; T)$ の $T \rightarrow \infty$ での極限を $\phi(t)$ とおいた。さらに、 $\phi(t)$ が実数関数である場合、電力平均は、

$$\begin{aligned} \langle P \rangle &= \frac{1}{\pi R} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \int_0^{\infty} \phi(t) \cos \omega t dt \\ &= \frac{2}{\pi R} \int_0^{\infty} d\omega \int_0^{\infty} \phi(t) \cos \omega t dt, \end{aligned}$$

なる公式が得られる。この公式は**ウィーナー・ヒンチンの定理**と呼ばれる。ウィーナー・ヒンチンの定理によると、角速度 ω において単位角速度あたりに、

$$S(\omega) = \frac{2}{\pi R} \int_0^{\infty} \phi(t) \cos \omega t dt, \quad (4.26)$$

の消費電力が含まれていることを意味する。このように定義された $S(\omega)$ はパワースペクトルと呼ばれる。一般にパワースペクトルは周波数 ν の関数で書かれることが多いので、その形に書き換えてみよう。書き換えるには、 $S(\omega) d\omega = S(\nu) d\nu$ に注意して、 $\omega = 2\pi\nu$ を代入すると、

$$S(\nu) = \frac{4}{R} \int_0^{\infty} \phi(t) \cos 2\pi\nu t dt, \quad (4.27)$$

が得られる。熱雑音の周波数における電力分布は得られたウィーナー・ヒンチンの定理を利用して計算できるのだ。具体的に計算するには、電圧の相関関数を計算すればよい。

4.3.2 導体内部の自由電子

前項で熱雑音の電力の周波数における分布を計算する数式を導出した。その結果、計算をするには雑音電圧の相関関数が必要であることがわかった。本項では、導体内を運動する電子について考察し、雑音電圧の相関関数を定式化する。

図 4.7 に示すように、断面積が A で長さ l の導体内を運動する電子について考えよう。導体内の電子の個数密度を n 、電子の電荷を e 、電子の平均速度を $\langle u \rangle$ とすると、導体を流れる電流 J は、

$$J = Ane\langle u \rangle,$$

である。電流は単位時間に流れる電荷であることから、この数式が得られる。電流が比較的小さいとき、電流と電圧には比例関係が成立することが経験的に知られている。それ

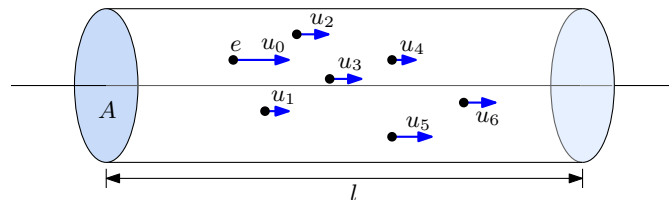


図 4.7: 導体内部を運動する自由電子

が、オームの法則と呼ばれる法則であり、電圧を電流の関数 $V = RJ$ で記述したとき比例係数が電気抵抗 R である。その法則を用い、電気抵抗が R である導体の両端の電位差 (電圧) は、

$$V = RAn e \langle u \rangle,$$

のように書くことができる。導体内部を運動する第 k 番目の自由電子の速度を u_k とすると、自由電子の速度の総和は、

$$\sum_{k=1}^N u_k = A \ln \langle u \rangle,$$

となるはずである。なお、総和の上限に記述された N は導体内に含まれる自由電子の個数であり、 $N = A \ln$ が成立する。この関係式を利用して電圧の表現式を書き直すと、

$$V = \frac{Re}{l} \sum_{k=1}^N u_k, \quad (4.28)$$

が得られる。この数式はあたかも、一つひとつの自由電子がつくる微小な電圧成分の総和が V になるように見える。しかし、複数の電圧の総和を全体の電圧とするのは、直列接続された電気回路であり、ここで議論しているモデルとは一致しない。この数式は、電圧を物理的に説明できないように見える。実際のところ、抵抗 R を他の物理量で表現すればその問題は解決するので、そのときに解決方法を説明する。

電気抵抗のメカニズム 導体に流れる電流 J は自由電子の平均速度 $\langle u \rangle$ に比例するので、一定の電圧 V が与えられると、一定の電流が流れる。一定の電流が流れるということは、自由電子の平均速度 $\langle u \rangle$ は一定速度であることを意味する。長さ l の電気抵抗に電圧 V を印加すると、電気抵抗内の電場は $E = V/l$ となる。すると、自由電子は電場から eV/l の力を受け続けていることになるので、自由電子は一定速度を保てず加速するだろう。つまり、何らかの力がその加速を阻止しなければ、電流が一定ではなくなるはずである。自由電子に作用する力を記述した運動方程式として前節で、

$$m \frac{du}{dt} = eE - \gamma mu + R(t),$$

なるランジュバン方程式を紹介した。この方程式は、ベクトルのうち電流方向の成分のみを書いている。この方程式を数多くの自由電子で平均すると、

$$m \frac{d\langle u \rangle}{dt} = eE - \frac{m\langle u \rangle}{\tau}, \quad (4.29)$$

のようになる。なお、自由電子どうしの相互作用を表す右辺の第3項について $\langle R(t) \rangle = 0$ であることを用いた。なお、右辺の第2項について、自由電子の粘性抵抗として $\gamma = 1/\tau$ とおいた。

平均的な運動方程式 (4.29) の右辺の第2項は自由電子が導体を構成する原子と衝突することによる抵抗力を表現している。衝突による抵抗力として、1回の衝突で受ける運動量変化を $m\langle u \rangle$ と仮定し、その運動量に単位時間あたりの衝突回数 $1/\tau$ を乗じた。なぜなら、単位時間あたりの運動量の変化は、自由電子に作用する力と等しいからである。なお、 $\langle u \rangle$ はすべての自由電子の平均速度である。例えば、衝突時の自由電子の平均速度は $3\langle u \rangle/2$ で、衝突後に $\langle u \rangle/2$ まで減速されると考えれば、1回の衝突で $m\langle u \rangle$ の運動量が減少する。

自由電子の速度成分はそれだけではない。自由電子が文字通り自由に運動できるのであれば、気体分子と同様に熱運動しているはずである。導体を構成する原子も同様に熱運動しているが、構成原子は自由運動ではなく、格子振動である。後に計算するように、自由電子の運動速度のうち、電流を担う速度 $\langle u \rangle$ よりも熱運動に起因する速度のほうが大きいのである。つまり、図 4.7 のように自由電子の運動方向がそろっているのは真実でなく、本当は図 4.4 で示したように、自由電子は導体内を四方八方に飛び回っている。ただし、その速度成分に微妙な偏りがあり、速度の平均値がゼロからずれる。平均値のゼロからのずれが電流に相当するのだ。自由電子は衝突することによって、電流に起因する運動エネルギーを部分的に導体の構成原子に渡すのだ。それによって、自由電子は電流に相当する速度を一時的に失う。失ったエネルギーは、再び、導体内の電場から供給され、供給と消費が釣り合った状態がオームの法則で計算される電圧と電流の関係である。電圧の印加によって生じる電流が一定であるためには自由電子の平均速度 $\langle u \rangle$ は加速してはならないので、(4.29) の右辺がゼロである条件を課して、

$$\langle u \rangle = \frac{e\tau}{m} E,$$

が得られる。なお、単位時間あたりの衝突回数の逆数、すなわち、 τ は自由電子が他の自由電子と衝突するまでの平均時間であり、**緩和時間**と呼ばれる。

自由電子の緩和時間と平均速度との積 $\langle u \rangle \tau$ が自由電子の平均自由行程になるかもしれないが、それは正しくない。上で述べたように、電流を担う平均速度 $\langle u \rangle$ よりも熱運動に起因する運動速度の方が大きいからである。具体的な数値で事実を示すため、断面積 1 mm^2 で長さ 1 m の銅線に電圧を印加して 1 A の電流を流す場合を考えよう。銅の原子量は 63.5 g/mol であり、密度は 8.94 g/cm^3 である。このデータから 1 m^3 に含まれる銅原子の個数密度を計算すると、 $n = 8.47 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$ となる。銅原子は1個だけ自由電子をもつので、この個数密度は自由電子の個数密度と同一である。導体内を流れる電流が $J = Ane\langle u \rangle$ であることを利用すると、自由電子の平均速度 $\langle u \rangle = 7.37 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ が得られる。なお、自由電子が運ぶ電荷は $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ である。つまり、電流を担う速度 $\langle u \rangle$ は、わずか秒速 0.0737 ミリメートルにすぎない。熱運動に起因する運動速度は $\langle u \rangle$ よりもかなり大きな速度である。自由電子が導体の構成原子と無関係に動くと考えると、自由電子一つひとつが理想気体の分子と同様に自由度1つあたりエネルギー $k_B T/2$ が分配されているはずだ。自由電子は単原子分子と同じ構造であるので、運動エネルギーは $3k_B T/2$ となる。温度 290 K の環境でのエネルギーから電子の速度を計算すると、自由電子の自乗平均速度は $\sqrt{\langle u^2 \rangle} = 1.15 \times 10^5 \text{ m/s}$ となる。そのうち、電流方向の速度成分は、 $\sqrt{\langle u_x^2 \rangle} = 6.64 \times 10^4 \text{ m/s}$ となる。自由電子の実際に運動速度に対する電流に相当する速度の比が、 $\langle u \rangle / \sqrt{\langle u_x^2 \rangle} = 3.70 \times 10^{-10}$ であることから、電流に相当する速度成分がいかに小さいかがわかるだろう。

自由電子はあらゆる方向に勝手に運動して、導体を構成する原子に頻繁に衝突している

のだ。どれくらい頻繁に衝突しているかが電気抵抗から計算できる。温度 290 K における銅の電気抵抗率 $1.66 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ から、想定している銅線は $1.66 \times 10^{-2} \Omega$ の電気抵抗をもつ。オームの法則によると、その銅線に 1 A の電流を流すために $1.66 \times 10^{-2} \text{ V}$ の電圧を印加していることがわかる。このことから、銅線の内部には $E = V/l = 1.66 \times 10^{-2} \text{ V/m}$ の電場が発生している。この電場が電子に与える加速度は、 $a = eE/m = 2.86 \times 10^9 \text{ m/s}^2$ となる。緩和時間は、既に述べたように、電子の速度を $\langle u \rangle$ だけ変化させる時間であるので、 $\tau = \langle u \rangle / a = 2.56 \times 10^{-14} \text{ s}$ となる。つまり、自由電子は 1 秒間に 39 兆回も衝突を繰り返していることになる。平均自由行程は、 τ に $\langle u \rangle$ でなく $\sqrt{\langle u^2 \rangle}$ を乗じるべきであり、その結果、平均自由行程は $2.96 \times 10^{-9} \text{ m}$ が得られる。これは銅原子の直径の約 10 倍の長さである。そのように衝突を繰り返しながら移動する電子の軌跡を計算した結果が、実は、図 4.4 だったのだ。その図は、自由電子の平均自由行程を用いてシミュレーションした軌跡である。平均自由行程は導体を構成する原子の配列で決まると考えれば、多少、温度や圧力に関係するものの、ほとんど定数と考えてよいだろう。緩和時間 τ は平均自由行程を $\sqrt{\langle u^2 \rangle}$ で除した商である。熱運動に起因する速度が電流を担う速度 $\langle u \rangle$ の 10^{-10} 倍程度の小さい値であることから、温度が一定ならば $\sqrt{\langle u^2 \rangle}$ はほぼ定数であると考えてよい。したがって、緩和時間 τ もほぼ定数である。

電気抵抗と自由電子密度の関係を考察しよう。単位面積あたり、単位時間あたりに流れる電荷、すなわち、電流密度は、

$$j = ne\langle u \rangle = \frac{ne^2\tau}{m}E,$$

となる。ここで、電気伝導率 $\sigma_c \equiv j/E$ なるパラメータを導入すると、

$$\sigma_c = \frac{ne^2\tau}{m},$$

のように書くことができる。電気伝導率は電流の流しやすさを表す指標であり、前に銅線の電気抵抗を計算するときに用いた電気抵抗率 ρ とは逆数の関係 ($\rho = 1/\sigma$) がある。緩和時間が長ければ、その間に電子を電場に沿って加速することができるため電気伝導率が大きくなる。さらに、電気伝導率は、 $R = l/A\sigma$ によって電気抵抗と関係づけられる。具体的に、電気抵抗を数式で書くと、

$$R = \frac{l}{A\sigma} = \frac{ml}{Ane^2\tau},$$

が得られる。先ほど電圧を電子一つひとつの速度 u_k を用いて記述したとき、電圧があたかも電子一つひとつがつくる微小電圧の和であるかのような数式になっていた。そのような誤解は、得られた電気抵抗 R の数式を代入すれば解消できる。代入すると電圧は、

$$V = \frac{Re}{l} \sum_{k=0}^{N-1} u_k = \frac{m}{Ane\tau} \sum_{k=0}^{N-1} u_k = \frac{ml}{e\tau} \cdot \frac{1}{Aln} \sum_{k=0}^{N-1} u_k = \frac{ml}{e\tau} \langle u \rangle,$$

のように表現できる。この数式変形において、 Aln が注目する導体内部の自由電子の総数であることを注意するのだ。このように数式変形すると、電圧は自由電子の平均速度に比例すると解釈できるのだ。なお、分母に自由電子の個数密度 n が含まれるから、平均速度に比例するという解釈が可能になったことを強調しておく。

電気回路の理論によると、単位時間あたりに電流が導体内部で消費するエネルギー、すなわち、電力は $P = VJ$ である。それについて、自由電子の運動の観点で考察しよう。上で述べたように、自由電子には電圧によって eV/l の力が作用するが、自由電子同士で衝突を繰り返すため、平均速度は一定である。つまり、電場から与えられたエネルギーが、すべて導体内で消費されるのだ。平均速度が $\langle u \rangle$ である自由電子が消費する電力の平均値は $eV\langle u \rangle/l$ となるはずである。この微小電力に、導体内の自由電子の個数 Aln を乗じると、

$$P = Aln \cdot \frac{eV\langle u \rangle}{l} = V \cdot Ane\langle u \rangle = VJ,$$

のように確かに消費電力は電圧と電流の積になっている。消費電力は、自由電子が運動の過程で衝突して失うエネルギーなのだ。失ったエネルギーは導体内部の分子に吸収されるので、導体の温度が上昇するはずだ。

消費電力についてももう少し踏み込んでみよう。電圧 V も自由電子の速度で記述できることは既に述べた。その関係式を用いて消費電力を記述すると、

$$\begin{aligned} P = VJ &= \frac{ml}{e\tau} \langle u \rangle \cdot Ane\langle u \rangle = \frac{Alnm}{\tau} \langle u \rangle^2 \\ &= \frac{m}{Aln\tau} \left| \sum_{k=0}^{N-1} u_k \right|^2 = \frac{m}{Aln\tau} \sum_{k=0}^{N-1} \sum_{j=0}^{N-1} u_k u_j^*, \end{aligned}$$

となる。自由電子一つひとつの速度 u_k を明示的に書くとこのように総和記号が二重になって表れるのである。

4.3.3 電圧の相関関数

雑音の周波数成分を評価するには、ウィーナー・ヒンチンの定理が便利であることを前項で述べた。ウィーナー・ヒンチンの定理を用いるには、電圧の相関関数を評価しなければならない。本項では自由電子の運動に着目して電圧の相関関数を計算する。

導体内部に存在する自由電子の速度に着目しよう。第 k 番目の自由電子の速度を u_k としたとき、長さ l の導体の両端の電位差は、

$$V(t) = \frac{Re}{l} \sum_{k=1}^N u_k(t),$$

のように書ける。その導体の電気抵抗を R とした。乱数的である電圧と自由電子の速度を時間の関数とすることには無理があるかもしれないが、あえて時間の関数 $V(t)$, $u_k(t)$ として記述した。上に記述した $V(t)$ の表現式を用いて電圧の相関関数を書くと、

$$\phi(t_1 - t_2) = \langle V(t_1) V^*(t_2) \rangle = \frac{R^2 e^2}{l^2} \left\langle \sum_{k=1}^N \sum_{j=1}^N u_k(t_1) u_j^*(t_2) \right\rangle,$$

となる。この2重和を取り扱うとき、大部分が $k \neq j$ であるが、わずかに $k = j$ である組み合わせが含まれていることに注意すべきである。注意が必要な理由は後に明らかになる。添え字 k と j の組み合わせに注意して数式を書き換えると、

$$\phi(t_1 - t_2) = \frac{R^2 e^2}{l^2} \left\langle \sum_{k=1}^N \sum'_{j=1}^N u_k(t_1) u_j(t_2) + \sum_{k=1}^N u_k(t_1) u_k(t_2) \right\rangle, \quad (4.30)$$

のように書くことができるだろう。ここで、 Σ' は $j \neq k$ となる組み合わせで和をとることを意味する。相関関数 (4.30) の計算には、第1項と第2項を個別に評価する。

相関関数 (4.30) の総和は、自由電子の速度の内積についてとられる。自由電子の瞬時的な速度は、

$$\mathbf{u}(t) = \frac{e\mathbf{E}}{m\gamma} (1 - e^{-\gamma t}) + e^{-\gamma t} \mathbf{u}(0) + \int_0^t e^{-\gamma(t-t')} \frac{\mathbf{R}(t')}{m} dt',$$

と書くことができる。この速度は、ランジュバン方程式:

$$m \frac{d\mathbf{u}}{dt} + m\gamma \mathbf{u} - e\mathbf{E} - \mathbf{R}(t) = 0,$$

の解である。なお、 \mathbf{E} は導体内を貫く電場である。続いて、異なる時刻 t_1 と t_2 における同一自由電子の速度ベクトルの内積をとり、その平均を計算すると、

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{u}(t_1) \cdot \mathbf{u}(t_2) \rangle &= \left\langle \frac{e\mathbf{E}}{m\gamma} \right\rangle^2 (1 - e^{-\gamma t_1})(1 - e^{-\gamma t_2}) + e^{-\gamma(t_1+t_2)} \langle |\mathbf{u}(0)|^2 \rangle \\ &\quad + \int_0^{t_1} dt' \int_0^{t_2} dt'' e^{-\gamma(t_1+t_2-t'-t'')} \frac{\langle \mathbf{R}(t') \cdot \mathbf{R}(t'') \rangle}{m} \\ &= \left\langle \frac{e\mathbf{E}}{m\gamma} \right\rangle^2 (1 - e^{-\gamma t_1})(1 - e^{-\gamma t_2}) + e^{-\gamma(t_1+t_2)} \langle |\mathbf{u}(0)|^2 \rangle + \int_0^{t_1} e^{-\gamma(t_1+t_2-2t')} \frac{6D_u}{m} dt' \\ &= \left\langle \frac{e\mathbf{E}}{m\gamma} \right\rangle^2 (1 - e^{-\gamma t_1})(1 - e^{-\gamma t_2}) + e^{-\gamma(t_1+t_2)} \langle |\mathbf{u}(0)|^2 \rangle + \frac{3D_u}{m\gamma} [e^{-\gamma(t_2-t_1)} - e^{-\gamma(t_1-t_2)}], \end{aligned}$$

が得られる。この数式の第3行目への変形は、 $\langle \mathbf{R}(t') \cdot \mathbf{R}(t'') \rangle = 6D_u \delta(t' - t'')$ なる関係を用いた。また、既に導出した関係式 $\langle |\mathbf{u}(0)|^2 \rangle = 3D_u/m\gamma$ を利用すると、

$$\langle \mathbf{u}(t_1) \cdot \mathbf{u}(t_2) \rangle = \left\langle \frac{e\mathbf{E}}{m\gamma} \right\rangle^2 (1 - e^{-\gamma t_1})(1 - e^{-\gamma t_2}) + e^{-\gamma(t_2-t_1)} \langle |\mathbf{u}(t_1)|^2 \rangle, \quad (4.31)$$

が導かれる。なお、この数式を書くにあたって、速度の自乗平均が時間に依存しない仮定、すなわち、 $\langle |\mathbf{u}(0)|^2 \rangle = \langle |\mathbf{u}(t_1)|^2 \rangle$ を用いた。得られた数式の右辺の第1項は、定常電流に起因する。異なる自由電子の速度の内積の平均 $\langle \mathbf{u}(t_1) \cdot \mathbf{v}(t_2) \rangle$ の場合、

$$\langle \mathbf{u}(t_1) \cdot \mathbf{v}(t_2) \rangle = \left\langle \frac{e\mathbf{E}}{m\gamma} \right\rangle^2 (1 - e^{-\gamma t_1})(1 - e^{-\gamma t_2}),$$

のようになることが容易にわかる。ところで、 $e\mathbf{E}/m\gamma$ は定常状態における自由電子の平均速度である。その事実は次のようにして示すことができる。ランジュバン方程式の平均値:

$$m \frac{d\langle \mathbf{v} \rangle}{dt} + m\gamma \langle \mathbf{u}(t) \rangle + e\mathbf{E} = 0,$$

について、定常状態 $d\langle \mathbf{u} \rangle / dt = 0$ を仮定すると、定常電流をつくる自由電子の平均速度 $\langle \mathbf{u}(t) \rangle = e\mathbf{E}/m\gamma$ が得られる。したがって、(4.31) は、

$$\langle \mathbf{u}(t_1) \cdot \mathbf{u}(t_2) \rangle = (1 - e^{-\gamma t_1})(1 - e^{-\gamma t_2}) \langle \mathbf{u} \rangle^2 + e^{-\gamma(t_2-t_1)} \langle |\mathbf{u}|^2 \rangle, \quad (4.32a)$$

$$\langle \mathbf{u}(t_1) \cdot \mathbf{v}(t_2) \rangle = (1 - e^{-\gamma t_1})(1 - e^{-\gamma t_2}) \langle \mathbf{u} \rangle^2, \quad (4.32b)$$

のように書き換えることができる。なお、速度の平均も速度の自乗平均も時間に依存しないはずなので変数の表示を削除した。電圧に関する相関関数 (4.30) に記述された総和記号には、(4.32a) に相当する項が N 個、(4.32b) に相当する項が $N^2 - N$ 個だけ混在しているはずなので、

$$\phi(t_2 - t_1) = \frac{N^2 R^2 e^2}{l^2} \left[(1 - e^{-\gamma t_1})(1 - e^{-\gamma t_2}) \langle \mathbf{u} \rangle^2 + \frac{e^{-\gamma(t_2-t_1)}}{N} \langle |\mathbf{u}|^2 \rangle \right],$$

となる。しかも、 $t_1, t_2 \gg 1/\gamma$ となるように時刻を設定すれば、

$$\phi(t_2 - t_1) = \frac{N^2 R^2 e^2}{l^2} \left[\langle \mathbf{u} \rangle^2 + \frac{e^{-\gamma(t_2-t_1)}}{N} \langle |\mathbf{u}|^2 \rangle \right], \quad (4.33)$$

と書くことができる。これが電圧に関する相関関数である。なお、 N は導体内部に存在する自由電子の総数である。この相関関数をウィーナー・ヒンチンの定理に代入すると、信号のパワースペクトルが得られる。

4.3.4 雑音のパワースペクトル

雑音を含む電圧の相関関数を前項で導出したので、ウィーナー・ヒンチンの定理を用いて雑音のパワースペクトルを算出しよう。ウィーナー・ヒンチンの定理はフーリエ変換であるので、(4.33) の第1項と第2項のスペクトルの和が計算されることになる。第1項は

定常電流による寄与であり、第2項が雑音である。本章では雑音に興味があるので相関関数のうち、雑音に起因する成分を取り出すと、

$$\phi_n(t_2 - t_1) = \frac{4AnR^2e^2}{l} e^{-(t_2-t_1)/\tau} \langle |\mathbf{u}|^2 \rangle,$$

が得られる。ここで、 $\tau \equiv 1/\gamma$ は緩和時間と呼ばれる量であり、第4.3.2項で電気抵抗のメカニズムを説明する際、自由電子が衝突する平均時間として導入した。また、導体内部における自由電子の総数 N は、導体の断面積 A 、長さ l 、個数密度 n を用いて $N = Anl$ となるので、その置き換えを適用した。この相関関数をウィーナー・ヒンチンの定理(4.27)に代入してみる。計算過程を示すと、

$$\begin{aligned} S(\nu) &= \frac{4}{R} \int_0^\infty \phi_n(t) \cos 2\pi\nu t \, dt \\ &= \frac{4AnRe^2}{l} \langle |\mathbf{u}|^2 \rangle \int_0^\infty e^{-t/\tau} \cos 2\pi\nu t \, dt \\ &= \frac{4\tau}{1 + (2\pi\nu\tau)^2} \frac{AnRe^2}{l} \langle |\mathbf{u}|^2 \rangle, \end{aligned}$$

が得られる。第3行目への数式変形は、部分積分を2回繰り返すことで実行できる。このような周波数特性をもつ雑音はローレンツ雑音と呼ばれる。得られたパワースペクトルは、図4.8のような曲線を描く。このパワースペクトルは、銅の自由電子密度などを用いて計算した。

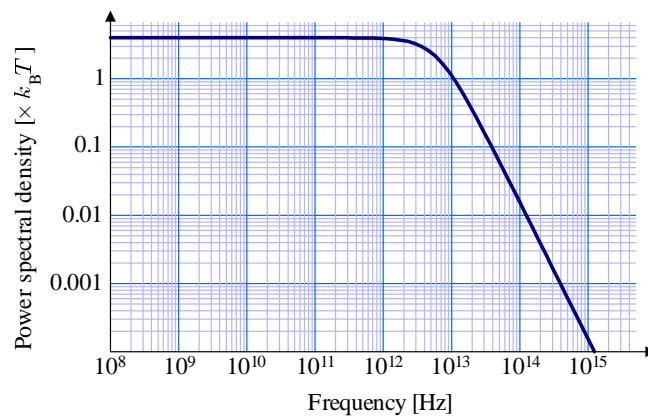


図 4.8: 銅の内部で発生する雑音のパワースペクトル密度

図4.8によると、1テラヘルツ程度の周波数まで雑音のパワースペクトルは一定である。そこで、1テラヘルツより低い周波数のパワースペクトルは近似的に、

$$S(\nu) = \frac{4AnRe^2\tau}{l} \langle |\mathbf{u}|^2 \rangle, \quad (4.34)$$

が成立すると考えてよい。このように周波数特性が一定である雑音は、**白色雑音**と呼ばれる。白色という言葉は、光の周波数からのアナロジーで、あらゆる周波数の光が混ざると白色になることに由来する。

雑音のパワースペクトルを具体的な値として表すため、再び、自由電子の運動を考えてみよう。まず、粘性係数 γ を $1/\tau$ で置き換えたことについて、 τ は自由電子が導体構成原子と衝突する平均周期である。すでに、平均自由行程で定式化したように、運動する粒子はその経路上で衝突をする。運動軌跡が乱数的であれば、衝突を免れる確率は時間経過に対して指数関数的に低下する。例えば、時間 t にわたって自由電子が衝突を免れる確率を $e^{-t/\tau}$ とする。そのとき、異なる時刻における同一の自由電子の速度の相関は、

$$\langle u_k(t_1) u_j(t_2) \rangle = e^{-(t_2-t_1)/\tau} \langle |u|^2 \rangle,$$

となる。これは、衝突しなければ同一速度を保ち、一度でも衝突すると乱数的に速度が変化するためである。なお、衝突に基づく速度の相関は、ランジュバン方程式の解から求めた速度の相関と一致する。

電流と同一方向の速度成分の自乗がエネルギーの等分配の法則から $\langle u^2 \rangle = k_B T/m$ であり、第 4.3.2 項で示した電気伝導率 $\sigma_c = ne^2\tau/m$ を用いると、パワースペクトル $S(\nu)$ は、

$$S(\nu) = \frac{4AnRe^2\tau}{l} \cdot \frac{k_B T}{m} = \frac{4\sigma_c ARk_B T}{l}$$

のように計算することができる。電気伝導率が抵抗率の逆数であることから、 $\sigma_c A/l = 1/R$ となるはずなので、パワースペクトルは、

$$S(\nu) = 4k_B T, \quad (4.35)$$

のように計算される。非常に簡単な数式に落ち着いたが、これが温度 T の環境で電気抵抗が発生する雑音のパワースペクトルである。雑音電力は電圧を印加しなくても常に発生している。とは言っても、電気抵抗が無の状態からエネルギーを生成しているのではない。温度 T の周囲との熱平衡において、自由電子の衝突において発生するエネルギーのゆらぎが電力として観測されるだけである。ある周波数の帯域幅 $\Delta\nu$ に注目し、その周波数帯域における雑音電力は $P = 4k_B T \Delta\nu$ となる。発生した電力が抵抗 R 自身で消費されるならば、 $P = V^2/R$ なる関係から、抵抗 R の両端には、

$$V = \sqrt{4k_B TR \Delta\nu},$$

の電圧が発生することを意味する。この電圧は雑音による起電力であり、ジョンソンが 1928 年に発見した電圧と一致する。これまでの導出では、熱運動する自由電子が衝突することによって熱雑音が発生することを仮定したにも関わらず、熱雑音の大きさが電気抵抗と温度のような巨視的なパラメータで定まることが導かれた。この結果は、熱雑音は電気

抵抗で発生することを示唆している。この電気抵抗を他の電気回路と接続すると、発生した電力は部分的に抵抗 R で消費されず、接続先の電気回路で消費されることになる。つまり、抵抗は図 4.9 に示すような雑音源であると考えられる。



図 4.9: 雑音源としての電気抵抗の等価回路

雑音源である電気抵抗を電気回路に接続した場合を考えてみよう。図 4.10 に示すように、電気抵抗 R が電気回路に接続されている。図の描き方が違うが、この思考実験の設定は第 4.1.1 項で取り扱ったナイキストによる証明と同じ設定である。図 4.10 において、接続した電気抵抗は左側に位置する淡色の長方形である。既に導いたように、自由電子の熱運動によって電気抵抗の内部で起電力が発生する。その起電力を V とする。そのとき、電気抵抗は内部抵抗が R である電源 V と考えればよい。一方、電気抵抗を接続した電気回路はインピーダンスが Z であるとする。起電力によって、電気回路に電流が流れ込み、一般的に、電気抵抗で電流が反射される。電気抵抗ですべての電力が消費されるには、電気抵抗での反射が発生してはならない。反射が発生しないためには、電気抵抗側から見たイン

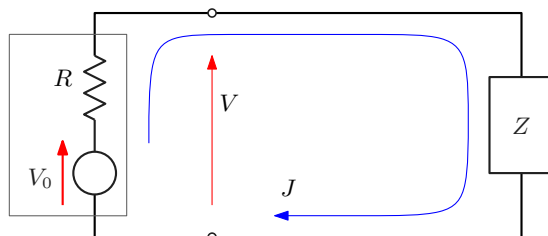


図 4.10: 雑音源を接続した電気回路

ピーダンス Z が整合条件 $Z = R$ を満足しなければならないことは電気回路理論でわかっている。単体の電気抵抗 R の両端に生じる起電力が V_0 であれば、電気抵抗 R には電流:

$$J = \frac{V_0}{R + Z} = \frac{V_0}{2R},$$

が流れる。電気回路に接続された電気抵抗 R の両端で観測される電圧は、

$$V = \frac{R}{R + Z} V_0 = \frac{V_0}{2},$$

となる。ここで、電気抵抗で発生する起電力として $V_0 = \sqrt{4k_B T R \Delta\nu}$ を代入して、回路に接続された電気抵抗 R で消費される電力を計算すると、

$$P = VJ = \frac{V_0^2}{4R} = k_B T \Delta\nu, \quad (4.36)$$

が得られる。つまり、電気抵抗では単位周波数あたりに $k_B T$ の電力が消費されることが導かれた。通信機器の分野では、通信機の感度設計のためにこの数式を用いて回路で発生する熱雑音を計算している。

4.4 熱雑音の包絡線

既に説明したように熱雑音は、導体内部で自由電子が導体の構成原子と衝突を繰り返すことによって発生する。電圧として観測される熱雑音は、その発生原理ゆえに平均値がゼロの正規分布を形成する。基本的な数学モデルでは、いかに短い時間の尺度で観測しても、雑音は各瞬間で乱数的に振る舞う。実際の電気回路では、帯域制限されるため、雑音は包絡線内を変動する正弦波のような振る舞いを見せる。その包絡線はレイリー分布を形成する。本節では、熱雑音のフーリエ変換を説明した後、帯域制限された雑音を定式化する。

4.4.1 熱雑音のフーリエ変換

熱雑音が導体内部で自由電子が導体の構成原子と衝突を繰り返すことによって発生することをこれまでに説明した。その衝突の間隔が 10^{-14} 秒程度の非常に短い時間であるため、熱雑音の自己相関関数 $\phi(t)$ は、ほぼデルタ関数とみなすことができる。つまり、熱雑音 $V(t)$ は完全な乱数として与えることができる。既に示したように、熱雑音は、

$$V(t) = \frac{Re}{l} \sum_{k=1}^N u_k(t),$$

のように導体内部に含まれる自由電子の速度の総和に比例係数を乗じた値であると考えることができる。自由電子の速度は、気体分子と同様、カルテシアン座標の各成分が正規分布を形成すると考えてよい。つまり、正規分布にしたがう無数の速度 $u_k(t)$ の和であるので、中心極限定理によると、熱雑音 $V(t)$ は平均値がゼロの正規分布を形成する。

熱雑音のフーリエ変換 $\hat{V}(\omega)$ について考えよう。ここで、熱雑音は物理量であるため実数であるとする。このとき、フーリエ変換 $\hat{V}(\omega)$ は、

$$\hat{V}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} V(t) e^{-i\omega t} dt = \int_{-\infty}^{\infty} [V(t) \cos \omega t - i V(t) \sin \omega t] dt,$$

のように書くことができる。この積分は、 $V(t)$ の相関時間を dt とすれば、

$$\hat{V}(\omega) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} V(n\Delta t) (\cos n\omega\Delta t - i \sin n\omega\Delta t) \Delta t$$

$$\begin{aligned}
&= \lim_{n \rightarrow \infty} \sqrt{\frac{4k_B T R}{\Delta t}} \sum_{n=-N}^N m_n (\cos n\omega\Delta t - i \sin n\omega\Delta t) \Delta t \\
&= \lim_{n \rightarrow \infty} \sqrt{4k_B T R \Delta t} \sum_{n=-N}^N m_n (\cos n\omega\Delta t - i \sin n\omega\Delta t),
\end{aligned}$$

と書くこともできる。ただし、 m_n は平均値がゼロで分散が1の正規乱数である。この数式によると、フーリエ変換 $\hat{V}(\omega)$ の実部と虚部はともに分散が $4k_B T N \Delta t$ の正規乱数となる。その理由は次のように考えるとよい。振幅が1の正弦関数と余弦関数は、平均値がゼロで自乗平均が $1/2$ である。取り出す順序を乱数的に並べ替えると振幅が1の正弦関数と余弦関数は、平均値がゼロで分散が $1/2$ の乱数となる。したがって、総和記号に含まれる $m_n \cos n\omega\Delta t$ と $m_n \sin n\omega\Delta t$ は、平均値がゼロで分散が $1/2$ の乱数である。正規乱数と正弦関数との積: $m_n \cos n\omega\Delta t$ と $m_n \sin n\omega\Delta t$ は正規乱数とならないが、それらを無限に加算したフーリエ変換は中心極限定理によって正規乱数となる。しかも、総和記号によって $2N + 1$ 項だけ加算されるので、総和の結果は分散が $N + 1/2 \simeq N$ の正規分布となる。その結果に、振幅 $\sqrt{4k_B T R \Delta t}$ を考慮すると、フーリエ変換の実部と虚部がともに平均値がゼロで分散が $4k_B T R N \Delta t$ の正規分布になることがわかるのである。

4.4.2 帯域制限された雑音

白色雑音の数学モデルは、どんな短時間の違いであっても異なる時刻において、関数値が無相関である。そのような信号は無限の帯域を占有する広帯域信号である。その広帯域信号を帯域制限すると、緩やかであるが乱数的に変化する包絡線の中を変動する信号に変換される。

任意の時刻に対する関数値がガウス分布にしたがう白色雑音 $n(t)$ を考えよう。その雑音を角周波数 ω_0 を中心に帯域制限したとき、その雑音出力は $\hat{n}(t) = x(t) \cos \omega_0 t + y(t) \sin \omega_0 t$ のように表現される。ここで、 $x(t)$ と $y(t)$ は、角周波数 ω_0 に比べゆっくりであるが、ガウス分布にしたがう。また、 $x(t)$ と $y(t)$ の分散は互いに等しい。本項はその事実を証明する。

証明を記述する前に、帯域制限された雑音のシミュレーションを示しておこう。図 4.11 に (a) 白色ノイズと、(b) 帯域制限された雑音を描いた。帯域制限は、100 MHz を中心に 60 MHz の占有帯域幅で帯域制限されている。帯域制限された雑音は、包絡線の内部に、ほぼ 100 Hz の変動を伴っているその包絡線が $x(t)$ と $y(t)$ によって形成されているのだ。帯域制限された雑音の数式表現を導出するにあたり、白色雑音 $n(t)$ のスペクトルが $A(\omega)$ で与えられると仮定しよう。そのスペクトルは、フーリエ変換:

$$A(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} n(t) e^{-i\omega t} dt,$$

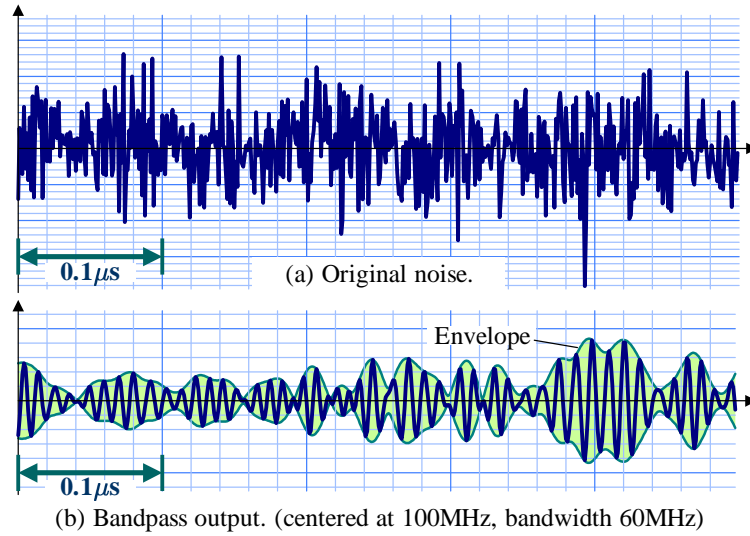


図 4.11: 帯域制限された雑音とその包絡線

で計算できる。前項で示したように、スペクトル $A(\omega)$ はガウス分布にしたがう。逆に、白色雑音 $n(t)$ は、逆フーリエ変換:

$$n(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} A(\omega) e^{i\omega t} dt,$$

のように表現できる。この雑音を角周波数 ω_0 を中心とするある有限の帯域に帯域制限したとする。帯域制限によって、スペクトルは $\hat{A}(\omega)$ のように変化したとする。ここで、 $\hat{A}(\omega)$ は角周波数 ω_0 から大きく逸脱した周波数において、ゼロもしくは非常に小さい値に抑圧されているものとする。その帯域制限された雑音を $\hat{n}(t)$ とすると、

$$\begin{aligned} \hat{n}(t) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \hat{A}(\omega_0 + \Omega) e^{i(\omega_0 + \Omega)t} d\Omega \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} [\hat{A}(\omega_0 + \Omega) e^{i(\omega_0 + \Omega)t} + \hat{A}(\omega_0 - \Omega) e^{i(\omega_0 - \Omega)t}] d\Omega, \end{aligned} \quad (4.37)$$

のように表現できる。このように、角周波数 $\omega_0 + \Omega$ と $\omega_0 - \Omega$ の成分を同時に積分することが重要である。その理由は、包絡線が帯域内の比較的近い周波数成分どうしの重ね合わせによって発生する唸りの振幅だからである。そのように、 ω_0 について対象となる二つの成分を重ね合わせることで、角周波数 ω_0 の変動成分に関する包絡線を抽出することができるのだ。逆フーリエ変換 (4.37) をさらに数式変形すると、

$$\begin{aligned} \hat{n}(t) &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} \left[\frac{\hat{A}(\omega_0 + \Omega) + \hat{A}(\omega_0 - \Omega)}{2} (e^{i(\omega_0 + \Omega)t} + e^{i(\omega_0 - \Omega)t}) \right. \\ &\quad \left. - \frac{\hat{A}(\omega_0 + \Omega) - \hat{A}(\omega_0 - \Omega)}{2} (e^{i(\omega_0 + \Omega)t} - e^{i(\omega_0 - \Omega)t}) \right] d\Omega \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} [(\hat{A}(\omega_0 + \Omega) + \hat{A}(\omega_0 - \Omega)) \cos \Omega t \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -i \left(\hat{A}(\omega_0 + \Omega) - \hat{A}(\omega_0 - \Omega) \right) \sin \Omega t \Big] e^{i\omega_0 t} d\Omega \\
& = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty \left[\left(\hat{A}(\omega_0 + \Omega) + \hat{A}(\omega_0 - \Omega) \right) \cos \Omega t \cos \omega_0 t \right. \\
& \quad \left. - i \left(\hat{A}(\omega_0 + \Omega) - \hat{A}(\omega_0 - \Omega) \right) \sin \Omega t \sin \omega_0 t \right] d\Omega, \tag{4.38}
\end{aligned}$$

のように計算できる。この計算結果は、帯域制限された雑音 $\hat{n}(t)$ が、

$$\hat{n}(t) = x(t) \cos \omega_0 t + y(t) \sin \omega_0 t, \tag{4.39}$$

なる形で表現されることを示唆している。しかし、現時点で $x(t)$ と $y(t)$ がどのような関数なのかはわかっていない。それらの関数の性質を確認するため、数式 (4.38) と (4.39) を比較すると、 $x(t)$ は、

$$\begin{aligned}
x(t) & = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty \left(\hat{A}(\omega_0 + \Omega) + \hat{A}(\omega_0 - \Omega) \right) \cos \Omega t d\Omega \\
& = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty \left(\hat{A}(\omega_0 + \Omega) + \hat{A}(\omega_0 - \Omega) \right) \frac{e^{i\Omega t} + e^{-i\Omega t}}{2} d\Omega \\
& = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^\infty \left(\hat{A}(\omega_0 + \Omega) + \hat{A}(\omega_0 - \Omega) \right) e^{i\Omega t} d\Omega, \tag{4.40}
\end{aligned}$$

のように逆フーリエ変換で表される。一方、 $y(t)$ も同様に、

$$\begin{aligned}
y(t) & = \frac{i}{2\pi} \int_0^\infty \left(\hat{A}(\omega_0 + \Omega) - \hat{A}(\omega_0 - \Omega) \right) \sin \Omega t d\Omega \\
& = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty \left(\hat{A}(\omega_0 + \Omega) - \hat{A}(\omega_0 - \Omega) \right) \frac{e^{i\Omega t} - e^{-i\Omega t}}{2} d\Omega \\
& = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^\infty \left(\hat{A}(\omega_0 + \Omega) - \hat{A}(\omega_0 - \Omega) \right) e^{i\Omega t} d\Omega, \tag{4.41}
\end{aligned}$$

なる逆フーリエ変換で表される。帯域制限された雑音の包絡線が実数関数である必要はないが、 $\hat{A}(\omega_0 + \Omega)$ と $\hat{A}(\omega_0 - \Omega)$ が複素共役の関係であれば、 $x(t)$ と $y(t)$ は実数関数となる。さらに、帯域制限されているという前提条件から、 ω_0 から大きく逸脱する周波数では $\hat{A}(\omega)$ が積分に寄与できない程度まで抑圧されているはずだ。そのことから、逆フーリエ変換は特定の値に確実に収束する。逆フーリエ変換において、被積分関数は Ω の変化に対して乱数的であるので、 $x(t)$ と $y(t)$ は中心極限定理によってガウス分布にしたがうはずだ。しかも、それらは互いに独立であり、同一の分散をもつ。正弦関数と余弦関数の合成によって、数式 (4.39) は、

$$\hat{n}(t) = \sqrt{[x(t)]^2 + [y(t)]^2} \sin(\omega_0 t + \phi(t)), \tag{4.42}$$

のように変形できる。なお、 $\tan \phi(t) = y(t)/x(t)$ である。したがって、雑音の瞬時的な振幅は、同一の分散をもつ二つの正規乱数の自乗の平方根であるので、レイリー分布にしたがう。この数式に示すように、位相に t の関数が加算されているため、包絡線の内側での変

動は厳密に ω_0 の角周波数で振動するのではない。しかし、 $\phi(t)$ が ω_0 に比べてゆっくりと変化するので、帯域制限された雑音は角周波数 ω_0 に近い変化率で変動する。信号解析において包絡線を取り扱うには、次項で説明するヒルベルト変換を導入すると便利である。さらに、(4.42) から、 $\hat{n}(t)$ はガウス雑音である。なぜなら、位相オフセット $\phi(t)$ は $\omega_0 t$ と無関係な一様乱数であるので、レイリー分布と正規分布の関係から、 $\hat{n}(t)$ がガウス雑音と断言できるのだ。

雑音振幅の確率密度関数の例として、図 4.11 で示したシミュレーションにおける雑音振幅の分布を描くと、図 4.12 のようになる。想定する白色雑音 (original noise) はガウス雑音であるので、その振幅はガウス分布の右半分を描いている。帯域制限された雑音 (bandpass

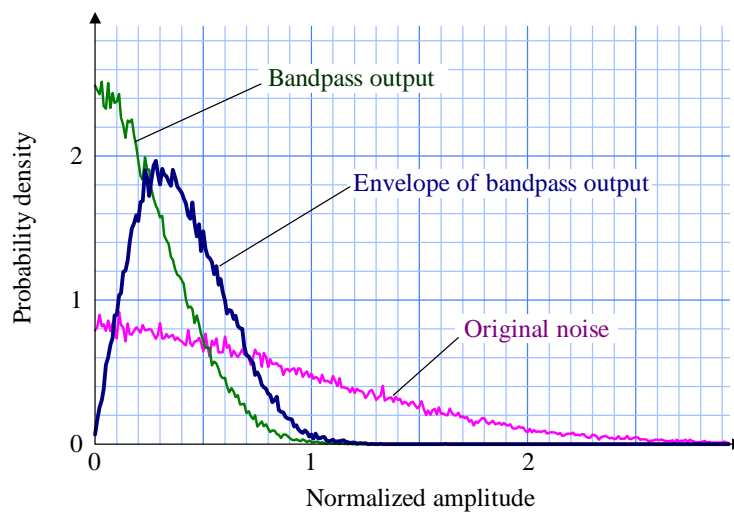


図 4.12: 雑音振幅 (図 4.11) の確率密度関数

output) も、瞬時値 \hat{n} はガウス雑音であるので白色雑音と同様の分布を描く。ただし、帯域制限によって雑音電力が抑圧されるため、小さい振幅に分布が集中している。包絡線 (envelope) の分布はレイリー分布の確率密度関数を描いている。

逆フーリエ変換で表現される $x(t)$ と $y(t)$ は包絡線を与える。包絡線は、互いに周波数が近い複数の波を重ね合わせたときに生じるうなりに相当する振幅変化を表す。つまり、 $x(t)$ と $y(t)$ は角周波数 ω に比べるとゆっくりと変化する。しかし、雑音からつくられている振幅変化なので、長い時間で観測すると、それらは乱数的に変化する。

4.4.3 ヒルベルト変換

信号の包絡線を評価するためには、与えられた実数信号に対応する虚数信号を生成する数学変換があると便利である。例えば、 $x(t)$ が観測値として与えられ、数学変換によって $y(t)$ が生成されたとする。これらを実部と虚部として組み合わせた複素数 $z(t) = x(t) + iy(t)$

を複素信号として定義するのである。その結果、包絡線は $|z(t)| = \sqrt{[x(t)]^2 + [y(t)]^2}$ と考えればよい。

上記のように考えると、正弦波 $x(t) = A \cos(\omega t + \phi)$ が観測されたとき、望ましい数学変換によって $y(t) = A \sin(\omega t + \phi)$ が得られれば、複素信号は $z(t) = A e^{i(\omega t + \phi)}$ となる。その複素信号の振幅 A が信号の包絡線である。そのような望ましい性質をもつ数学変換は、

$$y(t) = \frac{1}{\pi} \text{Pr} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x(\tau)}{t - \tau} d\tau, \quad (4.43)$$

によって定義される。この数学変換は**ヒルベルト変換**と呼ばれる。ここで、Pr はコーシーの主値を与える。コーシーの主値とは、積分路に極を含む積分について、極の近傍を取り除いた積分を実行し、取り除いた部分の大きさをゼロに近づけた極限を積分結果として採用した値である。例えば、 $1/x$ を $(-\infty, \infty)$ を積分する場合、

$$\begin{aligned} \text{Pr} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx}{x} &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left(\int_{-\infty}^{-\epsilon} + \int_{\epsilon}^{\infty} \right) \frac{dx}{x} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left(\left[\log x \right]_{-\infty}^{-\epsilon} + \left[\log x \right]_{\epsilon}^{\infty} \right) \\ &= \lim_{R \rightarrow \infty} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left(\left[\log x \right]_{-R}^{-\epsilon} + \left[\log x \right]_{\epsilon}^R \right) = \lim_{R \rightarrow \infty} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left(\log \frac{-\epsilon}{-R} - \log \frac{R}{\epsilon} \right) \\ &= \lim_{R \rightarrow \infty} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \log \left(\frac{-\epsilon}{-R} \cdot \frac{R}{\epsilon} \right) = \lim_{R \rightarrow \infty} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \log 1 = 0, \end{aligned}$$

とするのがコーシーの主値である。被積分関数の極 $x = 0$ を単に積分区間から取り除くのであれば、 $(-\alpha, \beta)$ のように極について非対称な区間を取り除いてもよさそうである。しかし、非対称な区間を取り除くようにすると、積分値が特定できないのだ。コーシーの主値は、取り除く区間を極に対して対称に設定することに意義がある。

コーシーの主値に注意しながら積分を実行し、関数 $e^{i\omega t}$ のヒルベルト変換を計算しよう。この積分の実行には、 ω の値によって積分路を選択すればよい。図 4.13 に示す二つの積分路のどちらをとっても、積分路の内側に極を含まないため、その積分は留数定理によってゼロになる。さらに、無限遠の積分路 C_R に沿った積分は、 $\omega > 0$ のとき図 4.13 (a) の積分路でゼロになる。一方、 $\omega < 0$ のとき図 4.13 (b) の積分路でゼロになる。ところで、コー

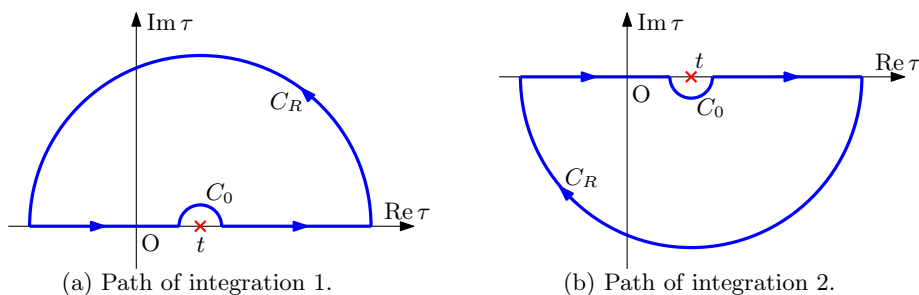


図 4.13: ヒルベルト変換のための積分路

シーの主値による区間 $(-\infty, \infty)$ の積分は、図 4.13 において C_0 と C_R を除いた積分である。複素関数におけるジョルダンの補助定理によれば、図 4.13 (a) では C_0 に沿った積分が $-ie^{i\omega t}$ となり、図 4.13 (b) では $ie^{i\omega t}$ となる。この考察を総合すると、積分結果は、

$$\frac{1}{\pi} \text{Pr} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{i\omega\tau}}{t-\tau} d\tau = \begin{cases} -ie^{i\omega t} & \text{if } \omega < 0, \\ 0 & \text{if } \omega = 0, \\ ie^{i\omega t} & \text{if } \omega > 0, \end{cases} \quad (4.44)$$

のように、 ω がとる符号の条件によって分類することができる。この結果を用いて $x(t) = \cos \omega t$ をヒルベルト変換すると、

$$\begin{aligned} y(t) &= \frac{1}{\pi} \text{Pr} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\cos \omega\tau}{t-\tau} d\tau = \frac{1}{2\pi} \text{Pr} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{i\omega\tau} + e^{-i\omega\tau}}{t-\tau} d\tau \\ &= \frac{1}{2} (-ie^{i\omega t} + ie^{-i\omega t}) = \frac{1}{2i} (e^{i\omega t} - e^{-i\omega t}) = \sin \omega t, \end{aligned}$$

が得られる。与えられた信号 $x(t)$ を実部に、ヒルベルト変換の結果 $y(t)$ を虚部として組み合わせると、複素信号 $e^{i\omega t}$ が得られることが確認できた。

上の説明は、包絡線が一定の場合にヒルベルト変換が都合のよい虚部を生成できることを示した。さらに、変動する包絡線 $A(t)$ についてもヒルベルト変換が都合のよい虚部を生成することを証明しよう。与えられた実数信号が $A(t) \cos \omega t$ であるとする。ここで、包絡線 $A(t)$ は、

$$A(t) = \sum A_n \cos(\Omega_n t + \phi_n),$$

であると仮定しよう。ここで、 A_n は定数である。この総和がフーリエ変換であると思えば、この定義式は一般的な包絡線である。ただし、 $A(t)$ が $\cos \omega t$ の包絡線を与えるのであれば、 $\Omega_n < \omega$ でなければならない。三角関数の加法定理に注意して $x(t)$ を計算すると、

$$\begin{aligned} x(t) &= A(t) \cos \omega t = \sum A_n \cos(\Omega_n t + \phi_n) \cos \omega t \\ &= \sum \frac{A_n}{2} \left\{ \cos [(\omega + \Omega_n)t + \phi_n] + \cos [(\omega - \Omega_n)t - \phi_n] \right\}, \end{aligned}$$

が得られる。ヒルベルト変換が線形演算であるので、ヒルベルト変換によって得られる $y(t)$ は、上の第2行目の数式に対し、余弦関数 (\cos) を正弦関数 (\sin) に置き換えるだけでよく、

$$y(t) = \sum \frac{A_n}{2} \left\{ \sin [(\omega + \Omega_n)t + \phi_n] + \sin [(\omega - \Omega_n)t - \phi_n] \right\}$$

となる。実は、ここで $\omega > \Omega_n$ の関係が重要である。実数関数では負の周波数が定義できないので、差の周波数は $\Omega_n - \omega$ としてはならない。この条件に注意しないと、間違った結果が導き出されるのだ。続いて、三角関数の加法定理を用いて $y(t)$ を計算すると、

$$\begin{aligned} y(t) &= \sum \frac{A_n}{2} \left[\cos(\Omega_n t + \phi_n) \sin \omega t + \sin(\Omega_n t + \phi_n) \cos \omega t \right. \\ &\quad \left. + \cos(\Omega_n t + \phi_n) \sin \omega t - \sin(\Omega_n t + \phi_n) \cos \omega t \right] \\ &= \sum A_n \cos(\Omega_n t + \phi_n) \sin \omega t = A(t) \sin \omega t, \end{aligned}$$

が得られる。したがって、複素関数としての包絡線が,

$$|z(t)| = |A(t) (\cos \omega t + i \sin \omega t)| = A(t) |e^{i\omega t}| = A(t),$$

となり, ヒルベルト変換によって希望どおりの包絡線が得られることが示された。実は, 前項のシミュレーション (図 4.11) において, 帯域制限された雑音の包絡線は, ヒルベルト変換を用いて特定していたのだ。

第5章 ボルツマン分布

前章で気体分子の概念によって熱現象を説明した。特に、前章の後半では熱運動する気体分子の速度分布を特定した。本章から本格的に、物質を構成する分子の統計に基づいて熱運動を解析する。いわゆる、統計力学の分野に入るのだ。統計力学は容器の中の気体分子のように無数の物体 (10^{23} 個のオーダー) をまとめて取り扱うための物理学である。一つひとつの物体は運動方程式にしたがうのかもしれないが、我々が観測するのは全体的な性質である。その中で、気体分子のような基本要素のエネルギーは確率分布を形成している。本章では、基本要素が形成する確率分布を考察する。

5.1 独立な粒子の統計

前章で導出した気体分子の速度分布は、気体分子の速度に対応する気体分子の確率密度関数を与える。速度が運動エネルギーに直結する量であることから、気体分子以外でも、エネルギーに対する分布則を得ることが有効だと考えるとよい。本節では、相互作用がほとんどない独立な粒子のエネルギーを定式化した後、エネルギーに対応する確率密度関数を導出する。

5.1.1 位相空間

古典力学 (特に、解析力学) において、エネルギーは対象となる物体の位置と運動量によって記述できる。例えば、1次元の調和振動子を考えた場合、振動子の質量 m 、位置 x 、運動量 p が与えられたとき、そのエネルギーは、

$$E = \frac{p^2}{2} + \frac{m\omega^2 x^2}{2}, \quad (5.1)$$

で与えられる。右辺の第1項が運動エネルギー、第2項がポテンシャルエネルギーに相当する。ここで、 ω は振動子の角周波数を表す定数である。エネルギーは x と p の関数で記述される。解析力学によると、調和振動子以外の物理現象も、エネルギーは位置と運動量の関数で表現できる。

エネルギーの統計を考察するにあたり、位置と運動量を座標軸にとった空間を考えよう。エネルギーが (5.1) で書かれる 1 次元の調和振動子の場合、位置-運動量の空間において、等エネルギーは図 5.1 に示すような楕円を描く。位置における楕円の半径は $\sqrt{2mE}$ であり、運動量における楕円の半径は $\sqrt{2E/m\omega^2}$ である。運動をする調和振動子は、その楕円上

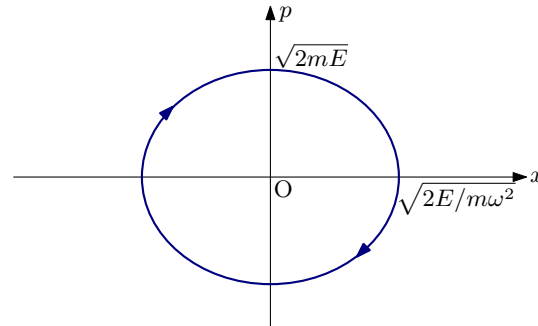


図 5.1: 位相空間における調和振動子の運動

を周回する。運動量 p が正であれば、 x が上昇するので、図に示すように周回方向は時計回りである。一般化して、位置と運動量はともに 3 次元であるので、位置-運動量空間は、 $[x, y, z, p_x, p_y, p_z]$ のような 6 次元空間となる。その場合、調和振動子の等エネルギー分布は 6 次元空間の超球の表面となる。なお、位置-運動量空間は、解析力学の慣習にしたがい位相空間と呼ぶことにする。

5.1.2 ボルツマン分布

位相空間の概念を用いてエネルギー統計を考え、エネルギーに対応する物質の分布を計算しよう。計算にあたり、位相空間を細かい格子で分割し、観測点はそれらの離散的な点に対応する位置と運動量しかとれないものとする。その格子の間隔については、量子力学では $\Delta x \Delta p \geq \hbar/2$ を参考に決めればよいのであるが、ここでは格子の間隔を特に決めないことにする。後に数式で表現するように格子間隔とは無関係に同一の結果が得られるからである。

位相空間にとった格子に $0, 1, 2, \dots$ のように番号をつけ、それらの格子に対応する物体の個数を n_0, n_1, n_2, \dots とし、さらにそのエネルギーを $\epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2, \dots$ とする。ただし、対象とする系に存在する物体の総数は N 個であるものとする。このとき、対象とする系における物体の個数と全エネルギーについて、

$$N = \sum_j n_j, \quad E = \sum_j N_j \epsilon_j,$$

が成立する。総数 N の物体を、格子 $0, 1, 2, \dots$ に振り分ける組み合わせは、

$$W(n_0, n_1, n_2, \dots) = \frac{N!}{n_0! n_1! n_2! \dots}, \quad (5.2)$$

だけ存在する。組み合わせ数がこの数式で表されることは、このように考えればよい。総数 N の物体を n_0 個を選び出す組み合わせの数は、

$$\frac{N!}{n_0!(N-n_0)!},$$

となる。続いて、 $N-n_0$ 個の中から n_1 を選び出す組み合わせの数は、

$$\frac{(N-n_0)!}{n_1!(N-n_0-n_1)!},$$

となり、 $N-n_0-n_1$ 個の中から n_2 を選び出す組み合わせの数は、

$$\frac{(N-n_0-n_1)!}{n_2!(N-n_0-n_1-n_2)!},$$

だけ存在する。これを繰り返して、その組み合わせの積を計算すると (5.2) が得られる。もともと $N \simeq 10^{23}$ の条件を対象にするのであるから、組み合わせ数 (5.2) は、天文学的数字¹でさえ超越するような巨大な数である。

熱平衡の状態では、各エネルギー状態 ϵ_k に対応する物体の数 n_j が変化しないと考えるのは、かなり厳しい条件だろう。むしろ、 n_j が変化しても全エネルギー E が変化しないような組み合わせが多いと考えるのが適切である。なぜなら、エネルギーをもつ限り、物体は常に運動し、相互作用によってエネルギーを交換するからである。つまり、エネルギー一定のもとで物体の数 n_j がとり得る組み合わせが最大になる状態が熱平衡であると考えてるのである。熱平衡の状態では、組み合わせ数 W が極値をとるので、格子点に対応する物体の個数 n_j をわずかに変動させても W は変動しない。また、 W が最大値をとるなら、 $\log W$ も最大値をとるはずである。大きな数 N に対するスターリングの公式 $\log N! \simeq N(\log N - 1)$ を用いると、

$$\log W = N \log N - \sum_j n_j \log n_j, \quad (5.3)$$

が得られる。この量の変分をとると、

$$\delta \log W = - \sum_j (\log n_j + 1) \delta n_j = 0, \quad (5.4a)$$

が得られる。さらに、物体の総数 N と全エネルギー E が定数であることを規定すると、

$$\delta N = \sum_j \delta n_j = 0, \quad \delta E = \sum_j \epsilon_j \delta n_j = 0, \quad (5.4b)$$

が制約条件となる。ここで、(5.4b) を制約条件として変分方程式 (5.4a) を解き、解 n_j を特定する。このような制約条件付きの方程式を解くには、ラグランジュの未定乗数法を用い

¹筆者は、天文学的数字を 10^8 から 10^{40} だと考えている。まず、 10^8 は地球と太陽の距離をキロメートル単位で表した数、 10^{40} は原子核の半径と宇宙の半径の比率である。

るのがよい。未定乗数法は、大雑把に言うと、ゼロを何倍して加算してもゼロであるという考えに基づく手法である。つまり、

$$\sum_j (\log n_j + \alpha + \beta \epsilon_j) \delta n_j = 0,$$

を解くのである。係数 α と β はラグランジュの未定乗数である。これらの未知数は境界条件を設定することによって決定できる。この変分方程式が、各格子点 j について独立に成立することを仮定すれば、

$$\log n_k + \alpha + \beta \epsilon_k = 0, \quad (5.5)$$

が満たすべき方程式となるので、格子点 j に振り分けられた物体の数は、

$$n_j = e^{-\alpha - \beta \epsilon_j},$$

となる。この量の総和が N となることから、

$$e^\alpha = \frac{1}{N} \sum_j e^{-\beta \epsilon_j},$$

が得られる。ここで、 $Z \equiv N e^\alpha$ と定義すると、

$$n_k = \frac{N}{Z} e^{-\beta \epsilon_j}, \quad (5.6a)$$

$$Z = \sum_j e^{-\beta \epsilon_j}, \quad E = \frac{N}{Z} \sum_j \epsilon_j e^{-\beta \epsilon_j}, \quad (5.6b)$$

のように書くことができる。物質の個数 (5.6a) を個数の総数 N に対する比率で表現すると、物質がエネルギー ϵ_j をとる確率は、

$$f_j = \frac{e^{-\beta \epsilon_j}}{Z},$$

となる。この分布則が**ボルツマン分布則**である。なお、この数式で用いた Z は未知数 α の代わりに導入した記号であるので、この時点で分布即は未知数 Z と β を含んでいる。これらの未知数は、次項での議論の対象とし、物理的な意味を考察することにしよう。

スターリングの公式について 上で用いた $\log N! \simeq N(\log N - 1)$ 程度の近似式なら簡単に導出することができる。左辺の対数、すなわち、 $\log N!$ は、

$$\log N! = \sum_{n=1}^N \log n,$$

となる。これは、図 5.2 に示す短冊切りした領域の面積であるので。かなり粗い近似でよければ、 $\log x$ を $[1, N]$ で積分した結果と考えてもよいだろう。その考え方に基づいて計算すると、

$$\log N! \simeq \int_1^N \log x \, dx = \left[x \log x \right]_1^N - \int_1^N dx = N(\log N - 1),$$

が得られる。つまり、スターリングの公式 $\log N! \simeq N(\log N - 1)$ が導出できた。数学のテキストでは、さらに高精度なスターリングの公式が掲載されている。興味がある読者は特殊関数の分野でガンマ関数を参照するとよいだろう。

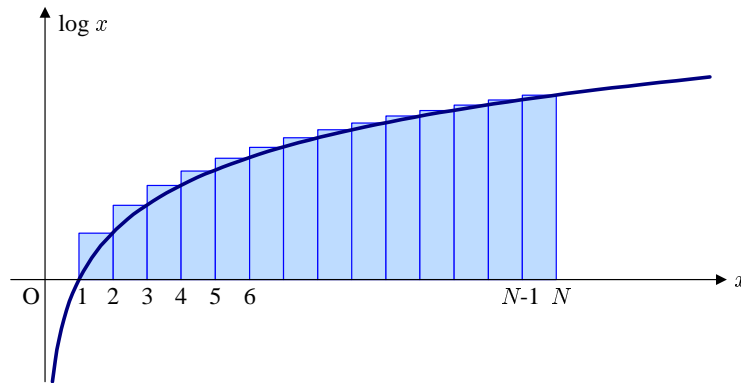


図 5.2: スターリングの公式の導出

5.1.3 未知数の意味

本項では、前に導出した n_k の表現式に現れる未知数 Z と β の物理的な意味を考察する。その考察のため、熱平衡状態にある物質集合 A と B を考えよう。集合 A には物体が N_A 個だけ存在し、エネルギー $\epsilon_0^{(A)}, \epsilon_1^{(A)}, \epsilon_2^{(A)}, \dots$ に対応する物体の個数が $n_0^{(A)}, n_1^{(A)}, n_2^{(A)}, \dots$ とする。同様に、集合 B には物体が N_B 個だけ存在し、エネルギー $\epsilon_0^{(B)}, \epsilon_1^{(B)}, \epsilon_2^{(B)}, \dots$ に対応する物体の個数が $n_0^{(B)}, n_1^{(B)}, n_2^{(B)}, \dots$ とする。さらに、これら 2 つの集合の間で自由にエネルギー交換ができるものとする。

この条件設定として図 5.3 を考えるとよい。初期状態は図 5.3 (a) のように、理想気体で満たした 2 つの容器が遮断されていて、左の容器に気体 A の分子が N_A 個、右の容器に気体 B の分子が N_B 個だけ入っている。この時点で 2 つの容器の温度は異なっていると考えるてもよい。これらの容器の接続部に設けられた弁を開くと、互いの容器に入っていた気体が隣の容器に拡散し、そのときに、気体 A と気体 B の間でのエネルギー交換が発生する。十分に時間が経過すると、図 5.3 (b) のような熱平衡状態になる。熱平衡の状態になっても、気体 A と気体 B の分子の数 N_A と N_B は個別に保存され、エネルギーは個別に保存されず、気体 A と気体 B の総エネルギーの意味で保存される。

議論を (理想気体以外でも適用できる) 一般的な話に戻そう。対象とする 2 つの集合におけるエネルギー状態の振り分けの組み合わせは、集合 A と集合 B における組み合わせ数の積で与えられるので、

$$W = \frac{N_A!}{n_0^{(A)}! n_1^{(A)}! n_2^{(A)}! \dots} \cdot \frac{N_B!}{n_0^{(B)}! n_1^{(B)}! n_2^{(B)}! \dots},$$

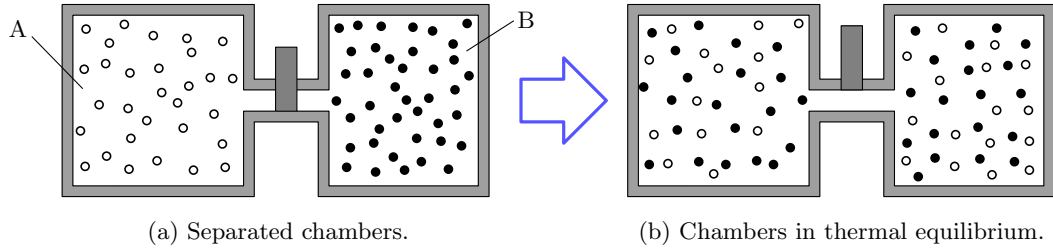


図 5.3: 熱平衡状態に変化する2つの系

となる。熱平衡状態での $\log W$ の変分は,

$$\delta W = \sum_k (\log n_k^{(A)} + 1) \delta n_k^{(A)} + \sum_j (\log n_j^{(B)} + 1) \delta n_j^{(B)} = 0,$$

を満たすはずである。このような2つの集合における問題では,

$$\begin{aligned} \sum_k n_k^{(A)} &= N_A, & \sum_k n_k^{(B)} &= N_B, \\ \sum_k \epsilon_k^{(A)} n_k^{(A)} + \sum_j \epsilon_j^{(B)} n_j^{(B)} &= E, \end{aligned}$$

が不変であることを制約条件とする。これらの制約条件は、集合 A と集合 B に属する物体の個数が独立に不変であること、集合 A と集合 B のエネルギーの総和が不変であることを条件とした。その場合、ラグランジュの未定乗数を用いて,

$$\sum_k (\log n_k^{(A)} + \alpha_A + \beta \epsilon_k^{(A)}) \delta n_k^{(A)} + \sum_j (\log n_j^{(B)} + \alpha_B + \beta \epsilon_j^{(B)}) \delta n_j^{(B)} = 0,$$

なる方程式に帰着する。用いた未定係数について補足しておこう。まず、物体の個数 N_A と N_B が個別に保存することから、未定乗数 α_A と α_B が個別に現れる。一方、系 A と系 B のエネルギーの総和が不変であることから未定乗数 β が現れるため、未定乗数 β は系 A と B で共通の値となる。この変分方程式の解は,

$$n_j^{(A)} = \frac{N_A}{Z_A} e^{-\beta \epsilon_j^{(A)}}, \quad n_j^{(B)} = \frac{N_B}{Z_B} e^{-\beta \epsilon_j^{(B)}},$$

のように書くことができる。なお、前項と同様に $Z_A \equiv N_A e^{\alpha_A}$, $Z_B \equiv N_B e^{\alpha_B}$ と定義した。集合 A と集合 B で自由にエネルギー交換でき、熱平衡状態になっている場合、集合 A と集合 B の温度が等しい。短絡的かもしれないが、双方の系で共通の値をとる β を温度に関するパラメータであると考えてみよう。未定乗数 β について調べるため、 β を $\beta + d\beta$ に変換させたときの $\log Z$ の増分を調べてみる。対数微分の公式に注意して、 $d(\log Z)$ を計算すると、

$$d(\log Z) = d \left[\log \left(\sum_j e^{-\beta \epsilon_j} \right) \right] = - \frac{\sum_j \epsilon_j e^{-\beta \epsilon_j}}{\sum_j e^{-\beta \epsilon_j}} d\beta = - \frac{E}{N} d\beta,$$

が得られる。この関係式と熱力学の公式と比べ、その共通点から β の意味を考察するのだ。手がかりとしては、右辺が温度に関する量の微分とエネルギーの積になっていることである。例えば、ヘルムホルツの自由エネルギーの定義:

$$F = E - TS,$$

を取り上げてみよう。ここで、 F はヘルムホルツの自由エネルギー、 E は内部エネルギー、 T は絶対温度、 S はエントロピーである。両辺に $1/T$ を乗じて微分すると、

$$d\left(\frac{F}{T}\right) = E d\left(\frac{1}{T}\right) - dS,$$

が得られる。エントロピーの微分に関しては、 $dE = T dS - p dV$ なる公式に注目する。ここで、 p は圧力、 V は体積である。エネルギー E と体積 V が一定であるならば、 $dS = 0$ となる。そのとき、右辺が手がかりとしている条件に合致する。かなり強引な気がするが、二つの数式の比較から、 β が $1/T$ に比例し、 $N \log Z$ が $-F/T$ に比例すると推測してみる。その比例係数を $1/k_B$ とおくと、

$$\beta = \frac{1}{k_B T}, \quad (5.7)$$

$$F = -N k_B T \log Z, \quad (5.8)$$

と書くことができる。比例定数として用いた k_B は、後にボルツマン定数であることがわかるのであるが、現時点で物理的意味がわからないことにしておこう。その結果、エネルギー ϵ_j に対応する物体の個数 n_j は、

$$n_j = \frac{N}{Z} e^{-\epsilon_j/k_B T}, \quad (5.9)$$

によって与えられる。これでボルツマンの分布則の未知数を決定できた。この個数を総数 N に対する比率として表現すると、エネルギー ϵ_j をとる確率となる。その確率は、

$$f_j = \frac{e^{-\epsilon_j/k_B T}}{Z}, \quad (5.10)$$

と書かれる。また、数式 (5.9) によって記述される分布を**ボルツマン分布**と呼ぶ。熱力学の公式との比較によって未知数 β と Z の物理的意味を類推した手法は強引に見えるかもしれないので、次項でさらに考察し、その結果が物理的に無理がないことを示す。

連続な座標と運動量における適用 これまでの定式化では位置と運動量が離散的であることを前提に公式を導出した。しかし、古典理論では位置と運動量が連続関数とみなされるので、連続関数に適用できるようにマクスウェル・ボルツマンの分布則を書き換えるのが便利である。

離散的な座標の場合、マクスウェル・ボルツマンの法則で計算していた n_j は、ある位置と運動量の組み合わせ $[\mathbf{x}, \mathbf{p}]$ に対応する格子点に存在する基本要素の数を与えていた。それに対し、連続座標に対応させるには、位置と運動量の組み合わせ $[\mathbf{x}, \mathbf{p}]$ に対応する基本要素の個数密度 $\nu(\mathbf{x}, \mathbf{p})$ を与えるのが適切だと考えられる。この個数密度は、 (\mathbf{x}, \mathbf{p}) を付加したことから、位置 \mathbf{x} と運動量 \mathbf{p} の関数である。離散的な座標の場合の基本要素の数:

$$n_j = \frac{N e^{-\epsilon_j/k_B T}}{\sum_m e^{-\epsilon_m/k_B T}},$$

に対して、単純に総和記号を積分記号に置き換えてみると、

$$n_m \mapsto \frac{N e^{-\epsilon(\mathbf{x}, \mathbf{p})/k_B T}}{\iint e^{-\epsilon(\mathbf{x}, \mathbf{p})/k_B T} d^3\mathbf{x} d^3\mathbf{p}}, \quad (5.11)$$

のように書き換えられる。書き換えた数式 (5.11) が位相空間における個数密度を与えるのであれば、その数式を位相空間全体で積分すると基本要素の総数 N になるべきである。数式 (5.11) を位相空間全体で積分した結果が N となることは、その数式から明らかであるので、

$$\nu(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = \frac{N}{Z} e^{-\epsilon(\mathbf{x}, \mathbf{p})/k_B T}, \quad (5.12)$$

は適切である。ただし、 Z は正規化因子で、

$$Z = \iint e^{-\epsilon(\mathbf{x}, \mathbf{p})/k_B T} d^3\mathbf{x} d^3\mathbf{p}, \quad (5.13)$$

である。さらに、(5.12) を個数の総数 N に対する比率として表現すれば、それは確率密度関数となる。その確率密度関数は、

$$f(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = \frac{e^{-\epsilon(\mathbf{x}, \mathbf{p})/k_B T}}{Z},$$

と書かれる。この確率密度関数は、エネルギーに対する分布を一般化した数式であるので、この数式を用いてさらに具体的な確率密度関数を得ることが可能である。例えば、第3.6節で導出した気体分子の速度分布(マクスウェル分布)も、ボルツマン分布則の応用例として導出することが可能である。

5.1.4 ボルツマンの原理

マクスウェル・ボルツマンの分布則を導出するには、組み合わせ数 W が最大である条件を用いた。その組み合わせ数は、熱力学におけるエントロピーと密接な関係があることを示しておこう。導出した n_k を $\log W$ の表現式に代入すると、

$$\log W = N \log N - \sum_j n_j (\log N - \beta \epsilon_j - \log Z),$$

が得られる。ここで、 n_j の総和が N であり、 $n_j \epsilon_j$ の総和が E であることに注意すると、

$$\log W = \beta E + N \log Z,$$

が得られる。ここで、ヘルムホルツの自由エネルギー $F = E - TS$ に注目すると、

$$\log W = \beta E - \frac{F}{k_B T} = \frac{E - F}{k_B T} = \frac{S}{k_B},$$

となる。これによって、エントロピーは、

$$S = k_B \log W, \quad (5.14)$$

なる関係で表現できるのだ。これは**ボルツマンの原理**と呼ばれる。ボルツマンの分布則を導出するとき、組み合わせ数 W が最大値をとることを条件とした。実は、その条件はエントロピーを最大にする条件だったのだ。

組み合わせ数 W が特定できない膨大な数であるので、ボルツマンの原理はエントロピーの計算に使うことは現実的でないが、エントロピーの意味を教えてくれる。熱力学の第2法則で増大するとされるエントロピーは乱雑さを表す指標であると解釈される。その解釈はボルツマンの原理から導かれるのだ。エントロピーの数式 (5.14) に含まれる $\log W$ に (5.3) を代入すると、

$$\begin{aligned} S &= k_B \log W = k_B \left(N \log N - \sum_j n_j \log n_j \right) \\ &= k_B N \left(\log N - \sum_j \frac{n_j}{N} \log n_j \right) \\ &= k_B N \left[\log N - \sum_j \frac{n_j}{N} \left(\log \frac{n_j}{N} + \log N \right) \right], \end{aligned}$$

のように計算される。さらに、 n_j をすべての j について総和をとると、 N になるはずなので、

$$S = -k_B N \sum \frac{n_j}{N} \log \frac{n_j}{N},$$

となる。ここで、 n_j/N が、位相空間に設けられた格子点 j に対応する状態の発生確率と考えられるので、それを $P_j \equiv n_j/N$ のように定義すると、エントロピーは、

$$S = -k_B N \sum_j P_j \log P_j, \quad (5.15)$$

となる。これは、情報理論におけるシャノンの情報量 (情報エントロピー) と同一の数式²である。拘束条件 (5.4b) のうちエネルギーに関する条件 $\delta E = 0$ を要求しなければ、すべ

²情報理論によると、各事象の発生確率が P_j である場合、シャノンの情報量は $-\sum P_j \log_2 P_j$ [bit] となる。単位 bit は2進数の1桁を意味する。つまり、シャノンの情報量は、その情報を符号化するときに必要な2進符号の桁数を表す。

での確率が等しくなるときにエントロピーが最大になる。これを示すには、状態の数が M 個存在するとし、

$$P_0 = 1 - P_1 - P_2 - \cdots - P_{M-1},$$

とする。第1番目の状態から第 $M-1$ 番目の発生確率は独立であるとする。このとき、エントロピーは、

$$S = -k_B N \left[\left(1 - \sum_{j=1}^{M-1} P_j \right) \log \left(1 - \sum_{j=1}^{M-1} P_j \right) + \sum_{j=1}^{M-1} P_j \log P_j \right],$$

のように書くことができる。エントロピーが最大になる条件は、エントロピーを確率 P_j で偏微分した導関数がゼロになることと等価である。その偏導関数を計算すると、

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial P_j} \frac{S}{k_B N} &= \log \left(1 - \sum_{j=1}^{M-1} P_j \right) + 1 - \log P_j - 1 \\ &= \log P_0 - \log P_j, \end{aligned}$$

となる。この偏導関数が恒等的にゼロとなるには、 $P_j = P_0$ でなければならない。この等式が任意の j について成立することが条件となるので、エントロピーが最大となる条件は、

$$P_0 = P_1 = P_2 = \cdots = P_{M-1},$$

すなわち、すべての発生確率が等しくなることである。つまり、エントロピーが最大となるのはすべての状態が均等の確率になるように分散しているときである。均等というと乱雑でないように聞こえるかもしれないが、その逆である。

エントロピー増大の例として、初期状態 ($t = 0$) で濃度が局在している溶液を考えよう。溶液の濃度は拡散方程式にしたがって拡散する。その様子をシミュレーションしたのが図 5.4 である。これは1次元の限られた範囲 $-1 \leq x \leq 1$ において溶液の濃度が拡散する様子を表示したグラフと、その時のエントロピーを示している。この濃度の変化は拡散方程式を解くことによって計算されている。エントロピーは、溶液の濃度を確率密度関数とみなして計算した。初期状態 ($t = 0$) で、矩形状に濃度が高い場所が2箇所ある。その形状が時間の経過とともになだらかになり、エントロピーが増大している。十分に時間が経過すれば、濃度が一定になるように拡散が進む。濃度が一定になった状態が最も乱雑な状態である。それは、書籍が棚に整頓された部屋と、書籍が部屋中に一様に散乱している部屋の乱雑さを比較するのと同じである。言うまでもなく、一様に散乱した状態が乱雑であり、怠惰な生活をすると、部屋が乱雑な状態になるのは、物理法則にしたがった現象である。

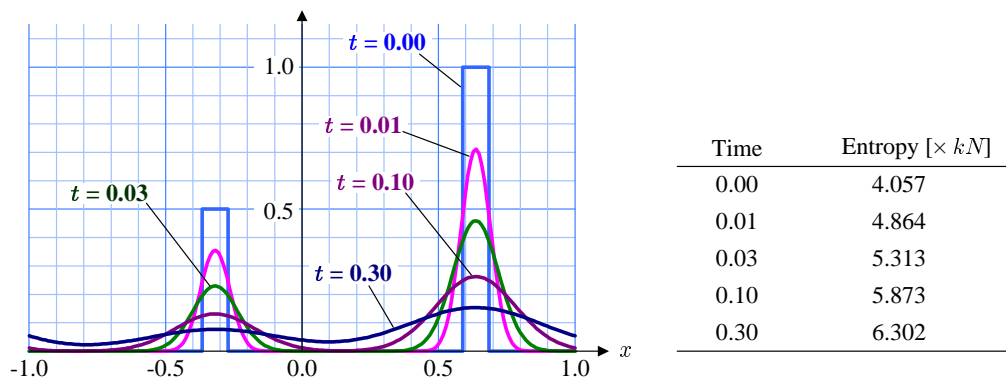


図 5.4: 濃度の拡散とエントロピーの増大

5.1.5 状態密度

本節でボルツマン分布を導出するにあたり、位相空間を無数の格子点に分割した。分割した格子点に番号をつけ、その格子点に対応するエネルギーを考えてボルツマン分布を導出した。その手法に対抗して、エネルギー順位という概念を考えよう。エネルギーが細かい間隔で量子化できると仮定し³、エネルギーの小さい順に E_0, E_1, E_2, \dots のように番号づけられている。この考え方でエネルギーに対する分布を調べてみよう。

各エネルギー順位に対して、エネルギー要素が n_0, n_1, n_2, \dots のように割り当てられているとする。しかも、エネルギー要素の総数は N 個である。そのとき、エネルギー順位のエネルギー要素を割り当てる組み合わせの数は、

$$W_0 = \frac{N!}{n_0! n_1! n_2! \dots},$$

だけ存在する。この組み合わせ数が最大になるように数式をつくと既に導出したボルツマンの法則と同一である。しかし、ここでは位相空間の格子点を一つひとつ参照しているのではなく、エネルギーが一定になる条件で見渡している。例えば、等エネルギー線が位相空間の中で楕円を描く 1 次元の調和振動子の場合、位相空間中の楕円に載っているすべての格子点を考えるのである。そのような、エネルギー順位 E_j に含まれる位相空間の格子点が M_j 個だけ存在するとしよう。このとき、 n_j 個のエネルギー要素が M_j 個の格子点に割り当てられているはずである。そのような割り当ての数は、 $M_j^{n_j}$ 通りだけ存在する。なお、格子点の数がエネルギー要素の数よりも十分多い、すなわち、 $M_j \gg n_j$ であるとした。よって、 N 個のエネルギー要素を分配する組み合わせの数は、

$$W = \frac{N!}{n_0! n_1! n_2! \dots} M_0^{n_0} M_1^{n_1} M_2^{n_2} \dots,$$

³量子力学では、1次元の調和振動子のエネルギーが $E_n = \hbar\omega(n + 1/2)$ (ただし、 $n = 0, 1, 2, \dots$) のように量子化される。そのようなエネルギーを考えればよい。

である。この組み合わせの数が最大になるような分布を求めるのである。ただし、エネルギー要素の個数と、総エネルギーについて、

$$N = \sum_j n_j, \quad E = \sum_j n_j E_j,$$

が分布を求める際の拘束条件となる。第5.1.2項で使った処方箋に従い、組み合わせ数 W の代わりに $\log W$ の変分を計算すると、

$$\delta \log W = - \sum_j (\log n_j - \log M_j) \delta n_j,$$

が得られる。分布を求めるには、 $\log W$ が最大になる条件を探すので $\delta \log W = 0$ とする。一方、拘束条件となる個数とエネルギーについて変分をとると、

$$\sum_j \delta n_j = 0, \quad \sum_j E_j \delta n_j = 0,$$

となる。これらの条件のもとで $\delta \log W$ が最大になる条件を探すには、処方箋どおりにラグランジュの未定乗数 α と β を用いて、

$$\sum_j \left(\log \frac{n_j}{M_j} + \alpha + \beta E_j \right) = 0,$$

を解けばよい。この方程式の解として、 $n_j = (M_j/Z) e^{-\beta E_j}$ が得られる。ただし、 $Z \equiv e^{-\alpha}$ は分配関数と呼ばれるパラメータである。しかも、前に考察したように $\beta = 1/k_B T$ となるはずなので、この解は、

$$n_j = \frac{N}{Z} M_j e^{-E_j/k_B T}, \quad (5.16a)$$

$$Z = \sum_j M_j e^{-E_j/k_B T}, \quad E = \sum_j \frac{M_j}{Z} E_j e^{-E_j/k_B T}, \quad (5.16b)$$

と書くことができる。この解は、前に導出した (5.6a) と類似しているが意味が異なることに注意しておこう。数式 (5.6a) は位相空間内の一つの格子点に割り当てられたエネルギー要素の数であるのに対し、(5.16a) はエネルギー順位 E_j をとるエネルギー要素の数を与える。

得られた n_j は離散的なエネルギー順位 E_j に対するエネルギー要素の数であるが、これを連続的な関数として書き換えることは可能である。連続的に書き換えるには、エネルギー順位 E_j を一般的なエネルギー E に、 M_j をエネルギー E における状態密度 $\Omega(E)$ に、個数 n_j を確率密度関数 $f(E)$ に書き換えるのだ。すると、

$$f(E) = \frac{\Omega(E)}{Z} e^{-E/k_B T}, \quad (5.17a)$$

$$Z = \int_0^\infty \Omega(E) e^{-E/k_B T} dE, \quad (5.17b)$$

のように書き換えられる。状態密度 $\Omega(E)$ とは、エネルギー E から $E+dE$ に含まれる位相空間の体積 (3次元を超える空間なら超体積) を $\Omega(E) dE$ と書くことによって定義される。

5.2 理想気体の速度分布

ボルツマンの分布則における指数関数 $e^{\epsilon_j/k_B T}$ に含まれる定数 k_B がまだ特定されていなかった。本節では、理想気体についてボルツマンの分布則を適用し、定数 k_B の正体を特定する。さらに、ボルツマンの分布則を適用して、第3.6節で導出したマクスウェル分布を導出する。

5.2.1 ボルツマン定数

気体分子の速さの分布を導出するにはマクスウェル・ボルツマンの分布則が有用である。分布則を単原子分子の理想気体に適用してみよう。理想気体は体積 V の容器に入れられ、気体分子1個当たりの質量を m とする。そのとき、自由空間における気体分子のエネルギーは、

$$\epsilon = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m},$$

である。気体分子は自由運動するものとし、ポテンシャルエネルギー（位置の依存性）がないものとした。また、位置や運動量は連続関数であるとし、(5.12) で表現されるボルツマン分布の関数を用いる。つまり、位相空間の座標 $[\mathbf{x}, \mathbf{p}]$ に対応する気体分子の個数密度は、

$$\nu(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = \frac{N}{Z} \exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mk_B T}\right), \quad (5.18)$$

である。この数式の分母である Z は正規化因子であり、

$$Z = \iiint \exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mk_B T}\right) d^3\mathbf{x} d^3\mathbf{p},$$

で計算できることは既に説明したとおりである。この積分は位相空間における6重積分であり、

$$d^3\mathbf{x} \equiv dx dy dz, \quad d^3\mathbf{p} \equiv dp_x dp_y dp_z,$$

とした。つまり、正規化因子 Z は6重積分で計算される量である。積分を実行して Z を計算すると、

$$Z = V (2\pi mk_B T)^{3/2},$$

となる。ここで、積分公式:

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

を用いた。しかも、理想気体が体積 V の容器に閉じ込められていることから、

$$\int d^3\mathbf{x} = V,$$

であることに注意した。ここまでの結果からヘルムホルツの自由エネルギー:

$$F = -Nk_B T \log \left[V (2\pi m k_B T)^{3/2} \right],$$

が算出できる。この結果からヘルムホルツの自由エネルギーの全微分表現 $dF = -P dV - S dT$ に注意すると、理想気体の圧力は、

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{Nk_B T}{V},$$

なる偏導関数であることがわかる。この結果は理想気体の状態方程式と一致しなければならない。分子の個数を $N = nN_A$ としよう。つまり、 n モルの気体分子を考えるのだ。ここで、 N_A は1モルの分子の個数、いわゆるアボガドロ数 ($= 6.02 \times 10^{23}$) である。そのとき、

$$PV = nN_A k_B T = nRT,$$

となるはずである。ここで、 R は気体定数 ($= 8.31 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$) である。したがって、これまで未知の比例定数として用いてきた k_B は、

$$k_B = \frac{R}{N} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}, \quad (5.19)$$

であることがわかる。この定数は熱力学において**ボルツマン定数**と呼ばれる定数である。これで、マクスウェル・ボルツマンの分布則を記述するための未知数が決定できたことになる。

5.2.2 マクスウェル・ボルツマンの分布

ボルツマンの分布則は一般的なエネルギーと物質の分布を表す法則であるので、気体分子の速度分布に応用することも可能である。気体分子の速度分布は既に第3.6節で導出されているが、ボルツマン分布から同一の確率密度関数が導出できることを示そう。

前項で述べたように、気体分子は自由運動をするものとし、ポテンシャルエネルギーを含まない。つまり、エネルギーに位置の依存性がないものとする。その場合、ボルツマンの分布則によって記述した分子の個数密度 (5.18) に正規化因子 Z を代入すると、

$$\nu(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = \frac{N}{V (2\pi m k_B T)^{3/2}} \exp \left(- \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m k_B T} \right),$$

となる。この数式によると、気体分子の運動量の各成分はゼロを平均値とし、 $m k_B T$ を分散とする正規分布であること意味する。つまり、 p_x, p_y, p_z の分布を個別に評価すると、ゼロで確率分布が最大になる。しかし、静止している気体分子が多いと思うのは大きな誤解

である。この数式は、6次元の位相空間の特定の点 $[\mathbf{x}, \mathbf{p}]$ に対応する気体分子の個数密度にすぎない。例えば、運動量が p から $p + dp$ である条件は、位相空間のうち運動量ベクトルに対応する部分空間（運動量空間）の体積 $4\pi p^2 dp$ を占める。この体積は運動量の自乗に比例するので、静止状態（運動量ゼロ）に対する重みはゼロである。よって、静止状態の気体分子が多いというのは誤解なのである。

気体分子の運動状態の分布を調べるには、個数密度を $\nu(v)$ のように速さの関数にするべきである。位相空間での個数密度 $\nu(\mathbf{x}, \mathbf{p})$ が位置に依存しないので、位置 \mathbf{x} に関する積分は容易に実行でき、

$$\nu(\mathbf{p}) = \frac{N}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} \exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m k_B T}\right),$$

が得られる。なお、 $\nu(\mathbf{p})$ は運動量空間の点 \mathbf{p} において、単位体積あたりに存在する気体分子の個数密度である。続いて、気体分子の個数を、運動量の大きさ $p \equiv \sqrt{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}$ の関数に書き換えよう。大きさ p の運動量は、3次元の運動量空間 \mathbf{p} において原点を中心とする半径 p の球殻に位置する。つまり、その球殻の全体にわたって $\nu(\mathbf{p})$ を積分すれば大きさ p の運動量をもつ気体分子の個数が得られる。また、 $\nu(\mathbf{p})$ は球殻全体にわたって同一の値となるので、球殻全体にわたる積分は、 $4\pi p^2$ 倍した値となるので、

$$\nu(p) = \frac{4\pi N p^2}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} \exp\left(-\frac{p^2}{2m k_B T}\right),$$

が得られる。この関数は、単位運動量あたりの分子の数であるので、単位速度あたりの個数に書き換える。書き換えるには、このように考える。運動量が dp だけ変化するとき、気体分子の速さが dv だけ変化するとする。このとき、 $\nu(p) dp = \nu(v) dv$ が成立すると考えるのだ。したがって、

$$\begin{aligned} \nu(v) &= \nu(p) \frac{dp}{dv} = \frac{4\pi N p^2}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} e^{-mv^2/2k_B T} \cdot \frac{dp}{dv} \\ &= 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2k_B T}, \end{aligned}$$

が得られる。検算の意味で $\nu(v)$ を v についてゼロから無限大まで積分すると、

$$\int_0^\infty \nu(v) dv = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \int_0^\infty v^2 e^{-mv^2/2k_B T} dv = N,$$

となるので、導出した速度に対する個数分布 $\nu(v)$ に間違いはなさそうである。個数密度 $\nu(v)$ を個数の総数 N に対する比率で表現すると、

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2k_B T}, \quad (5.20)$$

なる確率密度関数が得られる。この関数は第3.6節で導出した確率密度関数と一致する。第3.6節でこの確率密度にしたがう分布をマクスウェル分布と呼んだが、ボルツマンの分布則からも得られるため、マクスウェル・ボルツマン分布とも呼ばれる。なお、この数式を用いていくつかの気体分子の速度分布を第3.6節にグラフ表示したので再確認してみるとよい。

5.3 正準集団

第5.1節では相互作用がほとんどない独立な粒子についての統計を定式化した。運動エネルギーだけなら相互作用を考えなくてもよいのだが、ポテンシャルエネルギーを考えるなら、相互作用の想定が必要である。本節では、相互作用がある場合にも適用できるように、第5.1節の定式化を拡張する。

5.3.1 分布関数の導出

多数の粒子で構成された系を考え、運動の自由度を f としよう。そのような系として、容器内の気体、液体、一定量の固体などを考えればよい。運動の自由度を f としたので、その運動は、

$$\left[q_0, q_1, q_2, \dots, q_{f-1}, p_0, p_1, p_2, \dots, p_{f-1} \right],$$

のように、一般化座標 q_j と一般化運動量 p_j ($j = 0, 1, \dots, f-1$) で構成される $2f$ 次元の位相空間で記述できる。この位相空間を Γ_0 空間と呼ぼう。なお、一般化座標とは、解析力学における用語であるが、直交座標 x, y, z での記述と同一の数式で運動量とエネルギーが記述できるように選ばれたパラメータである。例えば、半径 r の円運動をする質量 m の質点を考えよう。質点の回転角を θ とすると、 $q \equiv r\theta$, $p \equiv mr\dot{\theta}$ のように定義した p と q が一般化座標と一般化運動量である⁴。円運動は2次元空間中の運動でありながら、 θ に関する一つの座標成分だけで記述できることが一般化座標の特徴である。

想定する自由度 f の体系と同一構造の体系が多数存在するとしよう。その数を M 個としておこう。それらの一般化座標と一般化運動量を一つのベクトルとして並べ、

$$\left[q_0^{(0)}, \dots, q_{f-1}^{(0)}, p_0^{(0)}, \dots, p_{f-1}^{(0)}, \dots, q_0^{(M-1)}, \dots, q_{f-1}^{(M-1)}, p_0^{(M-1)}, \dots, p_{f-1}^{(M-1)} \right],$$

のように書く。このベクトルは、 $2fM$ 次元の位相空間の点を表す。この $2fM$ 次元の位相空間を Γ 空間と呼ぼう。つまり、運動の自由度 f の体系一つを記述する位相空間が Γ_0 、その体系を M 個まとめて記述する位相空間が Γ である。

⁴正確に言うと、解析力学におけるハミルトンの正準運動方程式が成立できなければならない。

位相空間 Γ_0 空間に格子点を設け、すべての格子点に番号を付与する。隣り合う格子点で定まる $2f$ 次元の超直方体の体積を a とする。第 j 番目の格子点に対応するエネルギーを E_j とする。想定する M 個の体系のうち、エネルギー E_j に対応する体系の数を M_j とする。総数 M 個を M_0, M_1, M_2, \dots に分割する組み合わせの数は、

$$W = \frac{M!}{M_0!M_1!M_2!\dots},$$

である。それら M 個の体系は、それぞれ、 $2f$ 次元の位相空間の点が M 個だけ集まって構成されるのだが、まとめて $2fM$ 次元の Γ 空間にプロットすると、1 個の格子点となる。なお、 Γ の格子点は、 Γ_0 空間の格子点を M 個だけ集めた情報で構成されているので、 Γ 空間の格子点が占有する $2fM$ 次元の体積は a^M である。また、上で述べた W 通りの組み合わせが占める体積は、 Γ 空間で W 個の格子点が占める体積であるので、 Wa^M となる。位相空間 Γ における格子点を選ぶ確率は、各々独立 (エルゴード性) であるとするれば、体積 Wa^M に比例する。つまり、 M が確定していて、 M_0, M_1, M_2, \dots が選ばれる確率は W に比例するのだ。熱平衡状態を仮定すると、 W が最大になるような M_j を求めればよい。つまり、

$$\sum_j M_j = M, \quad \sum_j E_j M_j = E, \quad (5.21)$$

を条件として、 $\log W$ を最大にする M_j を特定するのである。なお、 M と E は定数である。この問題は既にボルツマン分布を計算したのと同じ手順が使える、

$$M_j = \frac{M}{Z} e^{-\beta E_j}, \quad (5.22)$$

が得られる。得られた (5.22) を制約条件 (5.21) の第 1 式を代入すると、

$$Z = \sum_j e^{-\beta E_j}, \quad (5.23)$$

が正規化因子として得られる。なお、 E_j が $2f$ 次元の位相空間 Γ_0 上の格子点である。正規化座標 q_j と正規化運動量 p_j が連続的であれば、総和は積分に置き換えられ、

$$Z = \frac{1}{a} \int d^f \mathbf{q} \int d^f \mathbf{p} e^{-\beta E(\mathbf{q}, \mathbf{p})}, \quad (5.24)$$

のように記述できる。なお、エネルギー E は位相空間 Γ_0 における $[q_0, \dots, q_{f-1}, p_0, \dots, p_{f-1}]$ の関数であり、 $d^f \mathbf{q}$ と $d^f \mathbf{p}$ は、

$$d^f \mathbf{q} = dq_0 dq_1 \dots dq_{f-1}, \quad d^f \mathbf{p} = dp_0 dp_1 \dots dp_{f-1},$$

を意味する。なお、正規化因子 Z は**分配関数**と呼ばれる。

エネルギー E_j に対応する個数 M_j を総数 M に対する比率で表現すれば、自由度 f の体系が位相空間 Γ_0 の第 j 番目の格子点に対応する確率を表す。その確率は、

$$f_j = \frac{e^{-\beta E_j}}{Z}, \quad (5.25)$$

となる。また、連続的な観測値 $[\mathbf{x}, \mathbf{p}]$ がとれる場合、

$$f(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = \frac{e^{-\beta E(\mathbf{x}, \mathbf{p})}}{Z}, \quad (5.26)$$

が確率密度関数となる。なお、 \mathbf{x} と \mathbf{p} は、それぞれ、位相空間中の f 次元の位置ベクトルである。体系がとる状態に対応する確率を数学的に表現できたが、未知数 β が残っている。次の項で、未知数について考察しよう。

5.3.2 未知数の物理的意味

分布関数に含まれる未知数 β と Z の物理的意味を考察しよう。未知数 β は M 個の系すべてで共通であるので、温度に対応するパラメータと考えればよい。各々の体系が他の系とエネルギーを交換しながら、(5.22) の個数、または、(5.25) の確率を占めているのである。

注目する体系以外を熱浴だと解釈すれば、注目する系は熱浴につかっていると考えることができる。突然、熱浴という用語が現れたので説明しよう。熱浴とは、対象とする系を取り囲み、エネルギー交換が可能な環境だと思えばよい。簡単に図示すると、図 5.5 の関係である。系 A が注目する系であり、系 B が熱浴である。系 A と B は接触をしていて、エネルギー交換をしている。話を戻すと、(5.25) は熱浴につかった体系が位相空間 Γ_0 の第 j

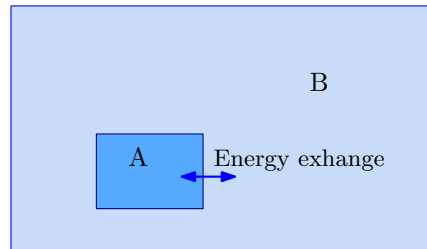


図 5.5: 熱浴につかっている系

番目の格子点に対応する状態をとる確率を与える。確率 (5.25) にしたがう分布は**正準分布**と呼ばれる。正準分布は、カノニカル アンサンブル (canonical ensemble) とも呼ばれる。

未知数 β の意味を探るには β を $d\beta$ だけ微小変化させたときの $\log Z$ の変化量を調べる。その変化量を計算すると、

$$d \log Z = \frac{dZ/d\beta}{Z} d\beta = -\langle E \rangle d\beta, \quad (5.27)$$

が得られる。ただし、この数式の中で用いた記号 $\langle E \rangle$ は、

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_j E_j e^{-\beta E_j}}{\sum_j e^{-\beta E_j}},$$

によって定義される平均エネルギーである。前にも扱ったように,

$$d\left(\frac{F}{T}\right) = E d\left(\frac{1}{T}\right) - dS,$$

を $d \log Z$ と比較する。ただし, F はヘルムホルツの自由エネルギー, S はエントロピー, T は温度である。特に, 体積とエネルギーが一定であるなら, $dS = 0$ である。その微小変化量の比較によって,

$$F = -k_B T \log Z, \quad \beta = \frac{1}{k_B T}, \quad (5.28)$$

が得られる。この数式は, 互いに相互作用がない粒子同士の統計と同一である。

得られた結果の物理的な意味を確認するため, 単原子分子の理想気体に適用してみよう。まず, 分配関数 Z を計算すると,

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{a} \int d^{3N} \mathbf{x} \int d^{3N} \mathbf{p} \exp\left[-\frac{1}{k_B T} \sum \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)\right], \\ &= \frac{V^N (2\pi m k_B T)^{3/2}}{a}, \end{aligned}$$

が得られる。なお, 計算した体系全体には N 個の原子が含まれているものとした。この分配関数を用いて, ヘルムホルツの自由エネルギーが,

$$F = -k_B T \log \frac{V^N (2\pi m k_B T)^{3/2}}{a}$$

であることが導かれるので, 圧力 P は,

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{N k_B T}{V},$$

のように計算される。ここで, 個数 N が n モルであるならば $N = n N_A$ が成立するので, 圧力 P は,

$$P = \frac{n \cdot N k_B T}{V},$$

となる。この関係式は理想気体の状態方程式 $PV = nRT$ と一致するはずである。つまり, $k_B = R/N_A$ はやはりボルツマン定数ということになる。

関係式 (5.27) に立ち返り, エネルギーの平均値を計算する数式を抽出すると,

$$\langle E \rangle = -\frac{d}{d\beta} \log Z,$$

が得られる。また, $\beta = 1/k_B T$ であることに注意すると, この関係式は,

$$\langle E \rangle = k_B T^2 \frac{d}{dT} \log Z, \quad (5.29)$$

のように書き換えることもできる。つまり, 分配関数を温度の関数として記述することができれば, エネルギーの平均値が計算できる。

5.3.3 エネルギーのゆらぎ

温度 T の熱浴に接して熱平衡にある系の平均エネルギーは (5.29) で計算できる。その系は熱浴との間でエネルギー交換をしているのだから、常にエネルギーが変化している。言い換えると、系のエネルギーは揺らいでいるのだ。そのエネルギーのゆらぎを調べよう。

系がエネルギー E をとる確率を計算しよう。まず、位相空間 Γ_0 の第 j 番目の格子点に対応するエネルギーが $E_j = E$ であるとする。そのとき、系がその格子点を取る確率は、

$$f = \frac{e^{-E/k_B T}}{Z},$$

で与えられる。位相空間 Γ において、エネルギー E となる系の組み合わせを $W(E)$ とすると、系がエネルギー E をもつ確率は、

$$P(E) = \frac{1}{Z} W(E) e^{-E/k_B T},$$

となる。ここで、ボルツマンの原理 $S(E) = k_B \log W(E)$ を用いると、上記の確率は、

$$P(E) = \frac{1}{Z} \exp \left[-\frac{1}{k_B T} (E - TS(E)) \right],$$

のように変形される。熱平衡を仮定すると、確率 $P(E)$ は最大値をとらなければならない。言い換えると、 $E - TS(E)$ が最小値でなければならない。そのための条件を求めてみる。まず、 $E - TS(E)$ を E で微分し、

$$\frac{d}{dE} (E - TS(E)) = 1 - T \frac{dS}{dE} = 0, \quad (5.30)$$

なる条件を設定する。その条件から、

$$\frac{dS}{dE} \equiv \frac{1}{T(E)} = \frac{1}{T}, \quad (5.31)$$

が得られる。この数式の読み方を説明しておかなければならない。左辺と第2左辺(中辺)は、 $dE = T dS - P dV$ に $dV = 0$ を適用して得られる関係式である。つまり、ここまでは対象とする系の状態量についての数式である。分母 $T(E)$ はエネルギー E をもつ対称とする系の温度である。一方、右辺に現れる T は熱浴の温度である。つまり、当然の結果であるが、系の温度は熱浴の温度と等しい。

数式 (5.31) によって決まるエネルギーを E_0 としよう。さらに、 $E = E_0 + \epsilon$ とおいて、(5.30) における $E - TS(E)$ を ϵ で展開すると、

$$E - TS(E) = E_0 - TS(E_0) - \frac{1}{2} T \left(\frac{d^2 S}{dE^2} \right)_0 \epsilon^2,$$

となる。ここで、添え字 0 は $E = E_0$ における値であることを意味する。なお、(5.31) のため、 $E - TS(E)$ の 1 階の導関数は $E = E_0$ でゼロになるので、1 次の項は現れない。ところで、

$$\left(\frac{d^2S}{dE^2}\right)_0 = \left(\frac{d}{dE} \frac{1}{T(E)}\right)_0 = -\left(\frac{1}{T(E)^2} \frac{dT(E)}{dE}\right)_0 = -\frac{1}{T_2} \left(\frac{dE}{dT}\right)_0^{-1},$$

であり、 dE/dT が系の比熱であることに注意が必要である。それに注意すると、

$$E - TS(E) \simeq E_0 - TS(E_0) + \frac{\epsilon^2}{2TC}, \quad (5.32)$$

が得られる。ここで、 C が系の比熱である。これを (5.25) に代入すると、

$$P(E) \propto \exp\left(-\frac{\epsilon^2}{2k_B T^2 C}\right), \quad (5.33)$$

であることが導かれる。この式がエネルギー分布を与える数式である。この数式は、エネルギーが E_0 を平均値とし、 $k_B T^2 C$ を分散とする正規分布であることを意味している。つまり、

$$\langle \epsilon^2 \rangle = k_B T^2 C, \quad (5.34)$$

である。

5.4 等分配の法則

既に前章 (第 3.4.1 項) で等分配の法則と呼ばれる法則を紹介した。前章では、単原子分子の気体分子の運動エネルギーが、 $3k_B T/2$ を期待値とすることを示し、そのエネルギーが x, y, z 成分に $k_B T/2$ ずつ均等に分配されているはずだと述べた。さらに、二原子分子では自由度 5 なのでエネルギーの期待値が $5k_B T/2$ 、三原子分子や、さらに多くの原子で構成される分子では自由度 6 なのでエネルギーの期待値が $3k_B T$ であることを証明なしで述べた。本項では、運動エネルギーだけでなく、ポテンシャルエネルギーについても各自由度ごとに $k_B T/2$ で均等分配されることを示す。

5.4.1 単原子分子

復習として、単原子分子の運動エネルギーを考えよう。分子の質量を m とすると、運動エネルギーは $mv^2/2$ である。運動エネルギーの表現式に含まれる速さの自乗が $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ であることに注意すると、エネルギーの平均値は、

$$\langle \epsilon \rangle = \left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{mv_x^2}{2} \right\rangle + \left\langle \frac{mv_y^2}{2} \right\rangle + \left\langle \frac{mv_z^2}{2} \right\rangle,$$

のように書くことができる。自由空間であるなら、座標軸はどのようにとっても同じ数式が成立するはずである。例えば、 y 軸を x 軸に、 z 軸を y 軸に、 x 軸を z 軸に替えても同じ数式が成立するはずである。それを考えると、速度の各座標成分は同等に扱われるはずである。これを併せて、前節で示した $\langle \epsilon \rangle = 3k_B T/2$ を考慮すると、

$$\left\langle \frac{mv_x^2}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{mv_y^2}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{mv_z^2}{2} \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T, \quad (5.35)$$

が得られる。逆説的に、もし、等分配されてなければ、座標軸のとり方によって数式が変わってしまうことになり、自由空間という設定に反する。したがって、物理学の対称性の要請から等分配の法則が成立しなければならないのである。ここで示した例のように、対等な座標軸を3つとれる系は自由度3であるといい、各エネルギー成分が全体エネルギーの3分の1ずつを分配されているのである。

5.4.2 二原子分子

既に第3.4.1項で二原子分子の運動の自由度が5であるため、二原子分子のエネルギーの期待値が $5k_B T/2d$ であることを述べていた。本項では、数式を用いてその事実を示そう。

既に第3.4.1項で述べたように、運動エネルギーは重心運動と回転運動に分けると便利である。二原子分子の重心運動による運動エネルギーは、

$$\epsilon_G = \frac{M}{2} (X^2 + Y^2 + Z^2),$$

と考えればよい。なお、 $M = m_0 + m_1$ である。これは、分子を構成する二つの原子の質量の和である。もう一方、 $[X, Y, Z]$ は重心の座標、すなわち、

$$X = \frac{m_1 x_0 + m_0 x_1}{m_0 + m_1}, \quad Y = \frac{m_1 y_0 + m_0 y_1}{m_0 + m_1}, \quad Z = \frac{m_1 z_0 + m_0 z_1}{m_0 + m_1},$$

である。言い換えると、重心座運動による運動エネルギーとは、重心に全質量が存在すると考えたときの運動エネルギーである。このエネルギーは、単原子分子のエネルギーと同じ形式なので自由度が3である。

回転運動は、重心系における運動、すなわち、重心を原点とする座標系から見たときの運動である。分子の真実の運動エネルギーは重心運動と回転運動の運動エネルギーの和になる。この事実は第3.4.1項で証明したとおりである。ところで、回転運動は、球面座標 $[\theta, \varphi]$ を用いた記述が便利である。座標成分のうち、 θ が天頂角、 φ が方位角を意味する。第3.4.1項で示したように、回転運動による運動エネルギーは、

$$\epsilon = \frac{I}{2} (\dot{\theta}^2 + \dot{\varphi}^2 \sin^2 \theta),$$

のように記述される。なお、 I は慣性モーメントと呼ばれる量であり、原子間の距離を L としたとき、慣性モーメントは、

$$I = \frac{m_0 m_1}{m_0 + m_1} L^2,$$

で与えられる。解析力学を適用するとして、 θ と φ を一般化座標として選ぶと、それに共役な一般化運動量は、

$$p_\theta = \frac{\partial \epsilon}{\partial \dot{\theta}} = I \dot{\theta}, \quad p_\varphi = \frac{\partial \epsilon}{\partial \dot{\varphi}} = I \dot{\varphi} \sin^2 \theta,$$

となる。これらの一般化運動量を用いると、運動エネルギーは、

$$\epsilon = \frac{1}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2 \theta} \right),$$

のように書き換えられる。一般化座標と一般化運動量を用いてエネルギーが記述できたので、分配関数を計算できる。その計算のための数式は、

$$Z = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_{-\infty}^{\infty} dp_\theta \int_{-\infty}^{\infty} dp_\varphi \exp \left[-\frac{1}{2I k_B T} \left(p_\theta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2 \theta} \right) \right],$$

なる積分計算である。この積分の記述において、球面座標における面積素が $\sin \theta d\theta d\varphi$ であることに注意が必要である。単純に $d\theta d\varphi$ を面積素とするのは誤りである。この積分は、 p_θ と p_φ について積分した後、残された φ と θ について積分を実行する。積分を計算すると、

$$Z = 2\pi I k_B T \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin^2 \theta d\theta = 2\pi^3 I k_B T,$$

が得られる。分配関数が計算できたので、 θ と φ から運動エネルギーへの寄与を計算しよう。まず、運動量の θ 成分からの寄与は、

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{p_\theta^2}{2I} \right\rangle &= \frac{1}{2IZ} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_{-\infty}^{\infty} dp_\theta \int_{-\infty}^{\infty} dp_\varphi \\ &\quad \times p_\theta^2 \cdot \exp \left[-\frac{1}{2I k_B T} \left(p_\theta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2 \theta} \right) \right] \\ &= \frac{2\pi I^2 k_B^2 T^2}{2IZ} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin^2 \theta d\theta \\ &= \frac{\pi^3 I k_B^2 T^2}{Z} = \frac{k_B T}{2}, \end{aligned}$$

が得られる。確かに、等分配則が主張するように $k_B T/2$ のエネルギーが分配されているようだ。念のため、運動量の φ 成分からの寄与についても計算してみると、

$$\left\langle \frac{p_\varphi^2}{2I \sin^2 \theta} \right\rangle = \frac{1}{2IZ} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_{-\infty}^{\infty} dp_\theta \int_{-\infty}^{\infty} dp_\varphi$$

$$\begin{aligned}
& \times \frac{p_\varphi^2}{\sin^2 \theta} \cdot \exp \left[-\frac{1}{2I k_B T} \left(p_\theta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2 \theta} \right) \right] \\
& = \frac{2\pi I^2 k_B^2 T^2}{2IZ} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin^2 \theta d\theta \\
& = \frac{\pi^2 I k_B^2 T^2}{Z} = \frac{k_B T}{2},
\end{aligned}$$

となり, こちらも $k_B T/2$ が分配される結果が得られた。これで, 回転運動に関係する二つの成分が $k_B T/2$ のエネルギーが等分配されていることが導かれた。重心運動に関する三つの成分も $k_B T/2$ が分配されていることが明らかであるので, 二原子分子の運動エネルギーの期待値は $5k_B T/2$ となる。

5.4.3 等分配の法則の一般化

等分配の法則を一般化しよう。等分配の法則は, ポテンシャルエネルギーを含む任意のエネルギー成分についても, 必ず成立する。しかも, 分配される平均エネルギーは成分一つにつき $k_B T/2$ となるのだ。その事実を証明してみよう。想定する物質のエネルギーが,

$$\epsilon = \sum_{j=0}^{M-1} \frac{\alpha_j p_j^2}{2} + \sum_{j=0}^{N-1} \frac{\beta_j x_j^2}{2}, \quad (5.36)$$

で表されるとする。このエネルギーは, 運動エネルギーが M 成分から寄与があり, ポテンシャルエネルギーが N 成分の寄与がある。その成分数は, 対象とする物質が $M+N$ の自由度をもっていることを意味する。対象とする物質に原子が1個しか含まれていなければ, 各成分は x, y, z の成分くらいしか考えられないので, M と N が3を超えることはない。しかし, 多原子分子を考えるなら, 2番目の原子の運動量の x 成分, 3番目の原子の運動量の x 成分など多数の成分が考えられる。その意味で, 一般的には多数の成分から寄与が考えられるのだ。

エネルギーの定義 (5.36) について, 成分ごとに与えられた係数 α_j と β_j は, それぞれ, 質量の逆数とばね係数に相当する定数である。単原子分子ならば係数 α_j は, すべて質量の逆数であるのだが, 多原子分子では, 分子の質量だけでなく, 回転運動における慣性モーメントの逆数を含んでいたりするので, 成分ごとに異なる値を想定しておくことが重要である。

エネルギーに寄与する自由度の成分のうち, 運動量の第 j 成分からの寄与を $\epsilon_j^{(p)}$, 位置の第 j 成分からの寄与を $\epsilon_j^{(x)}$ としよう。それらの成分から寄与は,

$$\epsilon_j^{(p)} = \frac{\alpha_j p_j^2}{2}, \quad \epsilon_j^{(x)} = \frac{\beta_j x_j^2}{2},$$

と書けるのである。この条件でボルツマン分布則を記述すると、

$$f(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = \frac{1}{Z} \exp \left[-\frac{1}{k_B T} \left(\sum_{j=0}^{M-1} \frac{\alpha_j p_j^2}{2} + \sum_{j=0}^{N-1} \frac{\beta_j x_j^2}{2} \right) \right],$$

となる。なお、 Z は正規化因子であり、

$$Z = \int d^N \mathbf{x} \int d^M \mathbf{p} \exp \left[-\frac{1}{k_B T} \left(\sum_{j=0}^{M-1} \frac{\alpha_j p_j^2}{2} + \sum_{j=0}^{N-1} \frac{\beta_j x_j^2}{2} \right) \right],$$

のように書かれる。正規化因子 Z を計算する積分は容易に実行でき、

$$Z = \frac{(2\pi k_B T)^{(N+M)/2}}{\sqrt{\alpha_0 \alpha_1 \alpha_2 \cdots \beta_0 \beta_1 \beta_2 \cdots}},$$

が得られる。ここで、運動量の第 j 成分からエネルギーへの寄与 $\epsilon_j^{(p)}$ の期待値を計算しよう。期待値 $\langle \epsilon_j^{(p)} \rangle$ は、

$$\begin{aligned} \langle \epsilon_j^{(p)} \rangle &= \int d^N \mathbf{x} \int d^M \mathbf{p} \frac{1}{Z} \epsilon_j^{(p)} \exp \left[-\frac{1}{k_B T} \left(\sum_{j=0}^{M-1} \frac{\alpha_j p_j^2}{2} + \sum_{j=0}^{N-1} \frac{\beta_j x_j^2}{2} \right) \right] \\ &= \frac{\alpha_j}{2Z} \int d^N \mathbf{x} \int d^M \mathbf{p} p_j^2 \exp \left[-\frac{1}{k_B T} \left(\sum_{j=0}^{M-1} \frac{\alpha_j p_j^2}{2} + \sum_{j=0}^{N-1} \frac{\beta_j x_j^2}{2} \right) \right] \\ &= (2\pi k_B T)^{(N+M-1)/2} \left(\frac{\alpha_j}{\alpha_0 \alpha_2 \alpha_2 \cdots \beta_0 \beta_1 \beta_2 \cdots} \right)^{1/2} \frac{\alpha_j}{2Z} \int_0^\infty e^{-\alpha_j p_j^2/2} dp_j \\ &= (2\pi k_B T)^{(N+M-1)/2} \left(\frac{\alpha_j}{\alpha_0 \alpha_2 \alpha_2 \cdots \beta_0 \beta_1 \beta_2 \cdots} \right)^{1/2} \frac{\alpha_j}{2Z} \cdot \sqrt{\frac{2\pi}{\alpha_j}} \frac{k_B T}{\alpha_j} \\ &= \frac{(2\pi k_B T)^{(N+M)/2}}{\sqrt{\alpha_0 \alpha_1 \alpha_2 \cdots \beta_0 \beta_1 \beta_2 \cdots}} \cdot \frac{k_B T}{2Z} = \frac{k_B T}{2}, \end{aligned}$$

のように計算できる。第2行目から第3行目への数式変形では、運動量の第 j 成分 p_j を除くすべての積分変数について積分を実行した。第3行目の括弧内の分数について、分母はあらゆる α と β の積である。この時点で p_j についての積分が実行されていないので、この分母は α_j を含んではならない。そのため、分子に α_j を補って、分母に含まれる余分な α_j は約分で消えるように書いている。第4行目への数式変形で、残された p_j についての積分を実行した。この数式をさらに整理して第5行目のように変形し、前もって計算しておいた正規化因子 Z を代入して右辺を得た。第 j 成分とは、運動量の任意の成分と考えてよいので、運動量の各自由度に対応する成分からエネルギーへの寄与は、 $k_B T/2$ ずつに等分配されていることになる。位置の各自由度に対応する成分 x_j についても同様である。エネルギー ϵ の設定によると、 α と β 、 p_j と x_j を入れ替えてもまったく同じ数式になる。つまり、 x_j による寄与も p_j による寄与と完全に一致し、

$$\langle \epsilon_j^{(x)} \rangle = \frac{k_B T}{2},$$

となるのだ。つまり、運動エネルギーの各成分とポテンシャルエネルギーの各成分は $k_B T/2$ で等分配されている。ここで示した例では、運動エネルギーの自由度が M 、ポテンシャルエネルギーの自由度が N であるので、エネルギーの総和の期待値は $\langle \epsilon \rangle = (N + M) k_B T/2$ となる。

第6章 黒体放射

燃える炎や電球は光を発する。光を発するのは、熱を帯びた物体が電磁波を放射するからである。温度が高くなるほど放射する電磁波の周波数が高くなり、 1000°C あたりで可視光の領域に入るので放射される電磁波が見えるようになる。それが炎や電球の光なのだ。熱を帯びた物体が電磁波を放射する現象は、黒体放射なる問題で解析される。黒体放射は物体の温度とエネルギー、周波数を関係づけ、さらに、量子力学の幕開けにつながった。

6.1 歴史的背景

黒体放射は、19世紀に鉄鋼業が発達し、溶鉱炉の温度を計測する必要性から促された問題である。鉄の融点が 1500°C を超えることから溶鉱炉の温度は直接温度計で測ることができない。高温に熱せられた炉は光を放射し、その色が温度によって変化することが知られていた。黒体放射が定式化されるまで、職人が炉内の色を目視して温度管理していた。それは、ろうそくの炎の低音部が赤く、高温部が青く見えることと同じ原理に基づく。つまり、職人の経験と勘が頼りだったのだ。経験と勘に頼った目視による温度管理は熟練した職人でなければできないため、鉄鋼業が急速に発展し、製鉄所の建設が進むと温度管理をする職人が不足してきた。そのような背景で、職人以外の人員でも温度管理ができる手法が求められていたのである。

黒体理論は、熱を帯びた物体が放射する電磁波を解析することが目的である。しかし、我々が物体を目にするとき、物体が放射する光よりも、周囲光(太陽光や照明)を反射した反射光を見ている。黒体放射の理論では、反射光を除外して考えなければならない。反射光はその物体がもつ色の正体である。例えば、黄色い物体は黄色(正確には、赤と緑)の光を反射するので黄色く見えるのだ。つまり、電磁放射の議論には物体が放射する光が邪魔である。放射電磁波の議論は、あらゆる光を反射せずに吸収する物体を想定するべきである。吸収すれば、物体からの反射光は目に届くことがない。その物体は、黒く見えるはずだ。つまり、物体が放射する電磁界を議論するには、対象とする物体が黒であることが望ましい。それが黒体放射と呼ばれる由縁である。

厳密な黒体は存在しないが、黒体に近いものを準備することは可能だ。図6.1に示すよ

うな、電磁波を完全に遮断する壁で囲まれた空洞が黒体に近い性質をもっている。この物体の壁を隔てて、空洞の内部は、電磁的に外部と完全に遮断されている。壁が金属製であればよいだろう。空洞には小さな穴が開いている。その小さな穴から電磁波が入ることが可能であるが、空洞の壁で反射を繰り返すうちに完全にエネルギーが壁に吸収される。つ

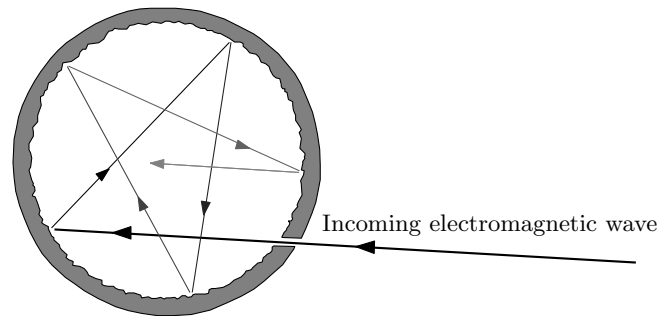


図 6.1: 空洞内部に吸収される電磁波

まり、内部の壁は電磁波を散乱するように設計され、つやがない方がよい。外部の電磁波を吸収することで壁の温度は上昇し、その温度に対応する電磁波を壁が放射する。壁から放射された電磁波も、空洞内部で反射を繰り返すうちに完全にエネルギーが壁に吸収される。熱平衡状態では、壁のあらゆる場所から電磁波が放射されていて、放射されるエネルギーと壁が吸収するエネルギーが釣り合っている。つまり、空洞内部は、そのエネルギー（または温度）で条件づけられる電磁波で満たされている。その電磁波の一部が小さな穴を通して外部に放射されるのだ。空洞に開けられた小さな穴は、外部から見ると、入射した電磁波を吸収し、空洞の温度に対応した電磁波を放射するように見える。つまり、空洞に開けられた穴が黒体というわけだ。このような空洞による黒体放射のモデルは**空洞放射**と呼ばれる。

6.2 電磁波と熱力学

高温に熱せられた炉が光を放射することが黒体放射を定式化するための鍵である。放射される光は電磁波であるので、マクスウェルの方程式で記述される電磁気学で説明できる。一方、熱に関する物理学として、理想気体を中心に熱力学が展開されていた。黒体放射を定式化するには、電磁気学と熱力学を融合することが必要である。

電磁気学と熱力学を融合するにはどうしたらよいか？ 熱力学は理想気体を中心に展開された理論であり、その理論によると、理想気体の分子1個あたりの平均エネルギーを温度と定義する。そのような定義が電磁気学にあてはまるかが問題となる。つまり、物質が存在せず、電磁波が伝搬する真空中に温度の概念をもちこめるか、という疑問である。

電磁気学と熱力学の関係を調べるため、真空中の電磁場について調べよう。付録 A で説

明するように、電磁気学の基本方程式であるマクスウェルの方程式から波動方程式:

$$\nabla^2 \mathbf{B} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{B}}{\partial t^2} = 0, \quad \nabla^2 \mathbf{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0,$$

が導かれる。この方程式は、電場 \mathbf{E} と磁束密度 \mathbf{B} が真空中を光速 c で伝搬することを意味している。電場と磁束密度の伝搬こそが電磁波であり、電磁気学による大きな功績の一つである。

付録 A で説明する電磁場における力 (ローレンツ力) の考察から、電磁場にはマクスウェルの応力と呼ばれる応力が存在し、ベクトル $\varepsilon_0 \mathbf{E} \times \mathbf{B}$ が電磁場の運動量密度であることが導かれる。電磁場に運動量が存在するということは、電磁波が壁に当たると理想気体と同様に力を作用させることになるので、電磁場には圧力が存在するということである。このように考えると、真空といえども、電磁波を理想気体とみなして熱力学を適用することが可能と思えてくる。言い換えると、電磁波を構成する基本粒子が存在し、その基本粒子を、気体分子と同じように熱力学に適用すればよいのだ。なお、電磁波を構成する基本粒子とは、現在では光子であることがわかっている。

本項の最後に、電磁気学を熱力学に融合させる準備として、電磁場のエネルギー密度 u と、電磁場の運動量密度 g の間に、

$$u = gc, \tag{6.1}$$

なる関係が成立することを説明しておこう。付録に示すが、真空中を伝搬する電磁波の電場 \mathbf{E} と磁束密度 \mathbf{B} の大きさの間には、 $|\mathbf{E}| = c|\mathbf{B}|$ なる関係が成立する。電場の大きさを $E \equiv |\mathbf{E}|$ とすると、電磁場のエネルギー密度は、

$$\begin{aligned} u &= \frac{1}{2} (\mathbf{E} \cdot \mathbf{D} + \mathbf{B} \cdot \mathbf{H}) = \frac{1}{2} \left(\varepsilon_0 E^2 + \frac{E^2}{c^2 \mu_0} \right) \\ &= \frac{1}{2} (\varepsilon_0 E^2 + \varepsilon_0 E^2) = \varepsilon_0 E^2, \end{aligned}$$

のように計算される。しかも、エネルギー密度への電場の寄与と磁束密度の寄与が等分配されている。一方、運動量密度は、

$$g = |\mathbf{D} \times \mathbf{B}| = \varepsilon_0 E \cdot \frac{E}{c} = \frac{\varepsilon_0 E}{c} = \frac{u}{c},$$

のように計算される。その結果、(6.1) が導かれたのだ。この関係を見ると、一般の物体の運動エネルギーと運動量の関係 $E = p^2/2m$ と違うことに疑問をもつかもしい。しかし、電磁波の場合、エネルギー密度と運動量密度の関係が (6.1) で表される¹のである。次項では、この関係を用いて議論を続ける。

¹関係式 $E = p^2/2m$ は速度が小さい場合の近似式である。特殊相対性理論では、エネルギー E と運動量 p の間に $E/c = \sqrt{p^2 + m^2 c^2}$ なる関係があると学ぶ。電磁波の場合、質量がゼロであるので $m = 0$ を代入し、 $E = pc$ が得られる。この関係が成立するのは、伝搬速度が c に等しいからである。

6.3 エネルギー密度と圧力

電磁波には運動量が存在するので、理想気体と同様に圧力が存在すると前節で説明した。その思想に基づいて、エネルギー密度 u の電磁場の圧力を計算すると $p = u/3$ なる簡単な関係式が導出される。本節では、その関係式を導出する。

電磁波が半径 r の球の内部に満たされているものとする。図 6.2 に示すように、球面の法線 OP に対して入射角 θ で衝突する電磁波を考えよう。この図は、電磁波の軌跡と球の中心を通る平面で切断した断面を描いている。なお、球面の法線とは、衝突点 P と球の中心 O を結ぶ線になるはずである。その電磁波は図中の点 P で衝突した後、反射角 θ で容

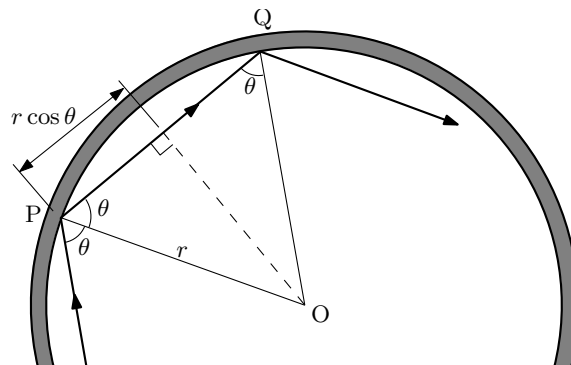


図 6.2: 球の内部で反射を繰り返す電磁波

器の壁面で反射し、さらに、 $2r \cos \theta$ の距離を伝搬した後、点 Q で再び入射角 θ で壁面に衝突する。その後も同様に、入射角 θ での衝突を繰り返す。つまり、その電磁波は単位時間あたり $c/2r \cos \theta$ 回だけ壁面に衝突する。その電磁波の単位体積当たりの運動量を g とすると、1回の衝突で壁面に与える運動量が $2g \cos \theta$ であるので、容器内部の単位体積あたりの電磁波が単位時間あたりに壁面に与える運動量は、

$$\Delta F = \frac{c}{2r \cos \theta} \cdot 2g \cos \theta = \frac{cg}{r},$$

となる。この量は入射角に依存しない量になっているので、容器内のすべての電磁波が与える運動量は、入射角を考慮せずに直接総和をとってよい。したがって、容器内の電磁波が壁面に与える単位時間あたりの運動量は、

$$F = \frac{4\pi r^2 cg}{3},$$

となる。この単位時間に壁面に与える運動量は、電磁波が壁面に作用する力である。この力に表面積の逆数を乗じると圧力になるので、圧力は、

$$p = \frac{cg}{3} = \frac{u}{3},$$

が得られる。ここで、前項の最後で説明した関係 $u = gc$ を用いた。したがって、電磁場の内部エネルギーの密度を 3分の1 すると、電磁場の圧力が得られる。

第 3.1 節では、ピストンを備えたシリンダの内部での理想気体の圧力を定式化した。電磁波の圧力の場合も、そのシリンダ内部のモデルで定式化しても同じ結果を得るはずである。本節では、あえて、第 3.1 節とは異なるでモデルで計算してみた。興味のある読者は、シリンダ内部のモデルで $p = u/3$ が導かれることを確認してもらいたい。

6.4 ステファン・ボルツマンの法則

本節では電磁波の放射量を絶対温度 T の関数で記述する。熱源からの電磁波放射は、1879 年にステファン (Stephan) が実験データから公式化し、1884 年に弟子のボルツマン (Boltzmann) が理論的に証明した。導出された公式によると、放射エネルギーは温度 T の 4 乗に比例する。本節では、その関係式を導出し、さらに、その応用として太陽や惑星の表面温度を算出する。

6.4.1 放射量の定式化

電磁波の放射量を温度の関係式、いわゆるステファン・ボルツマンの法則を証明しよう。法則を証明するには、熱力学の公式:

$$dU = T dS - p dV,$$

に注目すればよい。ここで、 U は内部エネルギー、 S はエントロピー、 p は圧力、 V は容器の体積である。この関係式をエントロピーの変化分が左辺になるように変形すると、

$$dS = \frac{dU + p dV}{T} = \frac{u dV + V du + p dV}{T},$$

のように変形される。ここで、内部エネルギー密度 u を用いて $U = uV$ とした。前項で $p = u/3$ なる関係が得られたので、それを代入するとエントロピーの変化分は、

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{4}{3} u dV + V du \right) = \frac{4u}{3T} dV + \frac{V}{T} \frac{du}{dT} dT,$$

のように計算できる。なお、エネルギー密度 u は温度 T のみの関数であることに注意して数式変形した。エントロピー S が、体積 V と温度 T の関数とすれば、エントロピーが状態量であるため全微分が可能である。上の数式はエントロピーの全微分を記述していると考えると、

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{4u}{3T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{V}{T} \frac{du}{dT},$$

であることがわかる。エントロピー S が全微分可能であることの必要十分条件として、

$$\frac{\partial}{\partial V} \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial S}{\partial V},$$

が成立するはずである。この等式の左辺と右辺を個別に計算すると、

$$\begin{aligned} \text{LHS} &= \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{V}{T} \frac{du}{dT} \right) = \frac{1}{T} \frac{du}{dT}, \\ \text{RHS} &= \frac{\partial}{\partial T} \frac{4u}{3T} = \frac{4}{3} \left(\frac{1}{T} \frac{du}{dT} - \frac{u}{T^2} \right), \end{aligned}$$

となる。これらを等号で結ぶと、

$$\frac{du}{dT} = \frac{4u}{T},$$

なる微分方程式が得られる。この微分方程式を変数分離によって解くと、

$$u = \alpha T^4, \tag{6.2}$$

が導出されるのだ。ここで、 α は比例係数である。つまり、内部エネルギーは温度 T の 4 乗に比例することが導かれた。しかし、証明はここで終わってはいけない。なぜなら、この証明は内部エネルギー密度 u が温度の 4 乗に比例することを示したにすぎず、容器の放射エネルギーを意味していないからである。

6.4.2 内部エネルギーと放射エネルギー

内部エネルギーから放射エネルギーへの変換にとりかかろう。本項の目的として、内部エネルギーと放射エネルギーが比例関係にあることを示す。比例関係にあれば、内部エネルギーが絶対温度の 4 乗に比例するならば、放射エネルギーも絶対温度の 4 乗に比例することになる。

温度 T で熱平衡状態にある壁で取り囲まれた空洞を考える。壁から電磁波が放射され一定の内部エネルギー密度 u で満たされている。しかし、壁から放射された電磁波は空洞内を光速 c で伝搬し、反対側の壁に衝突する。壁が黒体であるので、衝突した電磁波は反射することなくすべて吸収される。空洞内が一定のエネルギー密度 u で満たされているのは常に壁が電磁波を放射しているからである。壁は電磁波を四方八方に放射するので、空洞内の任意場所ではあらゆる壁からの放射エネルギーが重なり合っている。その重なり合った放射エネルギー密度の総和が u となり、 $u \propto T^4$ を満足するのである。単位時間に壁の微小面積 dS から放射されるエネルギーが $\tilde{K} dS$ としたとき、 \tilde{K} と u の関係を探るのがここでの課題である。なお、壁が単位面積あたり、単位時間あたりに放射するエネルギー \tilde{K} を輝度と呼ぶことにしよう。なお、輝度は MSKA 単位系で W/m^2 なる単位で表される。

電磁波の放射で満たされている空洞内の任意の場所に、図 6.3 に示すように原点を設け、その原点をとる微小体積 dV を考えよう。一方、その微小体積から距離 r だけ隔てた微小面積 dS から放射される電磁波について考える。なお、距離 r は微小体積の大きさより十分大きいとし、 dS から微小体積 dV へ方向は dS の法線に対して角度 η をなすものとする。まず、放射面 dS を通り、立体角 $d\omega$ で微小体積を貫く電磁波のエネルギーについて考える。その電磁波が貫く微小体積上の表面積を $d\sigma$ とすると $d\sigma = r^2 d\omega$ が、さらに、貫

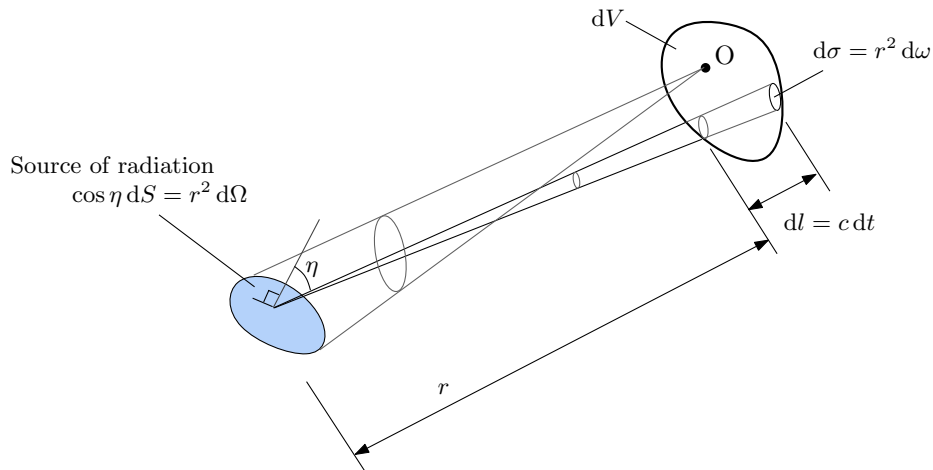


図 6.3: 微小面積から放射される電磁波

いた長さを微小体積の長さを dl 、電磁波が貫く時間を dt とすると $dt = dl/c$ なる関係が成立する。当然ながら、 $d\sigma dl$ をくまなく集めて積分すると、

$$dV = \int_{\text{all } \sigma} d\sigma dl,$$

のように微小体積 dV と等しくなる。この微小体積に含まれる放射エネルギーをこれから計算するのである。

微小放射面 dS から単位面積あたり、単位時間あたりエネルギー \tilde{K} が放射されている場合、放射面の法線に対して角度 η をなす方向の微小立体角 $d\omega$ に向かって、単位時間あたりに $(\tilde{K} \cos \eta / \pi) dS d\omega$ のエネルギーが放射される。なぜそのようになるかは後に説明する。つまり、微小立体角 $d\omega$ で原点付近の微小体積を貫くエネルギーは、

$$du d\sigma dl = \frac{\tilde{K} \cos \eta}{\pi} dS \cdot d\omega dt = \frac{\tilde{K} \cos \eta}{\pi cr^2} dS \cdot d\sigma dl,$$

となる。微小体積を貫くエネルギーををくまなく集めて積分すると、

$$du dV = \int_{\text{all } \sigma} \frac{\tilde{K} \cos \eta}{\pi cr^2} dS \cdot d\sigma dl = \frac{\tilde{K} \cos \eta}{\pi cr^2} dS dV,$$

となる。これが微小面積 dS からの放射によって微小体積 dV である。空洞にはそのような微小放射面が無数存在するわけだ。その無数の放射面 dS をくまなく集めて積分すると、

微小体積 dV に含まれるエネルギーが算出できる。積分を実行するにあたり、原点 O から見たときの dS の立体角 (図 6.3 参照) を $d\Omega$ とすると、 $dS = r^2 d\Omega / \cos \eta$ なので、

$$u dV = \int_{\text{all } S} \frac{\tilde{K} \cos \eta}{\pi c r^2} dS dV = \int_{\text{all } \Omega} \frac{\tilde{K}}{\pi c} d\Omega dV$$

が得られる。うまい具合に r と η の依存性が消えてくれた。この積分を実行するには、原点を中心とした球面座標を用い、立体角を $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$ とすればよい。積分を実行すると、

$$u dV = \frac{\tilde{K}}{\pi c} dV \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta d\theta = \frac{4\tilde{K}}{c} dV,$$

のように計算される。この量が電磁波を放射する壁で囲まれた空洞内部における微小体積 dV に含まれるエネルギーであるので、内部エネルギー密度は単純に dV を消去して、

$$u = \frac{4\tilde{K}}{c}, \quad (6.3)$$

となる。本項の前半で計算したように $u = \alpha T^4$ であるので、

$$\tilde{K} = \tilde{\sigma} T^4, \quad (6.4)$$

なる形で記述できる。ここで、 $\tilde{\sigma}$ は比例係数である。言い換えると、熱せられた壁は T^4 に比例する輝度で電磁波を放射する。比例係数 $\tilde{\sigma}$ ($= c\alpha/4$) はステファン・ボルツマン係数と呼ばれ、 $\tilde{\sigma} = 5.67 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2\text{K}^4$ であることが知られている。この値は、物理定数を組み合わせた理論値を与えられることを本章の後に示す。

放射の角度依存性 上の議論において、微小面積 dS から放射される電磁波の単位時間当たりの放射エネルギーは、放射面の法線に対して角度 η をなす方向では、単位立体角あたり $(\tilde{K} \cos \eta / \pi) dS$ なる角度依存性があることを述べた。その角度依存性を説明しよう。角度依存性を説明するには、図 6.4 を考えればよい。放射面の法線方向には、微小面積 dS から放射される電磁波が伝搬する。一方、法線に対して角度 η をなす方向では、微小面積 dS の延長線上の断面積が $\cos \eta dS$ のように小さくなる。つまり、その方向では放射の有効断面積が小さいので放射が弱くなるのである。つまり、放射面から見たときの微小立体角 $d\omega$

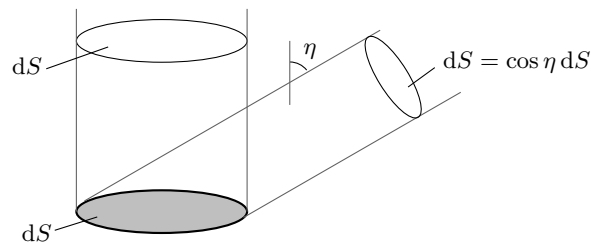


図 6.4: 放射方向と有効断面積

に放射されるエネルギーは有効断面積に比例すると考えられ、 $K \cos \eta d\omega dS$ である。ここで、 K は未知の比例係数である。これをすべての立体角 ω について積分すれば、微小面積 dS から単位時間に放射されるエネルギー $\tilde{K} dS$ に等しくなるはずである。微小立体角が球面座標を用いて $d\omega = \sin \eta d\eta d\varphi$ と書けることに注意して積分を実行すると、

$$\begin{aligned}\tilde{K} dS &= \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} K \cos \eta \sin \eta d\eta \cdot dS \\ &= \pi K dS \int_0^{\pi/2} \sin 2\eta d\eta = \pi K dS,\end{aligned}$$

が得られる。なお、 η の積分範囲が 0 から $\pi/2$ までであることに注意が必要である。なぜなら、 $\pi/2 < \eta \leq \pi$ は壁の中に相当するからである。この結果からただちに未知数が $K = \tilde{K}/\pi$ であることがわかる。その結果、法線に対して角度 η をなす方向の単位立体角に単位時間あたりに放射するエネルギーが $(\tilde{K} \cos \eta / \pi) dS$ であることが導かれた。

放射量の定式化において、輝度 \tilde{K} の代わりに K を用いることがある。既に定義したように、 K は単位面積から単位時間に放射され、法線方向の単位立体角を通過するエネルギーである。その物理量 K は、**表面輝度**と呼ばれる。表面輝度を用いると、内部エネルギーと輝度の関係 (6.3) は、

$$u(T) = \frac{4\pi}{c} K(T), \quad (6.5)$$

のように書き換えられる。なお、内部エネルギーと放射エネルギーが温度 T の関数であることを数式として明記した。関係式 (6.5) は、あらゆる周波数にわたる放射エネルギーの総和を記述する数式である。ある周波数 ν に注目したスペクトル密度も同じ関係が成立するはずなので、

$$u(\nu, T) = \frac{4\pi}{c} K(\nu, T), \quad (6.6)$$

が得られる。

6.4.3 太陽・惑星の表面温度

ステファン・ボルツマンの法則の応用として、多くのテキストで計算されているように、太陽の表面温度の計算をしてみよう。人工衛星による観測から、地球周辺での単位時間あたり、単位面積あたりの太陽の放射エネルギーは 1370 W/m^2 である²。太陽表面の温度を計算するには、この単位時間あたりのエネルギーを太陽表面における輝度に変換すればよい。変換するには、太陽と地球の距離と、太陽の半径との比率を用いて変換する。太陽から地球までの距離が $r = 1.496 \times 10^{11} \text{ m}$ 、太陽の半径が $6.955 \times 10^8 \text{ m}$ であることから、太

²小川雄一, 天文年鑑 2014 年版, 天文年鑑編集委員会, 誠文堂新光社, pp. 188–190, 2013.

陽表面での輝度に変換すると,

$$1370 \text{ W/m}^2 \times \left(\frac{1.496 \times 10^{11} \text{ m}}{6.955 \times 10^8 \text{ m}} \right)^2 = 6.339 \times 10^7 \text{ W/m}^2,$$

のように計算できる。この輝度をステファン・ボルツマンの法則に代入すると,

$$T = \left(\frac{\tilde{K}}{\tilde{\sigma}} \right)^{1/4} = \left(\frac{6.339 \times 10^7 \text{ W/m}^2}{5.670 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2\text{K}^4} \right)^{1/4} \simeq 5782 \text{ K},$$

が得られる。このような高温は温度計を用いて直接測ることもできず, しかも距離も遠い。その条件で温度がわかるのは黒体放射理論の大きな成果である。

太陽系の惑星が太陽放射との間で熱平衡の状態を仮定したときの惑星と月の表面温度をステファン・ボルツマンの法則を用いて算出した。その算出結果を表6.1に示す。なお, 計算のために用いた軌道長半径と反射能は, 天文年鑑³を参照した。計算にあたり, 反射能が

表 6.1: 熱平衡を仮定した場合の惑星と月の表面温度

惑星	軌道長半径 [au]	反射能	黒体放射温度 [°C]
水星	0.387	0.11	342
金星	0.723	0.75	55
地球	1.000	0.37	78
火星	1.524	0.15	34
木星	5.203	0.52	-129
土星	9.537	0.47	-164
天王星	19.189	0.51	-198
海王星	30.070	0.41	-210
月	1.000	0.07	114

示す比率のエネルギーは宇宙空間に逃げ, 残りのエネルギーが地表を温めるという考えで計算した。この計算結果の中で, 金星の温度が知られているよりもずいぶん低い値, 特に, 地球の表面温度より低く算出されているのは奇妙である。それは, 金星の反射能が0.75であるので, 照射されたエネルギーの4分の1しか惑星を温めるのに使われないからである。地球の反射能も水星や火星(地球型惑星)に比べると大きい。一方, 木星型の惑星は主成分が水素やヘリウムなので, 反射能が高くなっている。これらの惑星については, 計算された温度が大気境界面の温度と考えてもらいたい。水星, 火星, 月は大気が薄く, 太陽照射のほとんどが地表面に当たるので, 算出された値は, その天体での最高表面温度に近いだろう。地球や金星は, 大気の下に岩石質の地表面が存在するのだが, 大気や海の影響があるので, 簡単な計算では表面温度を算出できないだろう。特に, 金星の場合, 濃い大気が積み重なり, 地表面では90気圧に達する。その場合, 断熱圧縮によって温度が上昇する。金星の地表面での気温は400°Cを超えるらしい。

³上と同じ文献。

6.5 キルヒホッフの法則

前節で既に示したように、黒体から放射される電磁波のエネルギーは、その黒体の材質によらず温度と周波数の関数で記述される。この事実は、キルヒホッフによる主張であるため、キルヒホッフの法則と呼ばれる。

キルヒホッフの法則を簡単に示すには、図 6.5 のように二つの物質 C と C' を向かい合わせた場合を考えればよい。ある絶対温度 T において、周波数 ν の電磁波は、物質 C と C' で、それぞれ、 $a(\nu, T)$ と $a'(\nu, T)$ の比率でエネルギーを吸収すると仮定しよう。黒体 C からエネルギー $E(\nu, T)$ が放射されると、物質 C' はエネルギー $a'(\nu, T) E(\nu, T)$ を吸収する。

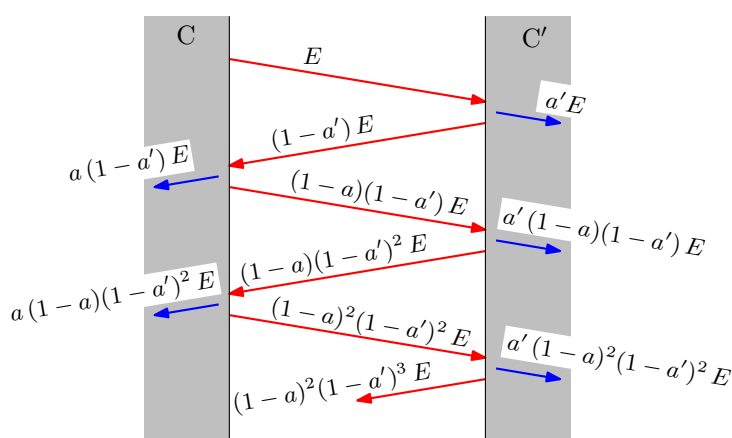


図 6.5: 物質間での反射と吸収 (C が放射源)

ここから、煩雑なので関数の依存性を表す ν と T を省略する。エネルギー $(1-a')E$ が反射して C に戻ってくる。そのうち、 $a(1-a')E$ が吸収され、一方、 $(1-a)(1-a')E$ が、再び、反射して物質 C' に照射される。さらに、物質 C' で反射されて戻ってきたエネルギーのうち、黒体 C に吸収されるエネルギーは、 $a(1-a)(1-a')^2 E$ となる。これを繰り返せば、物質 C で吸収されるエネルギーは、

$$\begin{aligned} & a(1-a')E + a(1-a)(1-a')^2 E + a(1-a)^2(1-a')^3 E + \dots \\ &= \frac{a(1-a')E}{1-(1-a)(1-a')} = \frac{a(1-a')E}{a+a'-aa'} \end{aligned}$$

となる。この数式の左辺から右辺を得るには、加算される各項が公比 $(1-a)(1-a')$ の等比数列であることに気づけばよい。つまり、この数式は等比級数である。等比級数の公式にしたがえば右辺が得られる。

一方、図 6.6 のように、物質 C' からエネルギー E' が放射され、上と同様に、黒体 C と C' の間で反射を繰り返すと考えよう。その場合、物質 C で吸収されるエネルギーは、

$$aE' + a(1-a)(1-a')E' + a(1-a)^2(1-a')^2 E' + \dots$$

$$= \frac{a E'}{1 - (1 - a)(1 - a')} = \frac{a E}{a + a' - aa'}$$

となる。この場合も、左辺が等比級数になっているので、ただちに右辺が得られる。

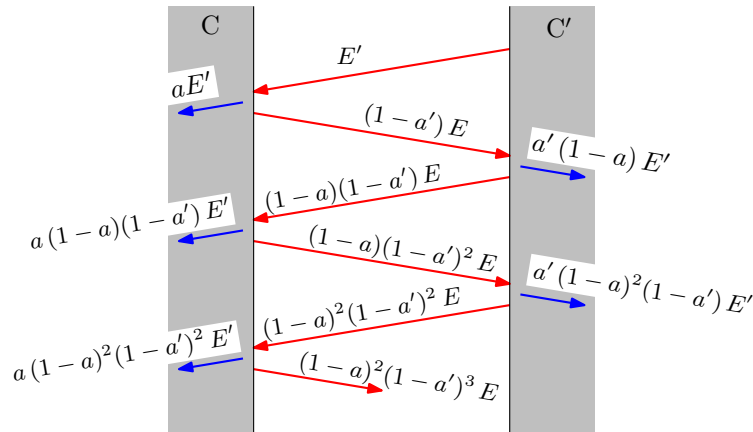


図 6.6: 物質間での反射と吸収 (C' が放射源)

続いて、物質 C でのエネルギーの収支を考えよう。系全体が熱平衡状態であるとすれば、物質 C は一定温度を保つはずなので、放出されるエネルギーと流入するエネルギーが等しいはずである。放出されるエネルギーは E であり、流入するエネルギーは先ほど計算した等比級数である。すなわち、物質 C でのエネルギーの収支は、

$$\frac{a(1-a')E}{a+a'-aa'} + \frac{aE'}{a+a'-aa'} = E,$$

で表される。この数式を整理すると、

$$\frac{E(\nu, T)}{a(\nu, T)} = \frac{E'(\nu, T)}{a'(\nu, T)}, \quad (6.7)$$

が得られる。この数式に含まれる $a(\nu, T)$ と $a'(\nu, T)$ は吸収されるエネルギーの比率を表し、**吸収能**と呼ばれる。黒体はエネルギーをすべて吸収する物体であるので、吸収能が 1 に等しい。ここで、物質 C' を黒体とすると、関係式 (6.7) は、

$$E'(\nu, T) = \frac{E(\nu, T)}{a(\nu, T)},$$

のように書き換えられる。この数式の左辺は周波数と絶対温度で決まる値である。これに対し、右辺の $E(\nu, T)$ は吸収能 $a(\nu, T)$ に応じて大きくも小さくもなる。つまり、 $E(\nu, T)$ は材質に依存する値である。放射エネルギー $E(\nu, T)$ は、 $a(\nu, T) = 1$ のとき最大となる。言い換えると、あらゆる物質の中で黒体が最も放出エネルギーが大きいのだ。そのとき、物質による依存性が数式から消えるので、黒体の放出エネルギーは材質に依存せず、周波数と絶対温度のみに依存すると結論づけられる。

6.6 ウィーンの変位則

溶鉱炉の温度を炉内の光の周波数から計測する方法を直接的に与えるのがウィーンの変位則 (1893 年) である。ウィーンの変位則によると、放射される電磁波の周波数は温度に比例するのだ。本項ではその事実を証明しよう。

断熱変化を考えてみよう。断熱変化は、外部から熱量を加えない変化、あるいはエントロピー一定 ($dS = 0$) の変化であるので、

$$dU = -p dV = -\frac{u}{3} dV,$$

なる関係式が成り立つ。容器全体の内部エネルギーと内部エネルギー密度の間に $U = uV$ の関係があるので、 $dU = u dV + V du$ であり、その関係を上の数式に代入すると、

$$\frac{4}{3}u dV + V du = 0,$$

のように変形される。この微分方程式を解くと、

$$u^3 V^4 = \text{const},$$

が導かれる。前節で導出したステファン・ボルツマンの法則によると、 $u \propto T^4$ であるので、

$$T^3 V = \text{const},$$

が導出される。ここで、改めて注意しておこう。内部エネルギー密度が温度の 4 乗に比例することは、理想気体ではありえないことである。議論を進めるうちに、理想気体ではあり得ない結果がいつの間にか導き出されて混乱するかもしれない。理想気体の場合、容器に閉じ込められた分子の数は一定であった。それに対して、電磁波は温度が変化すると、熱平衡の状態が変わり、空洞内の壁による放射と吸収の釣り合いが変化する。その結果、電磁波を構成する基本粒子 (光子) の個数が変化するのだ。そのため、理想気体ではありえない性質が導き出される。

さらに議論を進めるため、半径 r の球の内部に閉じ込められた電磁波について考えよう。この球は、単位時間あたり v の割合で半径が小さくなっているとする。内部の電磁波は、球の中心に向かって速度 v で縮む壁に入射角 θ で衝突するため、衝突するたびに、 $\Delta\nu = 2v\nu \cos\theta/c$ だけドップラ効果のため周波数が上昇する。ここで、電磁波の周波数を ν とした。既に考察したように、電磁波は単位時間あたり $c/2r \cos\theta$ 回だけ衝突するので、微小時間 dt の間に、

$$d\nu = \frac{c}{2r \cos\theta} \Delta\nu = \frac{v\nu}{r} dt,$$

だけ周波数が上昇する。ここで、球の体積とその変化率が、

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3, \quad dV = 4\pi r^2 v dt,$$

であることに注意すると,

$$\frac{d\nu}{\nu} + \frac{dV}{3V} = 0,$$

が導かれる。この微分方程式を解くと,

$$\nu^3 V = \text{const},$$

が得られる。上で考察したように, $T^3 V$ が一定であるので,

$$\nu \propto T,$$

が得られる。すなわち, 電磁波の周波数 ν は温度 T に比例することを意味する。このように, 温度の上昇とともに放射される電磁波の周波数が高く偏移する法則は**ウィーンの変位則**と呼ばれる。この法則を用いれば, 放射される電磁波 (光) の周波数を測定することによって温度が測定できるのである。とはいえ, 温度 T の炉が放射する電磁波の周波数が単一周波数 ν であるとは考えにくい。きっと, 周波数軸上に放射エネルギーの分布が形成され, その代表周波数 (平均周波数) が ν となるに違いない。その周波数軸上の放射エネルギー分布は次項で求めるとしよう。

6.7 ウィーン放射法則

ウィーンの変位則によると $\nu \propto T$ が成立するが, T が与えられたからといって放射される電磁波の周波数が一意的に決まるわけではない。それは, 理想気体にマクスウェル・ボルツマンの法則を適用したときに, 温度 T に対して速さ v の分子が確率密度を形成していたことから予想できる。マクスウェル・ボルツマンの法則での確率密度に相当し, ウィーンの変位則と結びつくような周波数 ν における分布関数を考えてみよう。

電磁場の内部エネルギーを温度 T の関数として, $u(T)$ と書くことにしよう。そのとき, 周波数 ν から $\nu + d\nu$ の区間に対応するエネルギーを $u(\nu, T) d\nu$ とする。この関数がマクスウェル・ボルツマンの法則における確率密度に相当する関数である。関数 $u(\nu, T)$ は積分によって, 内部エネルギー:

$$u(T) = \int_0^{\infty} u(\nu, T) d\nu,$$

と関係づけられる。温度が T_0 の場合, 周波数 ν_0 から $\nu_0 + d\nu_0$ の区間に対応する内部エネルギーは $u(\nu_0, T_0) d\nu_0$ と書くことができる。当然, ν_0 をゼロから無限大まで積分すると $u(T_0)$ となるはずだから,

$$u(T_0) = \int_0^{\infty} u(\nu_0, T_0) d\nu_0,$$

と書ける。ステファン・ボルツマンの法則より、 $u(T)/T^4 = u(T_0)/T_0^4$ が成立するはずなので、内部エネルギーを計算するための積分は、

$$\int_0^\infty u(\nu, T) d\nu = \frac{T^4}{T_0^4} \int_0^\infty u(\nu_0, T_0) d\nu_0,$$

なる等式を満足するはずである。この等式を満たす $u(\nu, T)$ を決定する手段として、積分記号を外しても等式が成立すると仮定するのは厳しすぎる要請かもしれないが、あえてその厳しすぎる要請を試みよう。先ほど、 ν が T に比例することを示したので、 $\nu = (T/T_0)\nu_0$ 、 $d\nu = (T/T_0)d\nu_0$ となるはずだ。これを利用すると、

$$\begin{aligned} u(\nu, T) d\nu &= \frac{T^4}{T_0^4} u(\nu_0, T_0) d\nu_0 \\ &= \frac{T^4}{T_0^4} u\left(\frac{T_0}{T}\nu, T_0\right) \frac{T_0}{T} d\nu, \end{aligned}$$

なる等式が得られるので、

$$u(\nu, T) = \frac{T^3}{T_0^3} u\left(\frac{T_0}{T}\nu, T_0\right), \quad (6.8)$$

が得られる。ここで、 T_0 をある基準温度、すなわち、定数と仮定すれば、単位周波数あたりのエネルギー密度 $u(\nu, T)$ は、

$$u(\nu, T) = \alpha \nu^3 f(\nu/T), \quad (6.9)$$

のような関数で書くことができる。この数式を得るには、 ν が T に比例することを利用した。この数式に用いた α は比例定数、 $f(\nu/T)$ は任意の関数である。関数 $f(\nu/T)$ は周波数 ν と温度 T の比 ν/T の関数であるので、 T が上昇すれば関数は ν 軸上で、 T の上昇分だけ引き伸ばされる。もし、 $f(\nu/T)$ を最大にする ν が存在するならば、それは T に比例するということだ。この特徴は ν (の平均値?) が T に比例する事実と合致している⁴。

もう少し厳しい制約を与えて、関数 $f(\nu/T)$ の正体を推定してみよう。ここでも ν が T に比例するという特徴を利用するのであるが、エネルギー分布 $R(\nu, T)$ が最大値をとる周波数 ν が T に比例すると考えてみるのだ。そのような ν を特定するには、 $R(\nu, T)$ を ν について微分した導関数がゼロになる ν を探せばよい。導関数を計算してみると、

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \nu} u(\nu, T) &= 3\alpha \nu^2 f\left(\frac{\nu}{T}\right) + \alpha \frac{\nu^3}{T} f'\left(\frac{\nu}{T}\right) \\ &= \alpha \nu^2 f\left(\frac{\nu}{T}\right) \left[3 + \frac{\nu}{T} \frac{f'(\nu/T)}{f(\nu/T)} \right] = 0, \end{aligned}$$

なる方程式が得られる。ただし、導関数 $f'(\nu/T)$ は、 $f(\xi)$ を ξ について微分した後 $\xi \equiv \nu/T$ を代入して得られた関数である。この方程式が T に比例する ν を解にもつためには、

⁴すぐに判明するが、残念ながら、 $f(\nu/T)$ が最大値をとるのは $\nu = 0$ のときであるので、 $f(\nu/T)$ の特徴が直接的に $\nu \propto T$ に対応するわけではない。

$f'(\nu/T)/f(\nu/T)$ が定数でなければならない。そこで、ある定数 γ を用いて、

$$f'(\nu/T) = -\gamma f(\nu/T),$$

とすると、 $f(\nu/T) = \tilde{A}e^{-\gamma\nu/T}$ が得られる。ただし、 \tilde{A} は任意の積分定数である。したがって、周波数 ν についてのエネルギー分布は、

$$u(\nu, T) = A\nu^3 e^{-\gamma\nu/T}, \quad (6.10)$$

となる。この分布関数は**ウィーン**の放射法則と呼ばれる。ここで、 $A \equiv \alpha\tilde{A}$ である。つまり、 A は定数である。この法則は1896年にウィーンによって導出された。ウィーンは実験データから定数 γ と A を決定したようだ。既に知られている定数 ($A \simeq 6.18 \times 10^{-58} \text{ J}\cdot\text{s}^4/\text{m}^3$) を用いてウィーン放射法則にしたがって内部エネルギーの周波数分布を計算すると、図6.7のようになる。確かに、温度の上昇とともに周波数分布のピークが高周波にシフトしていることがわかる。

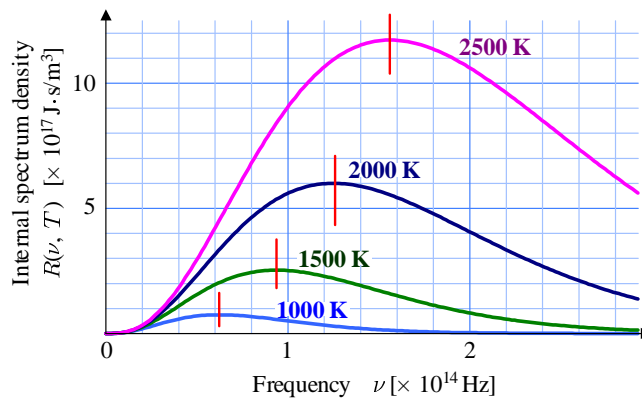


図 6.7: ウィーン放射法則で計算した内部エネルギーの周波数分布

図6.7を見ると、白熱電球の照明機器としての効率の悪さがよくわかる。グラフに描かれた温度 2500 K は白熱電球のフィラメントの温度に近い。その温度で放射される電磁波は、大部分が赤外線であるのだ。トンネルの照明に用いられるナトリウム光の周波数が $5.08 \times 10^{14} \text{ Hz}$ であることを考えると、2500 K の温度でさえ、可視光が放射される割合が小さいことがこの図からわかるのである。

ウィーン放射法則は、高周波の領域で実験結果とよく一致した。本章の後の節で、ウィーン放射法則と正確な分布則との比較を示すが、周波数分布がピークとなる周波数の1.5倍以上の周波数では、ウィーン放射法則はよい近似となる。低い周波数領域では、次節で説明するレイリー・ジーンズの法則がよい近似となる。

検算のため $u(\nu, T)$ を ν についてゼロから無限大まで積分し、内部エネルギー密度が、ステファン・ボルツマンの法則のように T^4 に比例することを検証しておく。積分を実行す

ると,

$$u(T) = \int_0^{\infty} u(\nu, T) d\nu = \frac{6CT^4}{\gamma^4},$$

となる。したがって、ウィーンの放射法則は内部エネルギー密度 u が T^4 に比例することと合致している。

ウィーンの放射法則は、後に発見される物理学の重要な事実を示唆している。その事実は、光量子の存在である。エネルギーのスペクトル密度 (6.10) に含まれる指数関数 $e^{-\gamma\nu/T}$ が統計力学におけるボルツマン因子に類似している。第5章で議論したボルツマン分布によると、エネルギー ϵ の粒子に関する統計は、ボルツマン因子 $e^{-\epsilon/k_B T}$ を伴う。ウィーンの放射法則に現れる指数関数がボルツマン因子であると仮定すると、ウィーンの放射法則は、 $h \equiv \gamma k_B$ なる定数を用いると、

$$u(\nu, T) = A\nu^3 e^{-h\nu/k_B T},$$

のように書き換えられる。つまり、電磁波は $\epsilon = h\nu$ のように周波数に比例するエネルギーをもつ粒子の流れである可能性があるのだ。この推測に基づき、(6.7) に含まれる未知数 A をボルツマン分布から決定しようと試みる読者がいるかもしれない。しかし、ここまで議論した内容だけでは条件不足であり、決定できない。未知数 A は、第6.9節で議論するプランクの共振子を用いれば決定できる。

6.8 レイリー・ジーンズの法則

前節で取り扱ったウィーンの放射法則は、高い周波数領域で黒体放射の周波数分布を近似することができた。それとは逆に、低い周波数領域での周波数分布を近似することができる方法として、レイリー・ジーンズの法則がある。その法則は、1900年にレイリー (Rayleigh) が古典論を用いて放射される光の周波数の分布則を導出し、その後、ジーンズ (Jeans) が、電磁気学を用いて厳密に導出した法則である。

レイリー・ジーンズの法則は、低い周波数領域での黒体放射を計算できるだけでなく、ウィーンの放射法則で未知数とされていた比例係数さえ理論的な考察で予想していたことにその価値がある。導出された分布則は、

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi k_B T \nu^2}{c^3}, \quad (6.11)$$

なる公式である。この公式は、特定の温度の空洞内部において、ある周波数の電磁波が単位体積、単位周波数あたりに含むエネルギーを与える。MKSA 単位系では、この量は $\text{J}\cdot\text{s}/\text{m}^3$ なる単位で記述される。

温度 T で熱平衡状態にある空洞の中での電磁波のエネルギーの周波数分布を調べていこう。簡単のため、ここでは空洞は1辺の長さが L の立方体であるとし、立方体の側面は $x = \pm L/2, y = \pm L/2, z = \pm L/2$ である。真空中の電磁場におけるマクスウェル方程式から、電場 \mathbf{E} は、

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0,$$

なる波動方程式を満足する。ここで、 c は光速である。電場 \mathbf{E} は3次元ベクトルであるので、3つの成分を含むのだが、それはすべて同一の波動方程式 (6.8) を満たすので、電場の x 成分のみについて議論しよう。電場の x 成分を $E(\mathbf{x}, t)$ と書くことにして、これを空間座標についてのフーリエ変換で記述すると、

$$E(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \hat{E}(\mathbf{k}, t) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} d^3\mathbf{k}, \quad (6.12)$$

となる。ここで、 $\hat{E}(\mathbf{k}, t)$ が電場 $E(\mathbf{x}, t)$ のフーリエ変換である。つまり、この数式は逆フーリエ変換である。この数式を波動方程式 (6.8) に代入すると、フーリエ変換 $\hat{E}(\mathbf{x}, t)$ は、

$$\frac{\partial^2 \hat{E}}{\partial t^2} + c^2 \mathbf{k}^2 \hat{E} = 0,$$

なる方程式を満たすことが導かれる。この方程式は、周波数 ν の調和振動子の運動方程式:

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + (2\pi\nu)^2 x = 0,$$

と同じ形の方程式であるので、電磁波は周波数:

$$\nu = \frac{c|\mathbf{k}|}{2\pi} = \frac{c}{2\pi} \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2},$$

である調和振動子の集合体であると考えてよい。この電磁波は、1辺の長さが L の立方体に閉じ込められているので、それを考慮した境界条件を満足しなければならない。立方体の向かい合った2つの平面で波動関数が同一の値をとると仮定すると、

$$\begin{aligned} E(-L/2, y, z, t) &= E(L/2, y, z, t), \\ E(x, -L/2, z, t) &= E(x, L/2, z, t), \\ E(x, y, -L/2, t) &= E(x, y, L/2, t), \end{aligned} \quad (6.13)$$

なる条件を設定すべきである。第1の境界条件を (6.12) に適用すると、

$$\frac{2i}{(2\pi)^3} \int \hat{E}(\mathbf{x}, t) e^{-i(k_y y + k_z z)} \sin \frac{k_x L}{2} d^3\mathbf{k} = 0,$$

が得られる。例えば $\hat{E}(\mathbf{x}, t) \equiv 0$ ならばこの方程式が満たされるのだが、それは、電場が存在しないことを意味する無意味な解である。そのような無意味な解を避けるには、

$\sin(k_x L/2) = 0$ のときだけ $\hat{E}(\mathbf{x}, t) \neq 0$ となる解を採用すればよい。そのような都合のよい電場のフーリエ変換 $\hat{E}(\mathbf{x}, t)$ はディラックのデルタ関数を用いて、

$$\begin{aligned}\hat{E}(\mathbf{x}, t) &= b(\mathbf{x}, t) \delta\left(\sin \frac{k_x L}{2}\right) \\ &= \sum_{n_x=-\infty}^{\infty} a\left(\frac{2\pi n_x}{L}, k_y, k_z, t\right) \delta\left(k_x - \frac{2\pi n_x}{L}\right),\end{aligned}\quad (6.14)$$

なる形で記述されるべきである。ここで、 $a(\mathbf{x}, t)$ と $b(\mathbf{x}, t)$ は未定の関数である。未定なので特に重要ではないが、これらの関数の間には、

$$a(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{iL} b(\mathbf{x}, t)$$

なる関係が成立する。数式 (6.14) は、立方体に閉じ込められた電磁波の波数がとびとびの値しかとれないことを意味する。さらに、第2と第3の境界条件を課すと、フーリエ変換 $\hat{E}(\mathbf{k}, t)$ が、

$$\hat{E}(\mathbf{x}, t) = \sum_{n_x, n_y, n_z} a(\mathbf{n}, t) \delta\left(k_x - \frac{2\pi n_x}{L}\right) \delta\left(k_y - \frac{2\pi n_y}{L}\right) \delta\left(k_z - \frac{2\pi n_z}{L}\right),$$

のように書けることは容易に予想できるだろう。この結果を逆フーリエ変換すると、

$$E(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \hat{E}(\mathbf{x}, t) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} d^3\mathbf{k} = \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_{n_x, n_y, n_z} a(\mathbf{n}, t) e^{2\pi i \mathbf{n}\cdot\mathbf{x}/L}, \quad (6.15)$$

が得られる。この数式は、1辺の長さが L である立方体に閉じ込められた電磁波の周波数が、

$$\nu = \frac{c}{L} \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2},$$

のようにとびとびの値をとることを意味している。電磁波の周波数分布は、周波数 ν をもつ調和振動子の個数を計算し、調和振動子1個あたりのエネルギーを乗じれば得ることができる。

第5章で説明したボルツマンの分布則によると、エネルギーの平均値は、

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{\iint \epsilon e^{-\epsilon/k_B T} d^3\mathbf{x} d^3\mathbf{p}}{\iint e^{-\epsilon/k_B T} d^3\mathbf{x} d^3\mathbf{p}}, \quad (6.16)$$

で与えられる。この問題において、 ϵ は電磁波の基本要素となる調和振動子のエネルギー:

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m} + \frac{\lambda x^2}{2},$$

である。この数式に含まれる質量 m は、電磁波の基本要素の質量に相当するかもしれないが、特に気にせず計算を進めてみよう。この量を代入して、平均エネルギーの分子と分母を個別に計算すると、

$$\begin{aligned} \text{Numer} &= \iiint \epsilon e^{-\epsilon/k_B T} d^3 \mathbf{x} d^3 \mathbf{p} = 2\pi k_B^2 T^2 \sqrt{\frac{m}{\lambda}}, \\ \text{Denom} &= \iiint e^{-\epsilon/k_B T} d^3 \mathbf{x} d^3 \mathbf{p} = 2\pi k_B T \sqrt{\frac{m}{\lambda}}, \end{aligned}$$

が得られる。したがって、 $\langle \epsilon \rangle = k_B T$ となり、調和振動子 1 個の平均エネルギーが $k_B T$ であることを意味する。計算結果として、電磁波の基本要素の質量である m が消えてくれた。もともと、 m は物理的に意味不明な値であったので、消えてくれたことは幸運であった。しかも、波長 λ も消えてくれたので、この平均エネルギーは調和振動子の周波数とは無関係で、温度のみに依存する量である。

周波数 ν の調和振動子の数は、3次元の個数空間において半径 $\nu L/c$ で厚さ $L d\nu/c$ の球殻に含まれる格子点 $[n_x, n_y, n_z]$ の個数を求めればよい。その球殻の体積は、

$$N_\nu d\nu = 4\pi \left(\frac{\nu L}{c} \right)^2 \cdot \frac{L d\nu}{c} = \frac{4\pi \nu^2 L^3}{c^3} d\nu,$$

である。この体積は隣り合う格子点がつくる直方体の体積を単位とした量であるので、この量が球殻に含まれる格子点の個数と等しい。したがって、この球殻に位置する調和振動子のエネルギーの総和は、

$$\epsilon N_\nu d\nu = \frac{4\pi k_B T \nu^2 L^3}{c^3} d\nu,$$

となる。ところが、電磁が横波であり、電場の方向には 2 つの自由度がある。言い換えると、伝搬方向が z 軸方向の電磁波なら、電場が x 軸方向を向くものと、 y 軸方向を向くものがあるということだ。つまり、 N_ν は 2 倍されるべきであるのだ。その結果に $V^3 d\nu$ の逆数を乗じると、単位体積あたり、単位周波数あたりのエネルギーが算出できる。その結果は、

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi k_B T \nu^2}{c^3},$$

となる。これがレイリー・ジーンズの法則である。この法則の大きな成果は、得られた数式に未知数が含まれていないことである。それがウィーンの放射法則との大きな違いである。

レイリー・ジーンズの法則 (6.11) をグラフ表示すると図 6.8 のような曲線 (Rayleigh-Jeans) を描く。この図の True distribution と書いた曲線が実験で確認される実際の分布関数である。レイリー・ジーンズの法則は、周波数 ν が小さい領域で実際の分布と一致するが、大きくなると周波数の自乗に比例して発散する。この分布関数は当然ながら、周波数全体にわたって積分すると発散するので、内部エネルギーを特定できない。したがって、

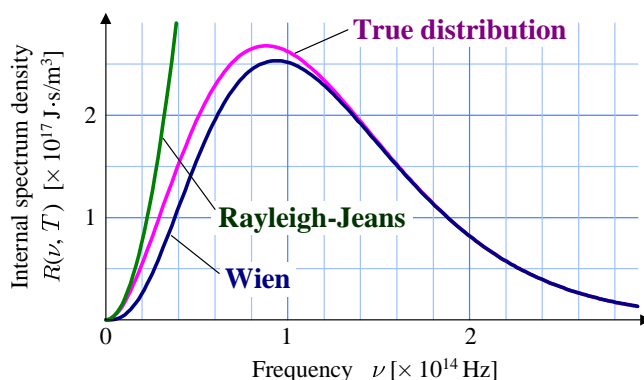


図 6.8: 黒体放射の放射分布の比較 ($T = 1500 \text{ K}$)

レイリー・ジーンズの法則は、ステファン・ボルツマンの法則を説明できない。一方、図 6.8 の Wien と記した曲線がウィーンの放射法則による分布関数である。ウィーンの放射法則は周波数 ν が大きいときに実際の分布関数をよく近似できている。

レイリー・ジーンズの法則が周波数 ν が小さい領域で実際の分布と一致すると書いたものの、図 6.8 では一致する領域が狭すぎて確認しづらい。それならば、グラフを両対数目盛で描いてみよう。そのグラフが図 6.9 である。レイリー・ジーンズの法則では、 $R(\nu, T)$

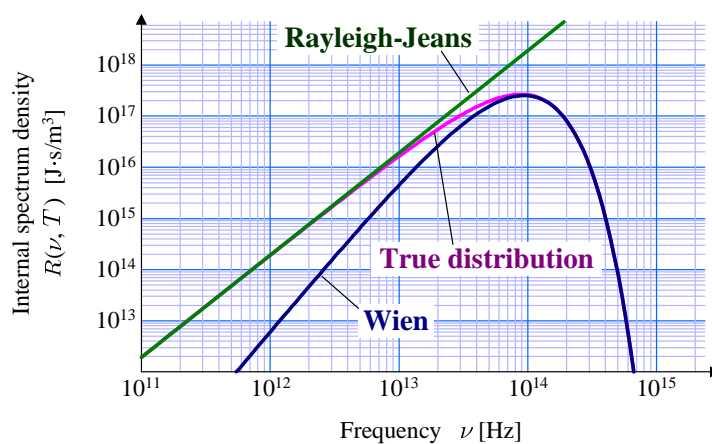


図 6.9: 両対数目盛での黒体放射の放射分布の比較 ($T = 1500 \text{ K}$)

が ν^2 に比例するので両対数目盛で描いたグラフは直線になる。両対数目盛で描くと、確かに低周波数の領域でレイリー・ジーンズの法則が実際の分布と一致することがわかる。また、対数的に (割合で) 見ると、ウィーンの法則は低周波領域で実際の分布と大きく異なる。

6.9 共振子による電磁放射

高温の物質分子は熱運動をする。気体であれば自由に飛び回るし、固体であれば振動する。物質構成分子は、電子や陽子のように荷電粒子によって構成されている。荷電粒子は加速度運動によって電磁波を放射するため、高温の物質は電磁波を放射するのだ。それが黒体放射のメカニズムである。そのメカニズムを解析するため、電場の中の振動子について考察しよう。

6.9.1 プランクの共振子

プランクの放射法則では、黒体を構成する分子の熱運動によって放射された電磁界が構成分子をさらに励起する。電磁波を放射することによって構成分子はエネルギーを失うわけだが、励起されることによってエネルギーを与えられる。黒体の壁を構成する分子は、そのようなメカニズムで熱平衡状態を保っているのである。

カルテシアン座標系の z 軸方向に振動する振動子を考えよう。その振動子は質量が m で、電荷 e で帯電しているとする。電荷の有無に関わらず、1次元の振動子に作用する力は、

$$m\ddot{z} + 2m\rho\dot{z} + m\omega_0^2 z = F_z,$$

なる数式で書かれる。なお、 z の上に示したドットは時間微分であり、ドットの個数は微分の階数を意味する。左辺の第2項は減衰抵抗、第3項は変位を元に戻す復元力である。さらに、右辺は振動子に加えられる外力である。減衰抵抗と外力がなければ、振動子は減衰することなく角速度 ω_0 で単振動を持続する。この角速度は固有角速度と呼ばれる。荷電粒子は振動すると電磁波を放射するため、エネルギーを失い、運動にブレーキがかかる。そのブレーキとなる力は、

$$2m\rho\dot{z} = -\frac{e^2}{6\pi\epsilon_0 c^3} \ddot{z}, \quad (6.17)$$

に等しく、電磁放射の反作用と呼ばれる。なお、 e は振動子の電荷である。この関係式は二つの観点において違和感を抱かせるかもしれない。第1の違和感は、右辺に負の符号が現れることだ。第2の違和感は、左辺と右辺の微分の階数が異なることだ。第1の違和感は、電磁波の反作用が加速度の増加方向 \ddot{z} と同一方向を向いていることに起因する。つまり、電磁放射の反作用は電磁波加速度の増加を助けることになり、粘性抵抗のように振動子のブレーキになっているか疑問があるということだ。一例として、 $z = z_0 \cos \omega t$ と考えてみればよい。その場合、 $\dot{z} = -z_0 \omega \sin \omega t$ であり、 $\ddot{z} = z_0 \omega^2 \cos \omega t = -\omega^2 z$ となるので、 \ddot{z} が速度ベクトル \dot{z} とは反対方向を向いていることがわかる。任意の振動は、三角関数の重ね合わせで表現できるので、電磁波の反作用が振動子にブレーキをかける力であることがわか

る。しかも、 $\ddot{z} = -\omega^2 z$ であるので、左辺と右辺の微分の階数の違いも解消できた。したがって、関係式 (6.17) を設定してもよいということだ。

注目している振動子が電場の中にあるとしよう。電場の z 成分を $E_z(\omega) \sin \omega t$ とすると、この電場は振動子に $eE_z(\omega) \sin \omega t$ の力を作用する。したがって、その振動子の運動方程式は、

$$m\ddot{z} + 2m\rho\dot{z} + m\omega_0^2 z = C(\omega) \sin \omega t, \quad (6.18)$$

と書くことができる。ただし、

$$2m\rho\dot{z} = \frac{e^2}{6\pi\epsilon_0 c^3} \ddot{z}, \quad C(\omega) = eE_z(\omega),$$

とおいた。なお、外部の電場が一般的に、 ω の単一周波数であるとは考えにくい。一般には、あらゆる周波数成分 $C(\omega) \sin(\omega t + \phi(\omega))$ を重ね合わせた電場であると考えればよい。ここでは、一般的な外部電場のうち角速度 ω の成分のみを書いていると思ってほしい。その意味で、電場の振幅を ω の関数として、 $C(\omega)$ なる記号で記述している。微分方程式 (6.18) は非斉次の微分方程式である。非斉次の微分方程式の解は、右辺をゼロとした斉次の微分方程式の解 (一般解) と、その非斉次の微分方程式の特解の和で表される。特解とは、比較的安易に予想できる解のことだと思えばよい。この問題において、一般解は角速度 ω_0 で振動するが、減衰振動となるため、長い時間が経過するとゼロになるはずである。したがって、興味のある解は特解のみである。特解として、

$$z = D(\omega) \sin(\omega t + \delta(\omega)),$$

なる形を想定しよう。確かに、微分方程式から安易に予想できる解である。ここでも、振幅 $D(\omega)$ と位相差 $\delta(\omega)$ も角速度 ω の関数とした。微分方程式を満たすように $D(\omega)$ と $\delta(\omega)$ を決定して特解を特定しよう。特解として設定した z を微分方程式 (6.18) に代入すると、

$$mD(\omega) (\omega_0^2 - \omega^2) \sin(\omega t + \delta(\omega)) + 2m\rho D(\omega) \omega^3 \cos(\omega t + \delta(\omega)) = C(\omega) \sin \omega t,$$

が得られる。この数式が恒等的に成立するためには、

$$D(\omega) = \frac{C(\omega)}{m \sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\rho^2 \omega^2}}, \quad (6.19a)$$

$$\tan \delta(\omega) = -\frac{2\rho\omega}{\omega_0^2 - \omega^2}, \quad (6.19b)$$

でなければならない。したがって、未知数であった $D(\omega)$ と $\delta(\omega)$ が得られ、微分方程式の特解が定まったことになる。

非斉次の微分方程式の解 微分方程式の公式として知られていることだが、非斉次の微分方程式の解が、斉次の解である一般解と、非斉次の微分方程式か

ら容易に予想できる特解の和であることが狐につままれたような気がするかもしれない。横道にそれるが、その事実を示しておこう。微分方程式が線形演算であることから、任意の線形演算子 D を用いて、非斉次の微分方程式を、

$$Df(t) + F(t) = 0,$$

と書いたとしよう。この微分方程式の一般解を $f_0(t)$ 、特解を $f_1(t)$ とすると、

$$Df_0(t) = 0,$$

$$Df_1(t) + F(t) = 0,$$

と書けるはずである。演算子 D が線形であることに注意して、これら2つの数式の和を計算すると、

$$D(f_0(t) + f_1(t)) + F(t) = 0,$$

となる。この数式は、一般解と特解の和 $f_0(t) + f_1(t)$ が非斉次の微分方程式の解であることを意味するのだ。しかも、この証明方法によると、演算が線形であることを規定しているだけであり、微分方程式の階数については一切、述べていない。したがって、この性質は、いかなる線形の微分方程式に関して成立する。¶

振幅 $D(\omega)$ は、図 6.10 に示すように、 ω_0 の近傍で急激に変化する。これは共振と呼ばれる現象で、系の固有振動数に極めて近い周波数で外部から力を印加したとき振動が増加する現象である。例えば、ブランコの振動に合わせてこぐと振れ幅が大きくなる。勝手なタイミングでこいでも振れ幅は大きくならない。振れ幅が大きくなるように漕いでいるのが共振の一例である。図は角速度 ω_0 で共振する現象を表している。その近傍の動きを確認するため、 $\omega = \omega_0 + \Delta\omega$ とおいて $D(\omega)$ を近似すると、

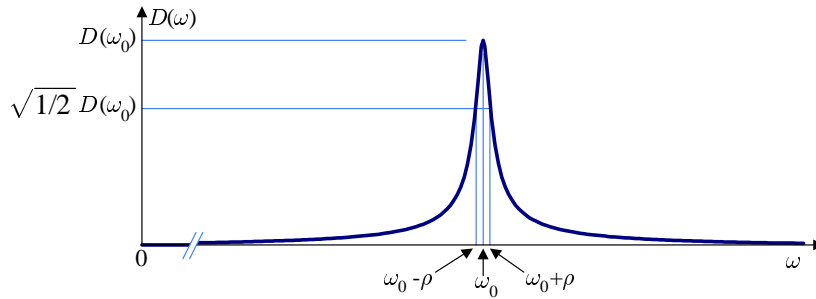
$$D(\omega) \simeq \frac{C(\omega)}{2m\omega_0\sqrt{\Delta\omega^2 + \rho^2}},$$

となる。この近似式は、 $D(\omega)$ が $\omega = \omega_0 \pm \rho$ で振幅が、最大値の $\sqrt{1/2}$ 倍になることを意味している。振幅が $\sqrt{1/2}$ 倍に減衰する角速度の幅を与える ρ をさらに計算してみよう。電磁放射の反作用を表す数式 (6.17) が、 $z = C(\omega) \sin(\omega t + \delta(\omega))$ であることに注意すれば、

$$\frac{e^2}{6\pi\epsilon_0 c^3} \ddot{z} = -\frac{e^2\omega^2}{6\pi\epsilon_0 c^3} z,$$

のように計算でき、これは $-2m\rho z$ と等しいはずである。念を押しておくが、これは z が正弦関数であるから成立するのである。この成立を利用すると、

$$\rho = \frac{e^2\omega^2}{12\pi\epsilon_0 mc^3},$$

図 6.10: 共振子の振幅の周波数依存性 $D(\omega)$

であることがわかる。この数式に対し、 m が電子の質量、 c が光速、 $\omega = 2\pi \times 5.0 \times 10^{14}$ rad/s (可視光の角速度) とすれば、

$$\rho = 9.81 \times 10^{-9} \omega,$$

となる。つまり、可視光を想定した場合、振幅 $D(\omega)$ はその周波数の1億分の1程度の狭い周波数帯域で発振する特性を意味する。すなわち、その振動子は角速度 ω_0 で共振するということである。この振動子は**プランクの共振子**と呼ばれる。

6.9.2 共振子のエネルギー

共振子のエネルギーは、運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの和であるので、

$$\epsilon(\omega) = \frac{1}{2} m \dot{z}^2 + \frac{1}{2} m \omega_0^2 z^2,$$

であるが、これに $z = D(\omega) \sin(\omega t + \delta(\omega))$ を代入すると、

$$\epsilon(\omega) = \frac{mD(\omega)}{2} \left[\omega^2 \cos^2(\omega t + \delta(\omega)) + \omega_0^2 \sin^2(\omega t + \delta(\omega)) \right],$$

のように計算できる。このエネルギーは時間とともに変動する。しかも、想定する ω は可視光と同じくらいの高い角周波数である。このエネルギーを少し長い時間にわたって平均してみよう。平均する時間は、共振振動の周期 $2\pi/\omega$ に比べて十分に長ければよいだろう。ここで、

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos^2 \theta \, d\theta = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos^2 \theta \, d\theta = \frac{1}{2},$$

に注意して計算すると、エネルギーの平均は、

$$\langle \epsilon(\omega) \rangle = \frac{mD(\omega)}{4} (\omega^2 + \omega_0^2), \quad (6.20)$$

となる。さらに、前項で計算した $D(\omega)$ を代入すると、

$$\langle \epsilon(\omega) \rangle = \frac{C(\omega)^2}{4m} \frac{\omega^2 + \omega_0^2}{(\omega_0^2 - \omega^2) + 4\rho^2 \omega^2},$$

が得られる。外力の源である電場があらゆる周波数の積分であるとなれば、 $\langle \epsilon(\omega) \rangle$ を ω について積分すると、共振子のエネルギーが得られる。言い換えると、外力の源である電場がフーリエ変換できるなら、共鳴子のエネルギーはパーセバルの公式を用いて計算できるということである。つまり、

$$\epsilon = \int_0^\infty \langle \epsilon(\omega) \rangle d\omega = \frac{1}{4m} \int_0^\infty C(\omega)^2 \frac{\omega^2 + \omega_0^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\rho^2\omega^2} d\omega,$$

となるはずである。前項で示したように、被積分関数の分母が狭い周波数帯域内で急激に変化するので、 $|\omega - \omega_0|$ が大きくなると、 $[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\rho^2\omega^2]^{-1} \simeq 0$ となる。分母に比べると、電場の周波数依存性 $C(\omega)$ は変化がゆっくりであると考えられる。その理由で、積分に寄与できる範囲で $C(\omega)$ が定数と考え、 $C_0 \equiv C(\omega_0)$ とおいてみる。すると、共振子のエネルギーは、

$$\epsilon = \frac{C_0^2}{4m} \int_0^\infty \frac{\omega^2 + \omega_0^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\rho^2\omega^2} d\omega,$$

のように近似することができる。さらに、積分に寄与する範囲が $\omega \simeq \omega_0$ であることから、

$$\begin{aligned} \epsilon &= \frac{C_0^2}{4m} \int_0^\infty \frac{\omega^2 + \omega_0^2}{(\omega_0 - \omega)^2(\omega_0 + \omega)^2 + 4\rho^2\omega^2} d\omega \\ &= \frac{C_0^2}{8m} \int_0^\infty \frac{1}{(\omega_0 - \omega)^2 + \rho^2} d\omega, \end{aligned}$$

のように数式変形できる。ただし、 ρ も ω^2 に比例するので、これを $\rho \equiv \sigma\omega^2$ とおいてみる。すると、近似的に、

$$\epsilon = \frac{C_0^2}{8m} \int_0^\infty \frac{d\omega}{(\omega_0 - \omega)^2 + \sigma^2\omega_0^4},$$

が成立する。この近似を適用した上で計算を続けると、

$$\begin{aligned} \epsilon &= \frac{C_0^2}{8m} \int_0^\infty \frac{d\xi}{(\omega - \omega_0)^2 + \sigma^2\omega_0^4} = \frac{C_0^2}{8m} \frac{1}{\sigma\omega_0^2} \int_{-1/\sigma\omega_0}^\infty \frac{d\xi}{\xi^2 + \sigma^2\omega_0^2} \\ &= \frac{C_0^2}{8m\sigma\omega_0^2} \left[\arctan \xi \right]_{-1/\sigma\omega_0}^\infty = \frac{C_0^2}{8m\sigma\omega_0^2} \left(\frac{\pi}{2} + \arctan \frac{1}{\sigma\omega_0} \right), \end{aligned}$$

が得られる。なお、この数式変形の第1行目で、 $\xi \equiv (\omega - \omega_0)/\sigma\omega_0^2$ なる置き換えを適用した。ところで、

$$\sigma = \frac{\rho}{\omega^2} = \frac{e^2}{12\pi\epsilon_0 mc^3} = 3.164 \times 10^{-24} \text{ s/rad}, \quad (6.21)$$

のようにきわめて小さい値である。これまでに見てきたように、 ω_0 が 10^{15} rad/s のオーダーであるので、 $\sigma\omega_0 \ll 1$ とみなしてもよい。したがって、 $\arctan(1/\sigma\omega_0) \simeq \pi/2$ が成立するので、

$$\epsilon = \frac{\pi}{8m\sigma\omega_0^2} C_0^2, \quad (6.22)$$

が得られる。現時点では、定数 $C_0 (= C(\omega_0))$ を特定していないが、その正体を次の項で明らかにする。

6.9.3 共振子のエネルギーと空洞放射

これまでに考えた共振子は電磁場の作用で共振している。その電磁場のエネルギーを考えてみよう。電場を \mathbf{E} , 磁場を \mathbf{H} とすると, 電磁場のエネルギー密度は,

$$u = \frac{1}{2}(\epsilon_0 \mathbf{E}^2 + \mu_0 \mathbf{H}^2) = \epsilon_0 \mathbf{E}^2,$$

である。この電磁場が等方性であると仮定し, エネルギー密度の角速度 ω となる成分の時間平均を計算すると,

$$\begin{aligned} u(\omega, T) &= \langle \epsilon_0 \mathbf{E}^2 \rangle = \epsilon_0 \langle E_x^2 + E_y^2 + E_z^2 \rangle \\ &= \epsilon_0 (\langle E_x^2 \rangle + \langle E_y^2 \rangle + \langle E_z^2 \rangle) = 3\epsilon_0 \langle E_z^2 \rangle, \end{aligned}$$

となる。なお, ここでは温度 T が明示的に現れていないが, きっと T の関数になるだろうから, 単位角速度あたりの内部エネルギー密度を $u(\omega, T)$ と書いておいた。電場が等方性なので, 各成分によるエネルギーの寄与が等しいとして計算した。一方, 共振子に作用する力の自乗平均は,

$$\langle e^2 E_z^2(t) \rangle = \langle C_0^2 \sin^2 \omega t \rangle = \frac{C_0^2}{2},$$

であるが, この値は $e^2 \langle E_z^2 \rangle$ と等しいはずである。したがって, $\langle E_z^2 \rangle = C_0^2/2e^2$ であるので,

$$u(\omega, T) = \frac{3\epsilon_0}{2e^2} C_0^2, \quad (6.23)$$

となる。エネルギー密度を周波数 ν の関数に書き換えると,

$$u(\nu, T) = u(\omega, T) \frac{d\omega}{d\nu} = \frac{3\pi\epsilon_0}{e^2} C_0^2,$$

が得られる。これらを用いて (6.22) を計算すると,

$$\epsilon = \frac{\pi}{8m\sigma\omega_0^2} C_0^2 = \frac{3\pi^2\epsilon_0 c^3}{2e^2\omega_0^2} C_0^2 = \frac{\pi c^3}{2\omega_0^2} u(\nu, T) = \frac{c^3}{8\pi\nu^2} u(\nu, T), \quad (6.24)$$

が導かれる。まず最初の等号で (6.21) を代入し, 次の等号で (6.23) に注意して C_0 を消去した。得られた数式は, 内部エネルギー密度 $u(\nu, T)$ によって励起される共振子のエネルギーを表す。幸運なことに, 共振子の質量も電荷もうまく消えてくれているのである。この関係式を $u(\nu, T)$ について解くと,

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \epsilon, \quad (6.25)$$

が得られる。プランクの放射公式は $\epsilon = k_B T$ のとき, レイリー・ジーンズの法則と一致する。レイリー・ジーンズの法則が, 調和振動子による放射電磁波を定式化しているので, プランクの共振子から同じ結果が得られることも不思議ではないだろう。

数式 (6.24) は、周波数 ν における内部エネルギー密度 $u(\nu, T)$ によって励起される共振子のエネルギー ϵ を表している。その共振子のエネルギーとは何を想定すればよいだろうか？ 共振子 1 個あたりの平均エネルギーと考えてみよう。共振子のエネルギーは運動エネルギーと位置エネルギーの和である。等分配の法則によると、自由度 1 個あたり $k_B T/2$ のエネルギーが分配されるので、1 次元の振動を仮定するなら共振子の平均エネルギーは $k_B T$ となる。これを (6.25) に代入すると、

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2 k_B T}{c^3},$$

が得られる。これはレイリー・ジーンズの法則ではないか。前に述べたように、レイリー・ジーンズの法則では温度 T が有限であっても、 $\nu \rightarrow \infty$ の極限で内部エネルギー密度が発散するので $u(\nu, T)$ を ν について積分して得られる内部エネルギー密度 $u(T)$ が発散してしまうのだ。関係式 (6.25) が正しいとすれば、共振子の平均エネルギーが $k_B T$ であることが誤っているということになる。これは、古典的な解釈で説明できない性質である。

6.9.4 プランクの内挿公式

前項の最後で述べたように、プランクの放射公式 (6.25) に共振子のエネルギーとして $\epsilon = k_B T$ を仮定すると、レイリー・ジーンズの法則が得られる。レイリー・ジーンズの法則は、共振子のエネルギーに等分配法則が成立することが前提となっている。レイリー・ジーンズの法則が ν が小さい領域でしか実際の分布と一致しないので、高い周波数領域では等分配法則が成立しないのだ。高い周波数領域でのエネルギー分布は、ウィーンの放射法則にしたがう。本項では、すべての周波数領域で成立する分布法則を導出する。

熱力学におけるエントロピーに注目しよう。エントロピー S の微分表示は、熱力学によると、 $d\epsilon = TdS - pdV$ である。ここで、 ϵ は共振子の平均エネルギー、 S が共振子 1 個あたりのエントロピー、 V は共振子 1 個が占める体積と考えればよい。共振子 1 個だけを考えることに抵抗があるなら、両辺にアボガドロ数を乗じ、共振子 1 モルで構成される系を考えても構わない。また、体積が変化しないと仮定すれば、

$$\frac{dS}{d\epsilon} = \frac{1}{T},$$

なる微分方程式が得られる。この微分方程式をウィーンの放射法則と、レイリー・ジーンズの法則について書いてみよう。ウィーンの放射法則については、内部エネルギー密度のスペクトル分布が $u(\nu, T) = A\nu^3 e^{-\gamma\nu/T}$ であることから、(6.25) を用いると、共振子の平均エネルギーは、

$$\epsilon = \frac{Ac^3\nu}{8\pi} e^{-\gamma\nu/T},$$

であることが導かれる。この関係式から、エントロピーの導関数は、

$$\frac{dS}{d\epsilon} = \frac{1}{T} = -\frac{1}{\gamma\nu} \log \frac{8\pi\epsilon}{Ac^3\nu},$$

が得られ、さらに、この数式を ϵ について微分すると、

$$\frac{d^2S}{d\epsilon^2} = -\frac{1}{\gamma\nu\epsilon} \quad \text{for Wien's law,} \quad (6.26)$$

なる2階微分方程式が得られる。一方、レイリー・ジーンズの法則では、 $\epsilon = k_B T$ であるので、 $dS/d\epsilon = 1/T = k_B/\epsilon$ である。この数式をさらに ϵ について微分すると、

$$\frac{d^2S}{d\epsilon^2} = -\frac{k_B}{\epsilon^2}, \quad \text{for Rayleigh-Jeans law,} \quad (6.27)$$

が得られる。得られた2種類のエントロピーの2階微分を比べると面白いことに気づくだろう。ウィーンの放射法則では ϵ^{-1} 、レイリー・ジーンズの法則では ϵ^{-2} に比例しているのだ。これらを組み合わせ、

$$\frac{d^2S}{d\epsilon^2} = -\frac{1}{\gamma\nu\epsilon + \epsilon^2/k_B}, \quad (6.28)$$

なる方程式で定まるエントロピーを考えてみよう。この微分方程式は、 ϵ が小さい領域では近似的にウィーンの放射法則と一致し、 ϵ が大きい領域では近似的にレイリー・ジーンズの法則に一致するはずだ。

ここまで書いてきた内容は、まるで、プランクがウィーンの放射法則とレイリー・ジーンズの法則のエントロピーを変形して (6.28) を得たかのように誤解を与えるかもしれない。実際、プランクはウィーンの放射法則を知らなかったようである。プランクは、1899年の論文において独自の考察で、

$$S = -\frac{\epsilon}{a\nu} \left(\log \frac{\epsilon}{b\nu} - 1 \right),$$

なるエントロピーを導入した。ただし、 a と b は定数である。プランクはこのエントロピーからウィーンの放射法則と同一のスペクトル密度を導出している。プランクは1900年、ウィーンの放射法則が低エネルギー領域で成立しないことを知ると、エントロピーの修正を試み、(6.28) にたどり着いたようだ。

微分方程式 (6.28) からエネルギー密度を導出しよう。その微分方程式を少し変形すると、

$$\frac{d^2S}{d\epsilon^2} = -\frac{1}{\gamma\nu} \frac{1}{\epsilon + \beta\epsilon^2} = -\frac{1}{\gamma\nu} \left(\frac{1}{\epsilon} - \frac{\beta}{1 + \beta\epsilon} \right),$$

のように書き換えられる。ただし、 $\beta \equiv 1/\gamma k_B \nu$ である。この方程式を ϵ について積分すると、

$$\frac{dS}{d\epsilon} = -\frac{1}{\gamma\nu} \log \frac{\beta\epsilon}{1 + \beta\epsilon}, \quad (6.29)$$

が得られる。ここで、 $\epsilon = 0$ のとき、 $dS/d\epsilon = 0$ となるように積分定数を選んだ。この数式が $1/T$ に等しいことに注意すると、

$$\epsilon = \frac{\gamma k_B \nu}{e^{\gamma \nu/T} - 1}, \quad (6.30)$$

が得られる。計算されたエネルギーは、 ν が十分に小さいとき、確かに、 $\epsilon \simeq k_B T$ となり、レイリー・ジーンズの法則に一致する。ここで、第 6.7 節の最後で用いた定数 $h \equiv \gamma k_B$ を用いると、共振子の平均エネルギーは、

$$\epsilon = \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1},$$

となる。この結果をプランクの放射公式 (6.25) に代入すると、

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/k_B T} - 1}, \quad (6.31)$$

なるスペクトル分布が得られる。この数式が、**プランクの内挿公式**と呼ばれる数式である。プランクの放射公式はあらゆる周波数 ν に対して実験結果と一致する。実は、第 6.8 節の図 6.8 で実際の分布関数と言っていた曲線は (6.25) で計算した関数である。

指数関数のマクローリン展開に注意して、 ν が小さいときと、大きいときについて、プランクの内挿公式の近似式を改めて書くと、

$$u(\nu, T) \simeq \begin{cases} \frac{8\pi \nu^2 k_B T}{c^3} & \text{if } h\nu \ll k_B T, \\ \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} e^{-h\nu/k_B T} & \text{if } h\nu \gg k_B T, \end{cases}$$

が得られる。得られた近似式が、それぞれ、レイリー・ジーンズの法則、ウィーン放射法則である。第 6.7 節で導出したエネルギーのスペクトル分布には未知数が二つ含まれていたが、プランクの内挿公式によって、未知数は一つ (h のみ) に減っている。残った未知数 h は、現代では**プランク定数**と呼ばれる物理定数である。

単位周波数あたりのエネルギー密度 $u(\nu, T)$ を周波数 ν について積分すると、エネルギー密度 $u(T)$ が得られる。積分を実行すると、

$$\begin{aligned} u(T) &= \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^\infty \frac{\nu^3}{e^{h\nu/k_B T} - 1} d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^\infty \frac{\nu^3 e^{-h\nu/k_B T}}{1 - e^{-h\nu/k_B T}} d\nu \\ &= \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^\infty \nu^3 \sum_{j=1}^\infty e^{-jh\nu/k_B T} d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \sum_{j=1}^\infty \frac{6k_B^4 T^4}{j^4 h^4 \nu^4} \\ &= \frac{48\pi k_B^4 T^4}{c^3 h^3} \sum_{j=1}^\infty \frac{1}{j^4} = \frac{48\pi k_B^4 T^4}{c^3 h^3} \zeta(4), \end{aligned}$$

のように計算できる。第2行目への数式変形では、 $(1 - e^{-h\nu/k_B T})^{-1}$ をテイラー展開した。第3行目では、 $\zeta(s) \equiv 1 + 1/2^s + 1/3^s + 1/4^s + \dots$ のように定義されるリーマンのゼータ関数を用いた。なお、特殊関数の公式によると、 $\zeta(4) = \pi^4/90$ であるので、

$$u(T) = \frac{8\pi^5 k_B^4 T^4}{15c^3 h^3}, \quad (6.32)$$

が得られる。このエネルギーは、温度 T の黒体の壁が放射することによって熱平衡状態になった空洞内の内部エネルギー密度である。エネルギー密度がわかれば、関係式 (6.5) を用いて、単位面積の壁から単位時間に放射されるエネルギー (輝度) が計算できる。その結果は、

$$\tilde{K} = \frac{2\pi^5 k_B^4}{15c^2 h^3} T^4, \quad (6.33)$$

である。この結果は、輝度 \tilde{K} が絶対温度 T の4乗に比例するというステファン・ボルツマンの法則 $\tilde{K} = \sigma T^4$ と一致する。なお、ステファン・ボルツマンの法則の比例係数 $\tilde{\sigma}$ は、

$$\tilde{\sigma} = \frac{2\pi^5 k_B^4}{15c^2 h^3} \simeq 5.670 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \text{K}^4,$$

となり、第6.4節で紹介した比例係数が理論的に得られた。

6.9.5 挿入公式におけるエントロピー

エントロピーに注目してプランクの内挿公式を導出する手段は非常に面白い。スペクトル密度が $h\nu \ll k_B T$ ではレイリー・ジーンズの法則、 $h\nu \gg k_B T$ ではウィーンの放射法則が成立することがわかっているため、その二つをうまく包含する法則を得ることが本項の目的であった。しかし、スペクトル密度の関数が互いに似ていないため、両者を包含する関数を見つけることが困難だったのだ。しかし、エントロピーの2階微分が、ウィーンの放射法則では ϵ^{-2} に、レイリー・ジーンズの法則では ϵ^{-1} に比例するため、簡単に両者を包含することができたのだ。

本書ではプランクの内挿公式を導出するため、エントロピーの導関数に注目した。その導関数を積分し、プランクの内挿公式におけるエントロピーを特定しよう。前項で示したように、エントロピー S を共振子の平均エネルギーで微分した導関数は、

$$\frac{dS}{d\epsilon} = -\frac{1}{\gamma\nu} \log \frac{\beta\epsilon}{1 + \beta\epsilon} = \frac{1}{\gamma\nu} \left[\log(1 + \beta\epsilon) - \log \beta\epsilon \right],$$

である。この数式を ϵ について積分すると、

$$S = \frac{1}{\gamma\nu} \left[\left(\epsilon + \frac{1}{\beta} \right) \log(1 + \beta\epsilon) - \epsilon \log \beta\epsilon \right],$$

が得られる。この積分は、 $\epsilon = 0$ のとき $S = 0$ となるように積分定数を選んでいる。ここで、 $\gamma = h/k_B$, $\beta = 1/\gamma k_B \nu = 1/h\nu$ であることに注目すると、

$$S = k_B \left[\left(1 + \frac{\epsilon}{h\nu}\right) \log\left(1 + \frac{\epsilon}{h\nu}\right) - \frac{\epsilon}{h\nu} \log \frac{\epsilon}{h\nu} \right], \quad (6.34)$$

が得られる。これが共振子の1個あたりのエントロピーである。

プランクは1901年の論文で、次のような考えに基づいて共振子のエントロピーを改めて導出した。 N 個の共振子で構成される系を考える。この系全体のエネルギーを E とする。そのとき、共振子の平均エネルギーは $\epsilon \equiv E/N$ である。また、エネルギーが微小エネルギー ϵ_1 をもつエネルギー量子の集合であるとする。つまり、系には $M = E/\epsilon_1$ 個のエネルギー量子が存在することになる。エネルギー量子が複数個だけ共振子に付着することで共振子がエネルギーをもつと考えよう。その M 個のエネルギー量子を N 個の共振子に振り分ける組み合わせは、

$$W = \frac{(M + N - 1)!}{(N - 1)! M!},$$

だけ存在する。共振子の個数 N は非常に大きく、系全体に存在するエネルギー量子の個数 M はさらに大きい。つまり、 $M \gg N$ とする。そのような条件のもとで組み合わせ数 W の対数は、

$$\begin{aligned} \log W &= \log \frac{(M + N - 1)!}{(N - 1)! M!} \\ &\simeq (M + N - 1)(\log(M + N) - 1) - (N - 1)(\log N - 1) - M(\log M - 1) \\ &= (M + N - 1) \log(M + N) - (N - 1) \log N - M \log M \\ &\simeq (M + N) \log(M + N) - N \log N - M \log M, \end{aligned} \quad (6.35)$$

のように近似計算できる。第2行目への変形にはスターリングの公式を用い、第4行目への変形には $N - 1 \simeq N$ なる近似を適用した。いくつかのテキストには、 $W \simeq (M + N)!/N! M!$ が成立すると書いているが、それは適切ではない。なぜなら、

$$W = \frac{(M + N - 1)!}{(N - 1)! M!} = \frac{(M + N)!}{N! M!} \frac{N}{N + M},$$

であるので、 N と M の大小関係によって大きく異なるだ。設定として、 $M \gg N$ であるので、 $W \ll (M + N)!/N! M!$ であるはずなのだ。近似式 (6.35) が成立するのは対数をとっているからである。

関係式 (6.35) は、 N を共通因子として変形すると、

$$\begin{aligned} \log W &= N \left[\left(1 + \frac{M}{N}\right) \log(M + N) - \log N - \frac{M}{N} \log M \right], \\ &= N \left[\left(1 + \frac{M}{N}\right) \log\left(1 + \frac{M}{N}\right) - \frac{M}{N} \log \frac{M}{N} \right], \end{aligned}$$

のようになる。上で述べたように、系全体のエネルギー E 、共振子 1 個あたりの平均エネルギー ϵ 、エネルギー量子 1 個のエネルギーを ϵ_1 を用いると、 $N = E/\epsilon$ と $M = E/\epsilon_1$ となるはずである。これらを代入すると、

$$\log W = N \left[\left(1 + \frac{\epsilon}{\epsilon_1}\right) \log \left(1 + \frac{\epsilon}{\epsilon_1}\right) - \frac{\epsilon}{\epsilon_1} \log \frac{\epsilon}{\epsilon_1} \right],$$

が得られる。この系全体のエントロピーを \tilde{S} とすれば、第 5.1.4 項で説明したボルツマンの原理によると $\tilde{S} = k_B \log W$ が成立するので、

$$\tilde{S} = N k_B \left[\left(1 + \frac{\epsilon}{\epsilon_1}\right) \log \left(1 + \frac{\epsilon}{\epsilon_1}\right) - \frac{\epsilon}{\epsilon_1} \log \frac{\epsilon}{\epsilon_1} \right],$$

が導かれる。系全体は N 個の共振子で構成されているので、このエントロピーを $1/N$ 倍し、共振子 1 個あたりのエントロピー S を計算すると、

$$S = k_B \left[\left(1 + \frac{\epsilon}{\epsilon_1}\right) \log \left(1 + \frac{\epsilon}{\epsilon_1}\right) - \frac{\epsilon}{\epsilon_1} \log \frac{\epsilon}{\epsilon_1} \right],$$

が得られる。ここで、エネルギー量子のエネルギーを $\epsilon_1 = h\nu$ とすれば、(6.34) が導出されるのだ。エントロピー (6.34) を ϵ について微分した導関数が $1/T$ に等しくなるを利用すれば共振子 1 個あたりの平均エネルギー ϵ が定まり、その結果、プランクの挿入公式を得ることができる。

6.10 量子力学へ

ウィーン放射法則が、エネルギー量子 $h\nu$ の存在の可能性を示唆していたかもしれないが、その放射法則だけでは確証にいたることができなかった。しかし、プランクの内挿公式はエネルギー量子の存在を明確に表現した公式である。前節で確認したように、プランクの内挿公式を導くエントロピーの公式はエネルギー量子の存在が前提となっている。その考えは、後に提唱される光量子仮説につながる思想である。

本節では、プランクの内挿公式に含まれる共振子 1 個あたりの平均エネルギー ϵ を調べ、エネルギー量子を統計力学の観点で考察する。共振子 1 個あたりの平均エネルギーの数式:

$$\epsilon = \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1} = h\nu \frac{e^{-h\nu/k_B T}}{1 - e^{-h\nu/k_B T}}$$

が平均エネルギーであるという解釈は難しいかもしれない。ところが、

$$Z \equiv \frac{1}{1 - e^{-h\nu/k_B T}},$$

なる量を用いると、 ϵ は、

$$\epsilon = \frac{1}{Z} \sum_{n=0}^{\infty} n h\nu e^{-nh\nu/k_B T}, \quad (6.36)$$

のように書けるのである。この等式が成立することを証明しておこう。計算過程を見やすくするために、 $\beta \equiv 1/k_B T$, $\epsilon_1 = h\nu$ としよう。すると、(6.36) は、

$$\begin{aligned} \text{RHS of (6.36)} &= \frac{1}{Z} \sum_{n=0}^{\infty} n \epsilon_1 e^{-n\beta\epsilon_1} = -\frac{1}{Z} \sum_{n=0}^{\infty} \epsilon_1 \frac{d}{d\beta} e^{-n\beta\epsilon_1} \\ &= -\frac{\epsilon_1}{Z} \frac{d}{d\beta} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\beta\epsilon_1} = -\frac{\epsilon_1}{Z} \frac{d}{d\beta} \frac{1}{1 - e^{-\beta\epsilon_1}} \\ &= \frac{\epsilon_1}{Z} \frac{\epsilon_1 e^{-\beta\epsilon_1}}{(1 - e^{-\beta\epsilon_1})^2}, \end{aligned}$$

のように計算される。さらに、記号 β と ϵ_1 をもとに戻すと、

$$\text{RHS} = \frac{\epsilon_1}{Z} \frac{h\nu e^{-h\nu/k_B T}}{(1 - e^{-h\nu/k_B T})^2} = h\nu \frac{e^{-h\nu/k_B T}}{1 - e^{-h\nu/k_B T}},$$

が得られる。この計算結果は、 ϵ と等しいので、(6.36) が証明できた。◻

それでは、(6.36) を物理的に解釈しよう。指数関数 $e^{-nh\nu/k_B T}$ は、エネルギー $nh\nu$ に対応するボルツマン因子である。さらに、

$$Z = \frac{1}{1 - e^{-h\nu/k_B T}} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nh\nu/k_B T},$$

はボルツマン因子の総和、すなわち、統計力学における分配関数である。つまり、 $e^{-nh\nu/k_B T}/Z$ は共振子がエネルギー $nh\nu$ をもつ確率と考えられる。そのように考えると、(6.36) は共振子の平均エネルギーと解釈できるのだ。さらに、 n が整数であるので、共振子のエネルギーは、 $h\nu, 2h\nu, 3h\nu, \dots$ のように離散的な値しかとれない。

エネルギーが離散的な値しかとれないことから仮説を広げると、放射電磁場のエネルギーが $h\nu$ を単位に離散化されていると考えることができる。周波数 ν の電磁波は、エネルギー $h\nu$ の粒子であると考えてはどうだろうか？ この仮説は、アインシュタインが1905年に金属等に特定の周波数を超える電磁波を照射したときのみ、電子が放出される現象、いわゆる光電効果を考察した結果として提唱した光量子仮説である。エネルギーの比例定数 h は、**プランク定数**と呼ばれる定数である。この定数の値 ($\simeq 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$) は、黒体放射から計算されていたが、1916年にミリカンが光電効果を利用した測定を実施し、黒体放射からの計算と一致する結果を得た。

付録A 電磁気学

電磁気学はマクスウェルの方程式によって完成され、その方程式から電磁波が予言され、後の実験でその存在が実証された。黒体放射を考えるにあたり、電磁気学の知識は必要不可欠である。本稿では、マクスウェルの方程式から導かれる知識のうち、黒体放射に必要なものを説明する。

A.1 波動方程式

本節では真空中のマクスウェルの方程式から波動方程式を導き、電磁場の存在を明らかにする。さらに、電磁場の構成要素である電場と磁束密度の関係を調べる。

マクスウェルの方程式は4つの方程式: ガウスの法則, アンペールの法則, 磁束密度のガウスの法則, ファラデーの法則によって記述される。それらを書くと,

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \mathbf{D} &= \rho, & \nabla \times \mathbf{H} - \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} &= \mathbf{j}, \\ \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0, & \nabla \times \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} &= 0,\end{aligned}$$

となる。ここで、 \mathbf{E} と \mathbf{B} は、それぞれ、電場と磁束密度である。さらに、 ρ と \mathbf{j} は電荷密度と電流密度、 \mathbf{D} と \mathbf{H} は電束密度と磁場である。第1行目の方程式が、それぞれ、ガウスの法則とアンペールの法則である。第2行目の方程式が、それぞれ、磁束密度のガウスの法則とファラデーの法則である。特に、真空では真空中の誘電率 ϵ_0 と透磁率 μ_0 を用いて、 $\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E}$, $\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}$ なる簡単な関係が成立するので、アンペールの法則とファラデーの法則は、

$$\begin{aligned}\nabla \times \mathbf{B} - \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} &= 0, \\ \nabla \times \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} &= 0,\end{aligned}$$

のように書き換えることができる。ここで、真空中なので $\mathbf{j} = 0$ とした。まず、アンペールの法則の左辺に回転演算子 ($\nabla \times$) を作用させると、

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{B} - \epsilon_0 \mu_0 \nabla \times \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{B}) - \nabla^2 \mathbf{B} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2},$$

が得られる。ここで、 $\varepsilon_0\mu_0 = 1/c^2$ とおき、ベクトル公式 $\nabla \times \nabla \times \mathbf{B} = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{B}) - \nabla^2 \mathbf{B}$ を利用した。さらに、磁束密度に関するガウスの法則に注意すると、

$$\nabla^2 \mathbf{B} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{B}}{\partial t^2} = 0,$$

なる波動方程式が得られる。同様の操作をファラデーの法則に適用すると、

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0,$$

が得られる。これらの方程式は波動方程式であり、電場 \mathbf{E} と磁束密度 \mathbf{B} が速さ c で伝搬することを意味している。なお、 c は光速である。このことからマクスウェルは電磁波の存在を予言し、乱暴ではあるが光が電磁波の一種と提唱したのである¹。

マクスウェルの方程式を満たす電磁波の解を計算しよう。ここで、電磁波の伝搬方向と電場ベクトルの方向が直交するという知識を前借しておく。座標軸は勝手にとってもよいから、電場を x 軸方向に、電磁波の伝搬方向を z 軸方向になるように座標軸を設定する。そのとき、電場は、

$$\mathbf{E} = E e^{i(-kx + \omega t)} \mathbf{e}_x,$$

のように書くことができる。ここで、 E は電場の振幅、 ω は電磁波の角周波数、 $k (= \omega/c)$ は波数²、 \mathbf{e}_x は x 軸方向の単位ベクトルである。なお、電場が正弦波であることを仮定している。任意波形の場合、異なる周波数の正弦波の重ね合わせ(フーリエ変換)で表現できるため、正弦波と仮定して議論しても問題はない。この電場をファラデーの法則に代入すると、

$$-ikE e^{i(-kx + \omega t)} \mathbf{e}_y + \frac{d\mathbf{B}}{dt} = 0,$$

が得られる。この方程式を解くと、

$$\mathbf{B} = \frac{\omega}{k} E e^{i(-kx + \omega t)} \mathbf{e}_y = \frac{E}{c} e^{i(-kx + \omega t)} \mathbf{e}_y,$$

が得られ、電場と磁束密度の振幅の間に $|\mathbf{E}| = c|\mathbf{B}|$ の関係が成立することが判明した。しかも、電場、磁束密度、電磁波の伝搬方向が、この順で右ねじの法則にしたがって直交していることも導かれた。

A.2 エネルギーの流れ

前節で電磁波が速さ c で伝搬することが導かれた。電磁波は電磁場のエネルギーを運ぶと考えられ、エネルギーの流れはポインティングベクトルで記述される。本節ではポインティングベクトルを導出し、エネルギー流れを調べよう。

¹この乱暴な推測は間違っていなかったのであるが。

²一般的に、波数は波長 λ を用いて $k \equiv 2\pi/\lambda$ のように定義される。物理的には、単位長さあたりの位相変化量を意味する。

ここでは真空に限らず一般の媒質についても議論できるように、電束密度 \mathbf{D} と磁場 \mathbf{H} を含んだマクスウェルの方程式を用いる。まず準備段階として、アンペールの法則に発散演算子 ($\nabla \cdot$) を作用させると、

$$\nabla \cdot \mathbf{j} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0,$$

が得られる。この方程式を得るには、ベクトル公式 $\nabla \cdot (\nabla \times \mathbf{A}) = 0$ に注意しなければならない。得られたこの方程式は電荷に関する流れの方程式であり、電荷の流れが電流であることを表現している。必ずしも単純な表現が可能なのではないが、例えば、電荷密度 ρ が速度 \mathbf{v} で運動している場合、 $\mathbf{j} = \rho \mathbf{v}$ のような関係がある。

予備知識がそろったところで、議論を本題に戻そう。アンペールの法則に \mathbf{E} を内積し、ファラデーの法則に \mathbf{H} を内積すると、

$$\mathbf{E} \cdot (\nabla \times \mathbf{H}) - \mathbf{E} \cdot \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = \mathbf{E} \cdot \mathbf{j},$$

$$\mathbf{H} \cdot (\nabla \times \mathbf{E}) + \mathbf{H} \cdot \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0,$$

が得られる。ここで、ベクトル公式:

$$\nabla \cdot (\mathbf{E} \times \mathbf{H}) = \mathbf{H} \cdot (\nabla \times \mathbf{E}) - \mathbf{E} \cdot (\nabla \times \mathbf{H}),$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{E} \cdot \mathbf{D}) = \mathbf{E} \cdot \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{D} \cdot \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t},$$

に注意しながら、マクスウェルの方程式から得られた2つの方程式の差をとると、

$$\nabla \cdot (\mathbf{E} \times \mathbf{H}) + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{E} \cdot \mathbf{D} + \mathbf{B} \cdot \mathbf{H}) = -\mathbf{E} \cdot \mathbf{j}, \quad (\text{A.1})$$

が得られる。この結果を得るにあたり、 $\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E}$ 、 $\mathbf{B} = \mu \mathbf{H}$ の関係を利用した。なお、 ε と μ は、それぞれ、その媒質での誘電率と透磁率である。この数式は、予備知識として説明した流れの方程式と同じ形をしている。右辺が電場 \mathbf{E} の中で電流密度 \mathbf{j} によって消費される電力を表している。つまり、この方程式は単位時間あたりのエネルギー密度の増加分と考えればよい。たしかに左辺の第2項は、電磁場のエネルギー密度の時間微分である。したがって、左辺の第1項に含まれる $\mathbf{S} \equiv \mathbf{E} \times \mathbf{H}$ はポインティングベクトルとよばれ、運動量密度の流れを意味するベクトルである。

真空中のエネルギー密度の流れの速さを (A.1) から計算してみよう。真空中では (A.1) の右辺はゼロとなる。電場の振幅を E としたとき、真空中の電磁場のエネルギー密度は、

$$u = \frac{1}{2} \left(\varepsilon_0 |\mathbf{E}|^2 + \frac{|\mathbf{B}|^2}{\mu_0} \right) = \frac{1}{2} \left(\varepsilon_0 E^2 + \frac{E^2}{c^2 \mu_0} \right) = \varepsilon_0 E^2,$$

のように計算される。エネルギー密度に対する電場の寄与と磁束密度の寄与が当分配されていることがこの結果からわかる。一方、ポインティングベクトルの大きさは、

$$|\mathbf{E} \times \mathbf{H}| = E \cdot \frac{E}{c \mu_0} = c \varepsilon_0 E^2,$$

のように計算される。つまり、真空では $|\mathbf{E} \times \mathbf{H}| = uc$ が成立するのだ。電流密度と電荷密度の関係 $\mathbf{j} = \rho \mathbf{v}$ からの類推によって、真空ではエネルギー密度が光速 c で伝搬すると考えることができるだろう。この結果は、波動方程式が予想していた電磁波の伝搬速度と一致する。

A.3 マクスウェルの応力

電磁場の中では、電荷密度は電場から力が作用し、電流密度には磁束密度から力が作用する。その力は、いわゆるローレンツ力である。電磁場、または、電荷密度や電流密度にひずみがあれば、受ける力にもひずみが生じ、流体力学で応力と呼ばれる力が発生する。つまり、電磁場も流体力学と同様の力の解析ができるのである。

ここでは真空でない一般の媒質を考え、媒質中の微小体積に作用する力を計算する。媒質中の微小体積には電荷密度 ρ や、電流密度 \mathbf{j} が存在するものとする。すると、その微小体積は、ローレンツ力の密度:

$$\mathbf{f} = \rho \mathbf{E} + \mathbf{j} \times \mathbf{B},$$

が作用する。このローレンツ力の密度は、単位体積あたりに作用する力であり、MKSA 単位系では N/m^3 の単位で記述される。マクスウェルの方程式を参照しながらローレンツ力密度を計算すると、

$$\begin{aligned} \mathbf{f} &= (\nabla \cdot \mathbf{D}) \mathbf{E} + \left(\nabla \times \mathbf{H} - \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \right) \times \mathbf{B} \\ &= (\nabla \cdot \mathbf{D}) \mathbf{E} - \mathbf{B} \times (\nabla \times \mathbf{H}) + \mathbf{B} \times \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{D} \times \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} - \mathbf{D} \times \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \\ &= (\nabla \cdot \mathbf{D}) \mathbf{E} - \mathbf{B} \times (\nabla \times \mathbf{H}) - \frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{D} \times \mathbf{B}) - \mathbf{D} \times (\nabla \times \mathbf{E}), \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

が得られる。得られた数式 (A.2) を見通しをよくするためベクトルの成分に分解しよう。表記を見やすくするため、カルテシアン座標の成分を $[x_1, x_2, x_3] \equiv [x, y, z]$ のように 1 から 3 の添え字を用いて表記することにしよう。例えば、電場の x 成分を E_1 、 y 成分を E_2 のように記述する。まず、(A.2) の右辺の第 1 項のベクトルの成分表示は、

$$\begin{aligned} ((\nabla \cdot \mathbf{D}) \mathbf{E})_1 &= E_1 \frac{\partial D_1}{\partial x_1} + E_1 \frac{\partial D_2}{\partial x_2} + E_1 \frac{\partial D_3}{\partial x_3}, \\ ((\nabla \cdot \mathbf{D}) \mathbf{E})_2 &= E_2 \frac{\partial D_1}{\partial x_1} + E_2 \frac{\partial D_2}{\partial x_2} + E_2 \frac{\partial D_3}{\partial x_3}, \\ ((\nabla \cdot \mathbf{D}) \mathbf{E})_3 &= E_3 \frac{\partial D_1}{\partial x_1} + E_3 \frac{\partial D_2}{\partial x_2} + E_3 \frac{\partial D_3}{\partial x_3}, \end{aligned}$$

となる。第2項のベクトルの成分表示は,

$$\begin{aligned}(\mathbf{B} \times (\nabla \times \mathbf{H}))_1 &= B_2 \frac{\partial H_2}{\partial x_1} - B_2 \frac{\partial H_1}{\partial x_2} - B_3 \frac{\partial H_1}{\partial x_3} + B_3 \frac{\partial H_3}{\partial x_1}, \\(\mathbf{B} \times (\nabla \times \mathbf{H}))_2 &= B_3 \frac{\partial H_3}{\partial x_2} - B_3 \frac{\partial H_2}{\partial x_3} - B_1 \frac{\partial H_2}{\partial x_1} + B_1 \frac{\partial H_1}{\partial x_2}, \\(\mathbf{B} \times (\nabla \times \mathbf{H}))_3 &= B_1 \frac{\partial H_1}{\partial x_3} - B_1 \frac{\partial H_3}{\partial x_1} - B_2 \frac{\partial H_3}{\partial x_2} + B_2 \frac{\partial H_2}{\partial x_3},\end{aligned}$$

となる。同様に, 第3項のベクトルの成分表示は,

$$\begin{aligned}(\mathbf{D} \times (\nabla \times \mathbf{E}))_1 &= D_2 \frac{\partial E_2}{\partial x_1} - D_2 \frac{\partial E_1}{\partial x_2} - D_3 \frac{\partial E_1}{\partial x_3} + D_3 \frac{\partial E_3}{\partial x_1}, \\(\mathbf{D} \times (\nabla \times \mathbf{E}))_2 &= D_3 \frac{\partial E_3}{\partial x_2} - D_3 \frac{\partial E_2}{\partial x_3} - D_1 \frac{\partial E_2}{\partial x_1} + D_1 \frac{\partial E_1}{\partial x_2}, \\(\mathbf{D} \times (\nabla \times \mathbf{E}))_3 &= D_1 \frac{\partial E_1}{\partial x_3} - D_1 \frac{\partial E_3}{\partial x_1} - D_2 \frac{\partial E_3}{\partial x_2} + D_2 \frac{\partial E_2}{\partial x_3},\end{aligned}$$

となる。この成分表示を利用してローレンツ力密度の第1成分 (x 成分) を計算すると,

$$\begin{aligned}f_1 &= - \left[\frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{D} \times \mathbf{B}) \right]_1 + E_1 \frac{\partial D_1}{\partial x_1} + E_1 \frac{\partial D_2}{\partial x_2} + E_1 \frac{\partial D_3}{\partial x_3} \\&\quad - B_2 \frac{\partial H_2}{\partial x_1} + B_2 \frac{\partial H_1}{\partial x_2} + B_3 \frac{\partial H_1}{\partial x_3} - B_3 \frac{\partial H_3}{\partial x_1} \\&\quad - D_2 \frac{\partial E_2}{\partial x_1} + D_2 \frac{\partial E_1}{\partial x_2} + D_3 \frac{\partial E_1}{\partial x_3} - D_3 \frac{\partial E_3}{\partial x_1} \\&= - \left[\frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{D} \times \mathbf{B}) \right]_1 + E_1 \frac{\partial D_1}{\partial x_1} + E_1 \frac{\partial D_2}{\partial x_2} + E_1 \frac{\partial D_3}{\partial x_3} \\&\quad - D_2 \frac{\partial E_2}{\partial x_1} + D_2 \frac{\partial E_1}{\partial x_2} + D_3 \frac{\partial E_1}{\partial x_3} - D_3 \frac{\partial E_3}{\partial x_1} + D_1 \frac{\partial E_1}{\partial x_1} - D_1 \frac{\partial E_1}{\partial x_1} \\&\quad - B_2 \frac{\partial H_2}{\partial x_1} + B_2 \frac{\partial H_1}{\partial x_2} + B_3 \frac{\partial H_1}{\partial x_3} - B_3 \frac{\partial H_3}{\partial x_1} \\&\quad + H_1 \frac{\partial B_2}{\partial x_2} - H_1 \frac{\partial B_2}{\partial x_2} + H_1 \frac{\partial B_3}{\partial x_3} - H_1 \frac{\partial B_3}{\partial x_3} \\&\quad + H_1 \frac{\partial B_1}{\partial x_1} - H_1 \frac{\partial B_1}{\partial x_1} + B_1 \frac{\partial H_1}{\partial x_1} - B_1 \frac{\partial H_1}{\partial x_1} \\&= - \left[\frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{D} \times \mathbf{B}) \right]_1 + \sum_{m=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_m} (E_1 D_m + H_1 B_m) - \sum_{m=1}^3 \left(D_m \frac{\partial E_m}{\partial x_1} + B_m \frac{\partial H_m}{\partial x_1} \right),\end{aligned}$$

のように計算できる。なお, 最終行への数式変形において,

$$H_1 \frac{\partial B_1}{\partial x_1} + H_1 \frac{\partial B_2}{\partial x_2} + H_1 \frac{\partial B_3}{\partial x_3} = H_1 \nabla \cdot \mathbf{B} = 0,$$

なる関係を利用した。さらに、電磁場が等方性、すなわち、 $\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E}$ と $\mathbf{B} = \mu \mathbf{H}$ が成立する場合、最終行の第 3 項となる総和は、

$$\sum_{m=1}^3 \left(D_m \frac{\partial E_m}{\partial x_1} + B_m \frac{\partial H_m}{\partial x_1} \right) = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x_1} (\mathbf{E} \cdot \mathbf{D} + \mathbf{B} \cdot \mathbf{H}),$$

となる。すると、ローレンツ力の密度は、

$$\begin{aligned} f_n &= - \left[\frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{D} \times \mathbf{B}) \right]_n + \sum_{m=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_m} (E_n D_m + H_n B_m) - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x_n} (\mathbf{E} \cdot \mathbf{D} + \mathbf{H} \cdot \mathbf{B}) \\ &= - \left[\frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{D} \times \mathbf{B}) \right]_n + \frac{\partial}{\partial x_m} \left[\sum_{m=1}^3 (E_n D_m + H_n B_m) - \frac{\delta_{nm}}{2} (\mathbf{E} \cdot \mathbf{D} + \mathbf{H} \cdot \mathbf{B}) \right], \end{aligned}$$

のように書くことができる。ここで、新たに、

$$T_{nm} = \frac{\delta_{nm}}{2} (\mathbf{E} \cdot \mathbf{D} + \mathbf{H} \cdot \mathbf{B}) - (E_n D_m + H_n B_m), \quad (\text{A.3})$$

なるテンソルを定義すると、ローレンツ力密度は、

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{D} \times \mathbf{B}) \right]_n + \sum_{m=1}^3 \frac{\partial T_{nm}}{\partial x_m} = -f_n, \quad (\text{A.4})$$

のようにすっきりした形で書き換えられる。新たに定義したテンソル T_{nm} は、その定義から明らかなように、 $T_{nm} = T_{mn}$ なる対称性をもっている。テンソルを用いているのでわかりにくいかもしれないが、導出された数式 (A.4) は流れの方程式である。方程式の左辺が f_n であることから、この方程式は単位体積当たりの力を表す。力が運動量の時間微分であることを思い出すと、 $\mathbf{D} \times \mathbf{B}$ は電磁場の運動量密度である。さらに、テンソル $[T_{nm}]$ の第 n 行である列ベクトル $[T_{n1}, T_{n2}, T_{n3}]$ は、運動量の第 n 成分の流れベクトルである。実は、(A.4) は流体力学における運動方程式と同一の形式である。しかも、 T_{nm} は、流体力学の応力テンソルに相当する。その意味で、 T_{nm} はマクスウェルの応力テンソルと呼ばれる。

前節と同様に、真空中での運動量密度の大きさも計算することができ、

$$|\epsilon_0 \mathbf{E} \times \mathbf{B}| = \epsilon_0 E \cdot \frac{E}{c} = \frac{\epsilon_0 E^2}{c} = \frac{u}{c},$$

が得られる。つまり、真空の電磁場の運動量密度はエネルギー密度の $1/c$ 倍である。

付録B 電気回路理論

熱雑音を取り扱う際に必要な電気回路の理論を説明する。熱雑音を取り扱うには、抵抗、キャパシタ、インダクタのような電気部品を用いた電気回路の振る舞いを知っておく必要がある。ここでは、本書の熱雑音で必要な情報を短く書いてあるので、詳しく勉強したい読者は専門書で学習することを勧める。

B.1 電気回路の構成部品

電気回路に用いられる部品について説明する前に、電気回路で取り扱う重要な観測値として、電圧と電流について説明する。電圧とは選ばれた2点間に生じる電磁気的なポテンシャルエネルギーの差である。そのポテンシャルエネルギーは電位と呼ばれる。その理由で電圧は電位差と呼ばれることもある。電流は、単位時間に流れる電荷である。後に詳細に取り扱うが、断面積 A の導体を単位体積当たりの電荷の個数が n で、1個あたり電荷 e をもつ荷電粒子が速度 u で移動する場合、電流は $J = Ane u$ となる。もう一つの例として、電荷 Q が蓄えられた部品があるとする。その部品に電線を接触させて電荷を逃がした(放電させた)とき、蓄えられた電荷の減少率 $J = dQ/dt$ が放電によって生じた電流となる。

電気回路は様々な電気部品を組み合わせて特定の機能を実現するための仕組みである。電気回路は図B.1に示すように、電源(voltage source)、抵抗(resistor)、インダクタ(inductor)、キャパシタ(capacitor)で構成される¹。図に示す記号は、電気回路図を描く際に使用する記号であり、電気回路図によって電氣的な配線と部品の配置を表現できる。続いて、構成部品について説明しよう。

電圧源 電圧源とは、電圧を発生させる部品である。電圧源が電気回路に電圧を印加することによって電気回路に電流が発生し、電気回路が動作するのである。電圧とは、電気回路内に選ばれた二つの点の電位の差を意味する。電位とは電磁気的なポテンシャルエネルギーである。ポテンシャルエネルギーの差を発生する方法として、化学変化によるエネルギー

¹電圧源以外に、ここで取り上げた部品は受動素子と呼ばれる部品である。受動素子は、供給された電力を消費、蓄積、放出する部品である。受動素子の例は他にもあり、電圧、電力の変換をする能動素子と呼ばれる部品もあるが、ここでは取り扱わない。

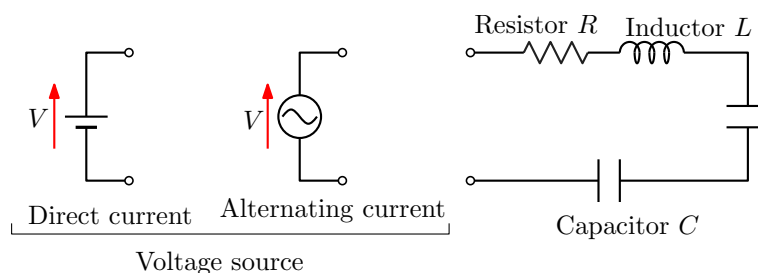


図 B.1: 電気回路を構成する部品

ギーを利用する方法, 電磁誘導を利用する方法, 温度差で電磁気的なポテンシャル差を発生する方法などがある。これらの方法を利用した電圧源として, 乾電池, 発電機, 熱電対などがある。電池のような直流 (direct current) 電源は, 長さの異なる平行線で図示される。平行線のうちの長い線が正電極を意味する。交流 (alternating current) 電圧源の場合, 正弦波を囲んだ円によって電源が図示される。交流では, 電圧の正と負が時間経過とともに交互に切り替わる。

抵抗 抵抗とは, 電気の流れを妨げる部品である。選ばれた2点間の電圧を V , 流れる電流を J とすると, 比較的小さい電流において $V = RJ$ が成立することが経験的に知られている。比例係数 R は電気抵抗と呼ばれる。電気抵抗はどのような物質にも存在し, 電流を流す銅線にさえも電気抵抗がある。しかし, 銅線の電気抵抗は非常に小さいため通常は無視する。また, 抵抗の逆数 $1/R$ はコンダクタンスと呼ばれる。つまり, 電圧は電流に比例し, その比例係数は電気抵抗であり, 一方, 電流は電圧に比例し, その比例係数はコンダクタンスである。抵抗は, 図 B.1 に示すような折れ線によって図示される。

電気抵抗を複数接続した電気回路は, 抵抗を一つだけ接続した等価回路で置き換えることができる。図 B.2 を例に説明しよう。図 B.2 (a) が本来の回路であるとする。この回路は, 抵抗 R_{21} と R_{22} が並列に接続され, それと直列に R_1 が接続されている。回路の両端には直流電源によって電圧 V が印加されている。この回路に流れる電流 J を計算するには, 全体を合成した抵抗 R (図 B.2 (c)) を知る必要がある。まず, 並列に接続された抵抗を合成するには, コンダクタンスの和を計算する。その和が合成された抵抗のコンダクタンスである。したがって, 図 B.2 の (a) から (b) への変換には,

$$\frac{1}{R_2} = \frac{1}{R_{21}} + \frac{1}{R_{22}},$$

を計算する。この数式の逆数をとると,

$$R_2 = \frac{R_{21}R_{22}}{R_{21} + R_{22}},$$

が得られる。これが並列接続された抵抗を合成したときの電気抵抗である。続いて, 直列接続された抵抗を合成する。直列接続の場合は, 電気抵抗の和が合成抵抗となる。つまり,

図 B.2 (c) に書かれた抵抗 R は,

$$R = R_1 + R_2 = R_1 + \frac{R_{21}R_{22}}{R_{21} + R_{22}},$$

である。このような計算によって、電気回路を抵抗 1 個のみで構成される回路まで簡略化できた。これで回路を流れる電流が計算できる。

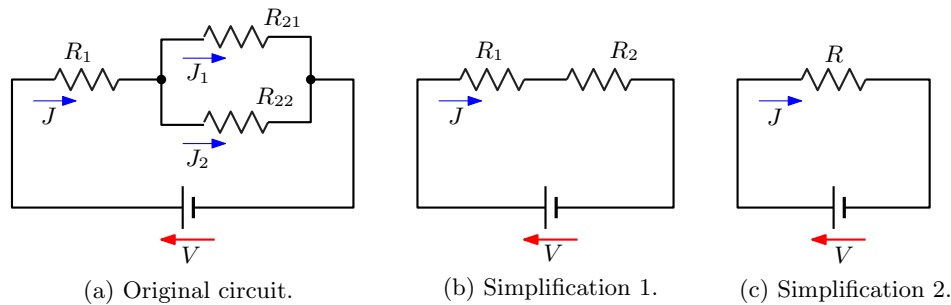


図 B.2: 等価回路による回路の簡略化

図 B.2 (c) は、回路全体に流れる電流を議論する上で、図 B.2 (a) と等価であるので、回路に流れる電流は容易に計算でき、

$$J = \frac{R_{21} + R_{22}}{R_1 (R_{21} + R_{22}) + R_{21}R_{22}} V,$$

が得られる。さらに、抵抗 R_{21} と R_{22} に流れる電流を、それぞれ、計算することができる。基本的に忠実に計算するには、それら二つの抵抗の両端の電圧を計算し、オームの法則を用いて電流 J_1 と J_2 を計算する。実際には、もう少し簡単に計算できる。電流 J が J_1 と J_2 に分岐していることから、 $J = J_1 + J_2$ が成立するはずである。抵抗 R_{21} と R_{22} の両端が短絡されているので、それぞれの抵抗の両端の電圧は互いに等しい。既に述べたように、電流は電圧に比例し、その比例係数がコンダクタンスである。つまり、

$$\frac{J_1}{J_2} = \frac{1/R_{21}}{1/R_{22}} = \frac{R_{22}}{R_{21}},$$

が成立する。この関係からただちに、

$$J_1 = \frac{R_{22} V}{R_1 (R_{21} + R_{22}) + R_{21}R_{22}}, \quad J_2 = \frac{R_{21} V}{R_1 (R_{21} + R_{22}) + R_{21}R_{22}},$$

が得られる。基本的に忠実に計算しても同じ結果が得られる。

インダクタ インダクタとは、ファラデーの法則 $\nabla \times \mathbf{E} + \partial \mathbf{B} / \partial t = 0$ を利用した部品である。早い話が、インダクタとはコイルのことである。例えば、断面積が S 、長さ l のソレノイドを考えよう。そのソレノイドは、単位長さあたり電線を n 回転巻きつけているとす

る。つまり、ソレノイド全体で電線を nl 回転巻きつけているということだ。そのソレノイドに電流 J を流したとき、導出を省略するが、ソレノイドの内部では $B = n\mu J$ の磁束密度が発生する。なお、 μ はコイル内部の透磁率である。電流 J が時間に対して変動する場合、ファラデーの法則によると、

$$\nabla \times \mathbf{E} + n\mu \frac{dJ}{dt} = 0,$$

が成立する。この数式の両辺を円形コイルの内部で面積分すると、

$$\iint \nabla \times \mathbf{E} \cdot \mathbf{n} \, dS = -n\mu \iint \frac{dJ}{dt} \, dS,$$

が成立するはずである。ここで、 \mathbf{n} はコイルの断面に対する法線ベクトルであり、 dS はコイル内部の微小な面積素である。左辺はストークスの定理によってコイルに沿った線積分に変換でき、コイル内部の磁束密度が一様であるので、右辺は被積分関数にコイルの断面積を乗じれば積と等しい。したがって、

$$\int \mathbf{E} \cdot d\mathbf{s} = -n^2 \mu S l \frac{dJ}{dt},$$

が得られる。ソレノイドの内部で磁束密度が一様であるので、右辺の面積分は磁束密度にソレノイドの断面積を乗じればよい。右辺には、さらに電線の回転数 nl が乗じられている。それは、左辺がソレノイド全体の電線に沿った積分になっているからである。ソレノイドの入口から出口までたどる経路で、ソレノイドの断面を nl 回転していることがその理由だ。しかも、左辺の線積分はコイルに沿って、電場を線積分した値であるので、コイルに沿って単位電荷をコイルの入り口から出口まで移動するのに要するエネルギーを意味する。そのエネルギーは、コイルの起電力に他ならない。一般的な記法として、 $L \equiv n^2 \mu l$ とおくと、コイルの起電力 V は、

$$V = -L \frac{dJ}{dt}, \quad (\text{B.1})$$

と書くことができる。この数式は、電流が増加するとその増加を抑えるようにインダクタに起電力が発生することを意味している。その意味でインダクタに発生する起電力を逆起電力と呼ぶことがある。新たに定義した L はインダクタンスと呼ばれるパラメータである。インダクタンスは、コイルの材質、形状、電線の巻き数などに依存したパラメータである。電流が一定（つまり直流電流）であればインダクタンスの両端の電圧はゼロである。時間変動する場合には電圧が生じる。つまり、時間変動する電流に対して電気抵抗としてふるまう。

キャパシタ キャパシタは電気を蓄える部品である。原理的には2枚の導体板を向かい合わせ、正と負の電荷を帯電させることによって電気を蓄える。導体板の面積を S 、それらの距離を d としよう。一方の導体版に電荷 Q が、もう一方に電荷 $-Q$ が帯電しているとす。表面積と導体板の間の距離について $S \gg d$ の関係があるならば、正電荷 $Q/S\epsilon$ の電場

が発生している。距離 d を隔てた導体板の間で引き合っている電荷 Q によって導体板の間には電場が存在する。その電場の強さが $E = Q/\epsilon S$ であるので、導体板の間の電圧は、

$$V = \frac{Qd}{\epsilon S},$$

となる。ここで、 $C \equiv \epsilon S/d$ を定義すると、キャパシタの両端の電圧 $V = Q/C$ が得られる。このように定義された C は**電気容量**と呼ばれる。電流が単位時間あたりに通過する電荷であるので、 $J = dQ/dt$ である。上に示した電圧を時間について微分すると、

$$J = C \frac{dV}{dt}, \quad (\text{B.2})$$

が導かれる。この数式は、

$$V(t) = \frac{1}{C} \int^t J(t') dt',$$

と書いてもよい。これらの数式から、変動しない電圧（つまり、直流電圧）の場合、キャパシタに電流は流れない。もともと、導体でつながっていないので当然である。しかし、時間変動する電圧を印加するとキャパシタに電流が流れる。

B.2 交流理論

インダクタやキャパシタを用いた電気回路では、電圧と電流の間に微分や積分を伴った関係があるので、厳密には微分方程式を解く操作が必要になる。しかし、定常状態になると、わざわざ微分方程式を解かなくても四則演算だけで回路を流れる電流や、部品の上端に生じる電圧を計算することができる。

フェーザ表示 定常状態での回路の解析を簡単にする鍵はフーリエ変換である。フーリエ変換によると、任意の信号は異なる周波数の信号の重ね合わせで表現してもよい。そこで、角周波数 ω の信号に注目し、電圧の瞬時値を $v(t) \equiv A \cos(\omega t + \phi)$ としよう。複素数におけるオイラーの関係式に注意すると、

$$v(t) = \text{Re } V e^{i\omega t}, \quad \text{where } V \equiv A e^{i\phi},$$

が成立する。このように定義された V は**フェーザ**と呼ばれる。上に示したように、フェーザは一般的に複素数である。フェーザによる表示を用いると、インダクタやキャパシタを用いた回路の定常的な電流が微分方程式を解く代わりに、四則演算だけで計算できるのだ。四則演算で回路計算をするにはインピーダンスの概念を説明しなければならない。インピーダンスを次の段落で説明する。

インピーダンス インピーダンスは、交流回路におけるフェーザ表示で用いる電気抵抗に相当する物理量である。本来、理想的なインダクタやキャパシタに電気抵抗は存在しないが、交流理論ではインダクタやキャパシタにも電気抵抗に相当するインピーダンスを設定する。インピーダンスを設定することによって、四則演算で交流回路に流れる電流を計算できるのだ。

交流回路に印加される電圧のうち、角周波数が ω の成分に着目しよう。そのとき、インダクタにおける電圧と電流の関係を導いてみる。フェーザ表記を使って、電圧と電流の瞬時値が $\text{Re } V e^{i\omega t}$, $\text{Re } J e^{i\omega t}$ とする。そのとき、インダクタに生じる逆起電力に関して、

$$V e^{i\omega t} = L \frac{d}{dt} J e^{i\omega t},$$

が成立する。なお、右辺に負の符号がないのは、逆起電力による電圧降下を正にとったからである。右辺に記述したように t についての微分を実行すると、

$$V e^{i\omega t} = i\omega L J e^{i\omega t},$$

が得られる。さらに、インピーダンスと呼ばれる新たなパラメータ $Z \equiv V/J$ を定義すると、

$$Z = i\omega L,$$

が得られる。定義式から明らかなように、このパラメータは電気抵抗と同様の意味をもっている。しかも、直流($\omega = 0$)では電気抵抗がまったくない。周波数が大きくなるほど値が大きくなるので、電流が制限されてしまう。また、 $V e^{i\omega t} = i\omega L J e^{i\omega t} = \omega L J e^{i(\omega t + \pi/2)}$ であることから、電流よりも電圧の位相が $\pi/2$ だけ先行することがわかる。

キャパシタについても同様である。角速度 ω の信号に対して前項で導出した電圧を電流の関係を示す微分方程式を適用する。すると、

$$V e^{i\omega t} = \frac{1}{C} \int J e^{i\omega t} dt = \frac{1}{i\omega C} J e^{i\omega t},$$

が得られるので、キャパシタのインピーダンスは、

$$Z \equiv \frac{V}{J} = \frac{1}{i\omega C}, \quad (\text{B.3})$$

となる。キャパシタの場合、インダクタとは逆に電流の方が電圧よりも位相が $\pi/2$ だけ先行する。得られたインピーダンスから容易にわかるように、直流ではインピーダンスが無限大、すなわち、切断された状態となる。それとは逆に、交流ではキャパシタも電流を伝える。しかも、高周波になるほどインピーダンスが小さくなるので、多くの電流が流れるようになる。

インピーダンスは抵抗の場合、 $Z = R$ として取り扱ってよい。これまでに考察によって、インダクタンスの場合 $Z \equiv i\omega L$ を、キャパシタの場合 $1/i\omega C$ を電気抵抗と同様に取り扱

えば電気回路に流れる電流を、微分方程式を解くことなく、算出することが可能になる。一般的に、インピーダンスは $Z = R + iX$ のような複素数である。そのとき、インピーダンスの虚部はリアクタンスと呼ばれる。既に説明したように、リアクタンス成分はインダクタンスに起因するものか、キャパシタに起因するものに分かれる。

インピーダンス計算の例として、抵抗 R とキャパシタ C を直列に接続し、その両端を交流電源に接続した場合を考えよう。印加する交流電圧の角速度を ω とする。この電気回路の合成インピーダンスは、

$$Z = R + \frac{1}{i\omega C},$$

であるので、印加電圧を V としたとき、回路に流れる電流は、

$$J = \frac{V}{R + 1/i\omega C} = \frac{i\omega RC V}{1 + i\omega RC},$$

となる。この回路のキャパシタの両端から出力端子を取り付け、その電圧を出力したとする。そのとき、出力電圧は、

$$V_{\text{out}} = \frac{1}{i\omega C} \frac{i\omega RC V}{1 + i\omega RC} = \frac{RV}{1 + i\omega RC},$$

となる。この結果によると、出力電圧 V_{out} は角速度 ω に依存する。角速度が大きくなると、分母の絶対値が大きくなるので、 V_{out} の絶対値が小さくなる。つまり、この回路は高周波の成分を抑圧する機能があり、低域通過フィルタ (ローパスフィルタ) と呼ばれる。

消費電力 電気回路において、抵抗 R に電流 J が流れているとき、単位時間あたりに抵抗 R に熱量 RJ^2 が発生する。その熱量はイギリスの物理学者ジュールが発見したことにより**ジュール熱**と呼ばれる。また、電気工学では回路に発生するジュール熱は消費電力、または、電力と呼ばれる。

直流回路で消費される電力は、 $RJ^2 = V^2/R = VJ$ と計算されるように、抵抗の両端の電圧と流れる電流の積で表される。抵抗、インダクタ、キャパシタのうち、電力を消費するのは抵抗だけ²である。その理由は、自由電子が導体を構成する原子に衝突することで生じる電流の抵抗力が電気抵抗であり、そのときに交換されるエネルギーの仕事率が電力であるからである。交流理論において、消費電力は、

$$P = VJ^*, \tag{B.4}$$

で計算される。ここで、右肩のアスタリスクは複素共役を与える。抵抗 R を考えると、電圧と電流の関係は $V = RJ$ となるので、必ず、電圧は電流の実数倍である。上の定義式にしたがって抵抗 R で消費される電力を計算すると、 $P = RJ \cdot J^* = R|J|^2 = |V|^2/R$ となる。

²言うまでもなく理想的な場合に限る。

フェーザを定義したときのように、電圧の瞬時値を $v(t) = A \cos(\omega t + \phi)$ とすると、電力の平均値は、

$$\begin{aligned} \langle P \rangle &= \frac{2\pi}{\omega} \int_0^{2\pi/\omega} \frac{A^2}{R^2} \cos^2(\omega t + \phi) dt \\ &= \frac{2\pi A^2}{\omega R^2} \int_0^{2\pi/\omega} \frac{1 + \cos 2(\omega t + \phi)}{2} dt \\ &= \frac{A^2}{2R^2} = \frac{|V|^2}{2R^2}, \end{aligned}$$

のような計算ができる。なお、この数式は抵抗 R で消費される電力の平均値を計算する積分である。さらに、 V は電圧のフェーザ表示 $V \equiv Ae^{i\phi}$ である。よって、フェーザによる積 $P = VJ^*$ は消費電力の平均値の2倍の数値を与えることがわかった。

インダクタやキャパシタのようにインピーダンスが純虚数 $Z = iX$ となる場合、フェーザ表示による電力計算は、

$$P = V \cdot (iXV)^* = V \cdot (-iXV^*) = -iX |V|^2,$$

のように純虚数になる。インダクタやキャパシタが電力を消費しないので、このような虚数電力は消費されない電力である。フェーザ表示によって計算した電力 $P = VJ^*$ は一般的に複素数になる。そのうち、実部 $\text{Re } P$ は、実際に消費される電力であり、**有効電力**と呼ばれる。虚部 $\text{Im } P$ は、消費されない電力であり、**無効電力**と呼ばれる。さらに、絶対値 $|P|$ は**皮相電力**と呼ばれる。電力を表現する単位は、MKSA 単位系で、有効電力にはワット (W)、無効電力にはバール (Var)、皮相電力はボルト・アンペア (VA) が用いられる。さらに、皮相電力に対する有効電力の比 $\cos \phi = \text{Re } P / |P|$ は**力率**と呼ばれる

B.3 整合回路

電気回路においてインピーダンスを整合させることは重要である。インピーダンスを整合させることによって、電気回路から最大限に電力を取り出すことができるのだ。それでは、インピーダンスを整合させるとはどういうことを意味するのか？

図 B.3 の回路のように、インピーダンス $Z_0 = X + iY$ に負荷 $Z_L = a + ib$ を直列接続する場合を考えよう。ここで、 Z_0 は内部の回路であり、負荷 Z_L が外部の回路であるとする。その外部の回路 Z_L に最も大きな電力を出力できる条件を求めてみよう。電源電圧を V とすると、負荷 Z_L の両端の電圧と、流れる電流は、それぞれ、

$$V_L = \frac{a + ib}{A + a + i(Y + b)} V, \quad J_L = \frac{V}{A + a + i(Y + b)},$$

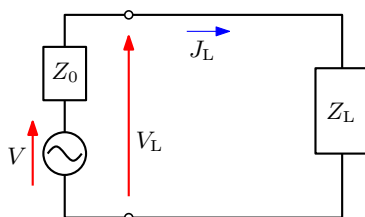


図 B.3: 直列に接続された不可回路

である。これらからただちに、負荷 Z_L で消費される電力 (有効電力) が、

$$\operatorname{Re} P = \operatorname{Re} \frac{a + ib}{(A + a)^2 + (Y + b)^2} |V|^2$$

であることがわかる。ここで、 X と a は抵抗成分なので正の数である。それに対し、リアクタンス成分である Y と b は正でも負でも構わない。そのことに注意して数式を変形すると、

$$\begin{aligned} \operatorname{Re} P &= \frac{a|V|^2}{(A + a)^2 + (Y + b)^2} = \frac{a|V|^2}{X^2 + 2Xa + a^2 + (Y + b)^2} \\ &= \frac{|V|^2}{X^2/a + 2X + a + (Y + b)^2} = \frac{|V|^2}{X^2/a - 2X + a + 4X + (Y + b)^2} \\ &= \frac{|V|^2}{(X/\sqrt{a} - \sqrt{a})^2 + 4X + (Y + b)^2}, \end{aligned}$$

が得られる。このように分子から a と b を排除したので、分母が最小になる条件を求めればよい。その条件を満たすのは、

$$\frac{X}{\sqrt{a}} - \sqrt{a} = 0, \quad Y + b = 0,$$

である。すなわち、負荷 Z_L で最大の電力を取り出す条件は、

$$a = X, \quad b = -Y, \tag{B.5}$$

である。この条件は、

$$Z_L = Z_0^*, \tag{B.6}$$

と書き直してもよい。つまり、内部回路のインピーダンスと負荷のインピーダンスが複素共役の関係にあるとき、負荷で消費する電力が最大になるのだ。このインピーダンスの関係を整合と呼ぶ。

B.4 分布定数回路

これまで回路の電線はインピーダンスがゼロとして取り扱ってきた。しかし、電線も物質であるからにはインピーダンスをもっている。取り扱う周波数において、電線が波長よ

り十分に長くなると、電線のインピーダンスも無視できなくなる。本項では電線のインピーダンスの考慮が必要な場合を取り扱う。

長い電線は電気抵抗が存在するし、電線に電流が流れるので周囲に磁場が発生し、インダクタンスが存在する。さらに、往復の電線間に電荷が蓄えられキャパシタを構成する。場合によっては、絶縁体である被服を通して微量の電流も流れる。つまり、長い電線のモデルを図B.4のように考えることができる。図B.4 (a) が一般的な伝送系とその伝送線路の

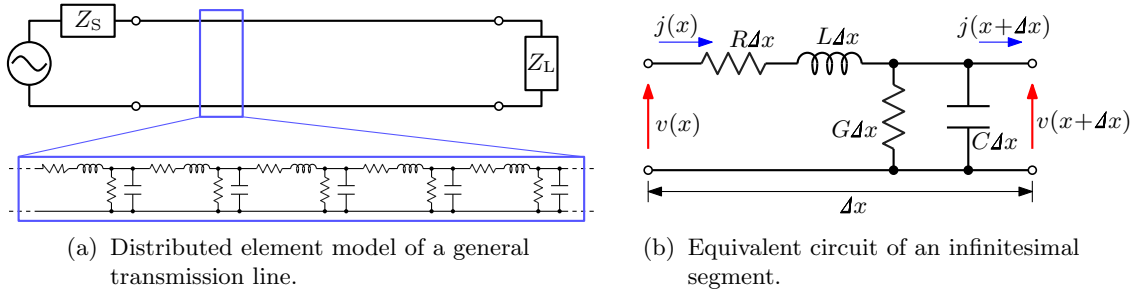


図 B.4: 伝送線路の分布定数回路モデルによる等価回路

等価回路のモデルである。端子の左側の電源と Z_S が信号発生源である。特に、インピーダンス Z_S は信号発生源の内部インピーダンス (または、出力インピーダンス) である。一方、図の右端に位置する Z_L が負荷である。負荷とは、信号の伝送先の系を意味する。さらに、伝送線路は図B.4 (a) の下部に示すモデルで表現される。その等価回路のモデルは**分布定数回路**と呼ばれる。このモデルにしたがい、長さ Δx の区間に注目したとき、図B.4 (b) に示すように、抵抗成分 $R\Delta x$ 、インダクタンス成分 $i\omega L$ 、コンダクタンス成分 G 、キャパシタンス成分 $i\omega C$ のモデルを考える。また、電線のある特定の位置 x における電圧と電流を、それぞれ、 $v(x)$ 、 $j(x)$ とする。このとき、

$$\begin{aligned} v(x + \Delta x) &= v(x) - Rj(x) \Delta x - i\omega Lj(x) \Delta x, \\ j(x + \Delta x) &= j(x) - Gv(x) \Delta x - i\omega Cv(x) \Delta x, \end{aligned}$$

が成立する。これらの数式の左辺をテイラー級数で1次近似すると、

$$\begin{aligned} \frac{dv}{dx} &= -Rj(x) - i\omega Lj(x), \\ \frac{dj}{dx} &= -Gv(x) - i\omega Cv(x), \end{aligned}$$

なる連立微分方程式が得られる。この連立微分方程式は電信方程式と呼ばれる。電信方程式の第1式をさらに x で微分すると、

$$\frac{d^2v}{dx^2} = -(R + i\omega L) \frac{dj}{dx} = (R + i\omega L)(G + i\omega C) v(x), \quad (\text{B.7})$$

なる2階の常微分方程式が得られる。この微分方程式の解は、

$$v(x) = K_0 e^{-\gamma x} + K_1 e^{\gamma x}, \quad (\text{B.8a})$$

のように書くことができる。ここで、 K_0 と K_1 は任意の係数である。実際の回路において、それらの係数は境界条件から定める必要がある。この解を電信方程式の第2式に代入すると、

$$j(x) = \frac{1}{Z_0} (K_0 e^{-\gamma x} - K_1 e^{\gamma x}), \quad (\text{B.8b})$$

が得られる。これらの解を記述するためのパラメータとして、

$$\gamma \equiv \sqrt{(R + i\omega L)(G + i\omega C)}, \quad (\text{B.9a})$$

$$Z_0 \equiv \sqrt{\frac{R + i\omega L}{G + i\omega C}}, \quad (\text{B.9b})$$

とおいた。第1のパラメータ γ は**伝搬定数**、第2のパラメータ Z_0 は**特性インピーダンス**と呼ばれる。伝搬定数 γ は複素数の平方根なので、一般的には複素数となる。そこで、 $\gamma \equiv \alpha + i\beta$ とおいてみる。これを得られた $v(x)$ に代入すると、

$$v(x) = K_0 e^{-\alpha x} e^{-i\beta x} + K_1 e^{\alpha x} e^{i\beta x},$$

が得られる。この数式の右辺の第1項は、 x の正の方向に伝搬する波を表していて、距離 $1/\alpha$ だけ伝搬するごとに振幅が e^{-1} 倍に減衰することがわかる。同様に、第2項は x の負の方向に伝搬する波を表していて、距離 $1/\alpha$ だけ伝搬するごとに振幅が e^{-1} 倍に減衰する。しかも、第1項も第2項も単位長さあたり位相が β だけ変化することもわかる。その理由で、 α と β は、それぞれ、減衰定数と位相定数と呼ばれる。なお、 $\alpha = 0$ のとき、伝送線路上で振幅が減少しない。そのような線路は無損失線路と呼ばれる。無損失線路では、 $\alpha = 0$ とするため γ^2 が負の実数になることが条件となる。その条件を具体的に調べてみると、

$$\gamma^2 = RG - \omega^2 LC + i\omega(RC + LG),$$

である。回路の定数 R, G, L, C がすべて正の実数であるので、 γ^2 が負の実数であるためには、 $R = G = 0$ でなければならない。また、無損失線路では、 $Z_0 = \sqrt{i\omega L / i\omega C} = \sqrt{L/C}$ のように、特性インピーダンスが実数となり、リアクタンス成分をもっていない。

信号の反射 分布定数回路における電圧の解(B.8a)は、負荷が存在する方向を x の正とすると、第1項が負荷への入射波、第2項が負荷からの反射波を表す。電流の解(B.8b)も同様である。ここで、電圧の反射を表すパラメータとして、 $\rho(x) \equiv K_1 e^{\gamma x} / K_0 e^{-\gamma x}$ なる電圧反射係数を定義しよう。さらに、伝送線路上の位置 x から負荷側を観測したときのインピーダンスを x の関数として、

$$Z(x) \equiv \frac{v(x)}{j(x)} = \frac{K_0 e^{-\gamma x} + K_1 e^{\gamma x}}{K_0 e^{-\gamma x} - K_1 e^{\gamma x}} Z_0,$$

を定義しておく。この数式に $\rho(x)$ の定義式を代入すると、

$$Z(x) = \frac{1 + \rho(x)}{1 - \rho(x)} Z_0, \quad \rho(x) = \frac{Z(x) - Z_0}{Z(x) + Z_0}, \quad (\text{B.10})$$

なる関係式が得られる。ここで、伝送線路の終端(または、負荷の入力端子)での反射を考察しよう。その場所では $Z(0) = Z_L$ となるはずである。なお、座標 x は伝送線路の終端を $x = 0$ となるようにとった。そのとき、電圧反射係数は、

$$\rho(0) = \frac{Z_L - Z_0}{Z_L + Z_0},$$

が成立する。この結果から明らかなように、 $Z_L = Z_0$ 、すなわち、負荷のインピーダンスが伝送線路の特性インピーダンスと等しいとき、反射が存在しない。言い換えると、 $Z_L = Z_0$ であれば、伝送された電力がすべて負荷で消費されるのだ。

他の典型的な例として、負荷が開放されている ($Z_L = \infty$) 場合、 $\rho(0) = 1$ となり、負荷が短絡されている ($Z_L = 0$) 場合、 $\rho(0) = -1$ となる。双方とも信号が全反射することを意味している。ただし、短絡しているときの反射係数が負になっていることから、伝送線路の終端を短絡したとき、反射波の位相が π だけシフトする(位相反転する)ことを意味している。これは、波動力学における固定端反射と同じ現象である。線路の終端を開放した場合は自由端反射に相当する。

無損失線路における定在波 分布定数回路の特別な例として無損失線路を考えよう。既に述べたように、無損失線路は抵抗成分とコンダクタンス成分がゼロである線路である。線路が比較的短く、高周波の信号を取り扱う場合、近似的に無損失線路となる。無損失線路では、 $\gamma = i\beta$ となるので、電圧と電流は、

$$v(x) = K_0 e^{-i\beta x} + K_1 e^{i\beta x} = K_0 e^{-i\beta x} (1 + \rho(0) e^{2i\beta x}),$$

$$j(x) = \frac{K_0}{Z_0} e^{-i\beta x} (1 - \rho(0) e^{2i\beta x}),$$

となる。なお、数式変形において、 $\rho(0) = K_1/K_0$ であることを利用した。また、パラメータ β は線路における波数であり、伝搬する信号の波長を λ とすれば、 $\beta \equiv 2\pi/\lambda$ となる。得られた電圧と電流の絶対値は、

$$|v(x)| = |K_0| \sqrt{1 + |\rho(0)|^2 + 2|\rho(0)| \cos(2\beta x + \phi)},$$

$$|j(x)| = \left| \frac{K_0}{Z_0} \right| \sqrt{1 + |\rho(0)|^2 - 2|\rho(0)| \cos(2\beta x + \phi)},$$

のように、 x の関数となる。絶対値を計算するには、 $1 \pm \rho(0) e^{2i\beta x}$ を複素平面に描き、余弦定理を利用すればよい。この結果から、電圧と電流は極限と極小を $\lambda/4$ の間隔で繰り返すことがわかる。なお、 ϕ は $\rho(0)$ の偏角である。言い換えると、 $\rho(0) \equiv |\rho(0)| e^{i\phi}$ とおいた。

入射波と反射波の和である $v(x)$ と $j(x)$ は定在波と呼ばれる。その絶対値は定在波分布と呼ばれる。定在波分布の最大値と最小値の比は定在波比と呼ばれ、

$$\Gamma = \frac{|v(x)|_{\max}}{|v(x)|_{\min}} = \frac{|j(x)|_{\max}}{|j(x)|_{\min}} = \frac{1 + |\rho(0)|}{1 - |\rho(0)|}, \quad (\text{B.11})$$

となる。この数式からわかるように、定在波比は電圧に注目しても、電流に注目しても同一の値となる。

入力インピーダンス 引き続き無損失線路を考え、 $Z_0 \equiv R_0$, $\gamma \equiv i\beta$ とする。線路の任意の場所 x から見た負荷側のインピーダンスは、

$$Z(x) = \frac{1 + \rho(x)}{1 - \rho(x)} Z_0,$$

で計算される。さらに、反射係数が、

$$\rho(x) = \frac{K_1 e^{i\beta x}}{K_0 e^{-i\beta x}} = \rho(0) e^{2i\beta x},$$

であり、 $\rho(0) = (Z_L - Z_0)/(Z_L + Z_0)$ であることに注意すると、インピーダンス $Z(x)$ は、

$$\begin{aligned} Z(x) &= \frac{Z_L + Z_0 + (Z_L - Z_0) e^{2i\beta x}}{Z_L + Z_0 - (Z_L - Z_0) e^{2i\beta x}} Z_0 \\ &= \frac{Z_0 (1 - e^{2i\beta x}) + Z_L (1 + e^{2i\beta x})}{Z_0 (1 + e^{2i\beta x}) + Z_L (1 - e^{2i\beta x})} Z_0 \\ &= \frac{Z_L \cos \beta x - Z_0 \sin \beta x}{Z_0 \cos \beta x - Z_L \sin \beta x} Z_0 = \frac{Z_L - Z_0 \tan \beta x}{Z_0 - Z_L \tan \beta x} Z_0, \end{aligned} \quad (\text{B.12})$$

のように計算される。これを利用して伝送線の始点 $x = -l$ から見たときのインピーダンス $Z(-l)$ を調べよう。

まず、伝送線路と負荷が整合している場合 $Z_L = Z_0$ を考えよう。この条件を (B.12) に代入すると、 $Z(x) = Z_0$ が得られる。無反射負荷が接続されている場合、伝送線路のどこから見ても負荷側に向かうインピーダンスが Z_0 となる。言うまでもなく、伝送線路の始点から見たインピーダンスも $Z(-l) = Z_0$ となる。

付録C 確率密度関数の操作

統計力学は、多数の基本粒子の振る舞いを大域的に取り扱う物理学である。大域的に取り扱うとは、平均値、分散だけでなく、どのような性質において分布が偏っているかを評価することも大切である。そのため、確率密度関数を取り扱うことは重要である。

C.1 確率密度と平均値・分散

観測によって得られるデータのように誤差を伴う値を取り扱う場合、誤差を確率過程として取り扱うことが有効である。そのとき、観測値 x がどれくらいの確率で得られるのかを評価することが重要である。それを表現するのが確率密度関数である。確率密度関数は、 $p(x)$ のように観測値についての関数として書く。この確率密度関数 $p(x)$ は、観測値が x から $x + dx$ の微小区間に含まれる確率が $p(x) dx$ である、という読み方をする。つまり、観測値が区間 $[x_1, x_2]$ に含まれる確率は、 $p(x)$ を区間 $[x_1, x_2]$ で積分した値となる。発生し得るすべての値に対する累積確率が1でなければならないという条件は、 $p(x)$ の積分を用いた解釈から、

$$\int_{-\infty}^{\infty} p(x) dx = 1 \quad (\text{C.1})$$

なる規格化条件で表現できる。すなわち、確率密度関数はこの規格化条件を満足しなければならない。

観測値 x に確率密度 $p(x)$ によって重みづけして積分した値、すなわち、 x の1次モーメント:

$$\mu = \int_{-\infty}^{\infty} xp(x) dx,$$

は観測値の平均値である。観測値に誤差を含む系において、観測される各データは平均値を中心にばらついていると考えられる。そのばらつきの大きさを評価するため、観測値と平均値の差の自乗 $(x - \mu)^2$ の平均を分散として定義する。分散を計算すると、

$$\begin{aligned} \sigma^2 &= \int_{-\infty}^{\infty} (x - \mu)^2 p(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} (x^2 - 2\mu x + \mu^2) p(x) dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} x^2 p(x) dx - 2\mu \int_{-\infty}^{\infty} xp(x) dx + \mu^2 \int_{-\infty}^{\infty} p(x) dx \end{aligned}$$

$$= \langle x^2 \rangle - 2\mu^2 + \mu^2 = \langle x^2 \rangle - \mu^2,$$

となる。なお、ブラケット ($\langle \rangle$) は平均値を与える。つまり、分散は自乗平均と平均値の自乗の差で計算できる。

異なる確率分布の平均値 異なる確率分布の間での平均値について考えよう。確率分布1の確率密度関数を $p_1(x)$ 、確率分布2の確率密度関数を $p_2(x)$ とする。それらの確率分布から、それぞれ、 x_1 と x_2 を抽出する確率は、条件付き確率の考え方から、 $p_1(x_1)p_2(x_2)$ である。二つの確率変数の和の平均値は、

$$\begin{aligned} \langle x_1 + x_2 \rangle &= \iint (x_1 + x_2) p_1(x_1) p_2(x_2) dx_1 dx_2 \\ &= \iint x_1 p_1(x_1) p_2(x_2) dx_1 dx_2 + \iint x_2 p_1(x_1) p_2(x_2) dx_1 dx_2 \\ &= \int x_1 p_1(x_1) dx_1 + \int x_2 p_2(x_2) dx_2 = \langle x_1 \rangle + \langle x_2 \rangle, \end{aligned} \quad (\text{C.2})$$

となる。つまり、確率密度関数に関わらず、異なる確率分布から抽出した確率変数の和を平均すると、各確率分布の確率変数を個別に平均して和をとった結果と一致する。

二つの確率変数の積の平均値 $\langle x_1 x_2 \rangle$ も同様である。確率密度関数で重みをつけて積分すると、

$$\begin{aligned} \langle x_1 x_2 \rangle &= \iint x_1 x_2 p_1(x_1) p_2(x_2) dx_1 dx_2 \\ &= \int x_1 p_1(x_1) dx_1 \cdot \int x_2 p_2(x_2) dx_2 = \langle x_1 \rangle \langle x_2 \rangle, \end{aligned} \quad (\text{C.3})$$

となるので、確率密度関数に関わらず、異なる確率分布から抽出した確率変数の積を平均すると、各確率分布の確率変数を個別に平均して積をとった結果と一致する。この証明から容易に予想できるように、 x_1 と x_2 に関して個別に定義された関数の積 $f(x_1)g(x_2)$ についても、同様の法則:

$$\langle f(x_1)g(x_2) \rangle = \langle f(x_1) \rangle \langle g(x_2) \rangle,$$

が成立する。一方、商の平均値 $\langle x_1/x_2 \rangle$ は $\langle x_1 \rangle / \langle x_2 \rangle$ ではなく、 $\langle x_1/x_2 \rangle = \langle x_1 \rangle \langle 1/x_2 \rangle$ であることに注意が必要である。

異なる確率分布の分散 異なる二つの確率分布から得た確率変数から演算によって得られる新たな確率変数の分散について考えよう。まず、二つの確率変数の和の分散を計算すると、

$$\begin{aligned} \sigma^2 &= \langle (x_1 + x_2)^2 \rangle - \langle x_1 + x_2 \rangle^2 \\ &= \langle x_1^2 + 2x_1x_2 + x_2^2 \rangle - (\langle x_1 \rangle + \langle x_2 \rangle)^2 \\ &= \langle x_1^2 \rangle + 2\langle x_1 \rangle \langle x_2 \rangle + \langle x_2^2 \rangle - \langle x_1 \rangle^2 - 2\langle x_1 \rangle \langle x_2 \rangle - \langle x_2 \rangle^2 \\ &= \langle x_1^2 \rangle - \langle x_1 \rangle^2 + \langle x_2^2 \rangle - \langle x_2 \rangle^2 = \sigma_1^2 + \sigma_2^2, \end{aligned} \quad (\text{C.4})$$

が得られる。つまり、独立な確率分布から抽出した確率変数の和で定義した新たな確率変数は、その分散が、各確率分布の分散の和に等しい。この規則性は、統計力学において頻繁に利用する関係である。

一方、二つの確率分布の確率変数の積について得られる分散は、それほど簡単ではない。手順を踏んで計算を実行すると、

$$\begin{aligned}
 \sigma^2 &= \langle (x_1 x_2)^2 \rangle - \langle x_1 x_2 \rangle^2 = \langle x_1^2 x_2^2 \rangle - \langle x_1 x_2 \rangle^2 \\
 &= \langle x_1^2 \rangle \langle x_2^2 \rangle - \langle x_1 \rangle^2 \langle x_2 \rangle^2 \\
 &= (\langle x_1^2 \rangle - \langle x_1 \rangle^2)(\langle x_2^2 \rangle - \langle x_2 \rangle^2) + \langle x_1^2 \rangle \langle x_2 \rangle^2 + \langle x_1 \rangle^2 \langle x_2^2 \rangle - 2\langle x_1 \rangle^2 \langle x_2 \rangle^2 \\
 &= (\langle x_1^2 \rangle - \langle x_1 \rangle^2)(\langle x_2^2 \rangle - \langle x_2 \rangle^2) + (\langle x_1^2 \rangle - \langle x_1 \rangle^2) \langle x_2 \rangle^2 + \langle x_1 \rangle^2 (\langle x_2^2 \rangle - \langle x_2 \rangle^2) \\
 &= \sigma_1^2 \sigma_2^2 + \sigma_1^2 \mu_2^2 + \mu_1^2 \sigma_2^2,
 \end{aligned} \tag{C.5}$$

が得られる。このように、確率変数の積で定義される確率変数の分散は、もとの確率分布の平均値も含まれる数式で計算される。特別な場合として、平均値がゼロの確率分布から新たな確率変数を生成した場合に限り、新たな確率分布の分散がもとの分散の積と等しくなる。

C.2 正規分布

本書の本文で導出したように、熱平衡状態ではカルテシアン座標における気体分子の速度成分が正規分布にしたがう。正規分布は確率分布の中で基本的な分布であり、いかなる確率分布の確率変数でも多数加算すれば正規分布を形成する。

確率変数を x とする正規分布の確率密度関数は、

$$p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-(x-\mu)^2/\sigma^2},$$

で与えられる。この数式の中に含まれるパラメータは、 μ が平均値、 σ^2 が分散である。このように、正規分布の確率密度関数は平均値と分散が明示的に含まれているのが特徴である。実際に計算して検証してみると、平均値は、

$$\begin{aligned}
 \langle x \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} x e^{-(x-\mu)^2/2\sigma} dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} (\xi + \mu) e^{-\xi^2/2\sigma} d\xi \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \xi e^{-\xi^2/2\sigma} d\xi + \frac{\mu}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2/2\sigma} d\xi = \mu,
 \end{aligned}$$

となる。第1行目では $\xi \equiv x - \mu$ の置き換えを適用した。第2行目の第1項の積分は、被積分関数が奇関数であるのでゼロとなる。第2項の積分は、確率密度関数の積分の μ 倍と等しいので、 μ となる。これで、平均値が μ と等しいことが示された。

分散については、定義どおり $(x - \mu)^2$ に確率密度関数で重みをかけて積分すればよい。積分を実行すると、

$$\begin{aligned}\langle (x - \mu)^2 \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma^2} \int_{-\infty}^{\infty} (x - \mu)^2 e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2} dx \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \xi^2 e^{-\xi^2/2\sigma^2} d\xi \\ &= \left[-\frac{\sigma\xi}{\sqrt{2\pi}} e^{-\xi^2/2\sigma^2} \right]_{-\infty}^{\infty} + \frac{\sigma^2}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2/2\sigma^2} = \sigma^2,\end{aligned}$$

のように計算できる。第2行目への数式変形は $\xi \equiv x - \mu$ なる置き換えを適用した。第3行目では部分積分を実行した。その第2項目の積分は確率密度関数の積分の σ^2 倍であるので、分散が σ^2 であることが導かれる。

分散が μ を中心とした2次モーメントと考えると、3次モーメントや4次モーメントがどのようになるか興味があるだろう。一般性のため n 次のモーメント:

$$\langle (x - \mu)^n \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma^2} \int_{-\infty}^{\infty} (x - \mu)^n e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2} dx$$

を計算しよう。上と同様に $\xi \equiv x - \mu$ なる置き換えをすると、次数 n が奇数のとき、被積分関数が奇関数であるので、明らかに積分結果はゼロとなる。次数 n が偶数の場合、部分積分によって、

$$\langle (x - \mu)^n \rangle = \frac{(n-1)\sigma^2}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \xi^{n-2} e^{-\xi^2/2\sigma^2} d\xi = (n-1)\sigma^2 \langle (x - \mu)^{n-2} \rangle,$$

なる漸化式が得られる。したがって、正規分布の n 次のモーメントは、

$$\langle (x - \mu)^n \rangle = \begin{cases} 0 & \text{if } n \text{ is odd,} \\ 1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (n-1) \sigma^n & \text{if } n \text{ is even,} \end{cases} \quad (\text{C.6})$$

のように表すことができる。

C.3 確率密度関数の操作

本節では、確率変数を数学変換する手段と、複数の確率変数を演算する手段によって新たな確率変数を定義したときの確率密度関数の導出法を考察する。物理学や工学において、ばらつく複数の観測値から別の観測値が得られるとき、新たな観測値の確率を議論するときには本節の内容が役に立つはずである。

C.3.1 確率変数の変換

確率変数を変換して新たな確率密度関数を生成することができる。例えば、平均値がゼロで分散が σ の正規分布にしたがう確率変数 x が与えられたとき、その自乗 $y \equiv x^2$ の分布を y の関数として与える問題がそれにあたる。確率変数を変換して得られる新たな確率変数の分布を知ることは、確率的に得られる現象に起因する結果がどのような確率分布を形成するかを導くことができるのである。

変数変換した確率変数についての確率密度関数を得る手法は難しくはない。確率変数 x についての確率密度関数が $p(x)$ であるとしよう。確率変数を x から y に変換し、その新たな確率変数についての確率密度関数が $p(y)$ であるとする。確率変数が x から $x + dx$ の微小区間に含まれる確率は、 $p(x) dx$ となるはずである。ここで、確率変数を変換したとき、 $x \mapsto y$, $x + dx \mapsto y + dy$ のように変換されたとする。変数変換をしても、もともと同じ区間だった領域に確率変数が含まれる確率は不変であるので、

$$p(x) dx = p(y) dy,$$

が成立しなければならない。したがって、新たな確率変数 y について確率密度関数を書けば、

$$p(y) = p(x) \frac{dx}{dy}, \quad (\text{C.7})$$

で計算できるはずである。この公式を用いれば変数変換で得られた新たな確率変数について確率密度関数をつくることができる。

一例として、振動する物体の存在確率を考えよう。ある物体が $y = A \sin(\omega t + \phi)$ で振動しているとする。任意の時刻 t において、場所 y で物体が存在する確率が知りたい。振幅 A がわかっているが、振動が速すぎて角速度 ω も初期位相 ϕ も特定できないので、いきあたりばったりで物体を探そうという状況である。ということは、振動の位相 $x \equiv \omega t + \phi$ は一樣に分布する乱数だと考える。位相 x として、 $[-\pi/2, \pi/2]$ の範囲を考えれば、空間的な振動の範囲 $-A \leq y \leq A$ を網羅できるので、位相 x に関する確率密度関数は、

$$p(x) = \frac{1}{\pi} \quad (-\pi/2 \leq x \leq \pi/2),$$

である。確率変数の変換を $y = A \sin x$ として、上で示した確率密度関数の変換公式を利用すると、

$$p(y) = p(x) \frac{dx}{dy} = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{1}{A \cos x} = \frac{1}{\pi \sqrt{A^2 - y^2}}, \quad (\text{C.8})$$

が得られる。図 C.1 に示すように、この確率密度関数は振動の中心($y = 0$)で最小であり、振動の両端($y = \pm A$)で無限大である。つまり、振動の端で物体を見出す確率が高いことを意味している。例えば、ジグザグ飛行で逃げる戦闘機を撃墜するには、ジグザグ経路の

端を狙うと命中しやすくなるのだ。また、計算過程を示さないが、検算として確率密度関数 $p(y)$ を区間 $[-A, A]$ で積分すると1が得られることから、 $p(y)$ が確率密度関数としての条件を満たすことも容易に確認できる。

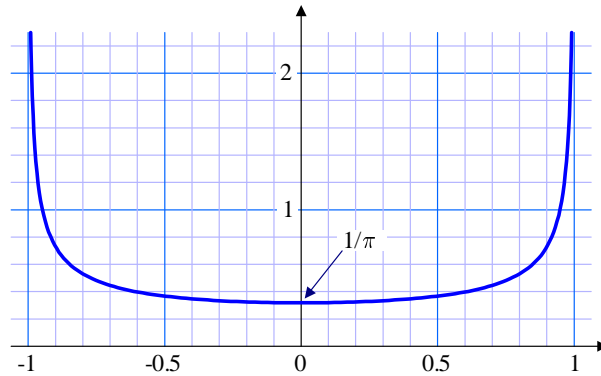


図 C.1: 乱数位相による正弦関数の確率密度関数 ($A = 1$)

もう一つの例として、正規乱数の自乗が形成する確率密度関数を計算しよう。正規乱数は、統計力学では気体分子の速度成分の分布など様々な場面に現れる。正規乱数 x が形成する分布の確率密度関数が、

$$p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-x^2/2\sigma^2},$$

であるとする。このとき、 $y \equiv x^2$ で定義される新たな確率変数について確率密度関数を書き直す。上で得られた公式を用いると、

$$\begin{aligned} p(y) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-x^2/2\sigma^2} \cdot \frac{dx}{dy} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \frac{1}{2x} e^{-x^2/2\sigma^2} = \frac{1}{\sqrt{8\pi y}\sigma} e^{-y/2\sigma^2}, \end{aligned}$$

のように確率密度関数が計算できる。公式を用いた結果としてはこれで正解なのだが、実は罣がある。変換された確率変数 y は自乗数なので、 $y \geq 0$ である。しかし、区間 $[0, \infty]$ で得られた確率密度関数を積分しても、結果は $1/2$ にしかない。容易に予想がつくように、 $y = a$ になるような x は、 $x = \pm\sqrt{a}$ のように二つの解が存在する。そのうちの一つの解しか確率密度関数の変換につかいていなかったから確率密度関数の積分が $1/2$ にしかなかった。つまり、正しい確率密度関数は得られた関数を2倍する必要がある、

$$p_{\chi^2}(y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi y}\sigma} e^{-y/2\sigma^2}, \quad (\text{C.9})$$

が必要としていた確率密度関数である。正規乱数の自乗が形成するこの確率分布はカイ自乗 χ^2 分布と呼ばれる。厳密に言うならば、自由度1のカイ自乗分布である。自由度が何を意味するかは次の節で明らかになる。

C.3.2 確率変数の和

二つの独立な確率変数 x と y が与えられたとする。これらの確率変数は、それぞれ、確率密度関数 $p_x(x)$ と $p_y(y)$ にしたがうものとする。そのとき、二つの確率変数の和 $z \equiv x + y$ がしたがう確率分布を考えよう。

最初の確率変数が x から $x + dx$ の範囲に含まれ、もう一方の確率変数が y から $y + dy$ の範囲に含まれるとき、これが同時に成立する確率は、条件付き確率の考え方から、

$$d^2p = p_x(x) p_y(y) dx dy,$$

のように、二つ確率の積で与えられる。この確率を、 $z = x + y$ の条件を満たすすべての組み合わせについて和をとるならば、

$$\begin{aligned} p_{x+y}(z) &= \iint p_x(x) p_y(y) \delta(z - (x + y)) dx dy \\ &= \iint p_x(x) p_y(y) \delta(y - (z - x)) dy dx \\ &= \int p_x(x) p_y(z - x) dx, \end{aligned}$$

が得られる。得られた結果は $x + y = z$ に対応する確率密度を与えている。しかも、得られた数式は $p_x(x)$ と $p_y(y)$ の畳み込み積分である。したがって、二つの独立な確率変数の和が形成する分布の確率密度関数は、独立な確率変数の確率密度関数の畳み込み積分で計算できる。

例として、カイ自乗分布の確率変数の和を考えよう。前節で導出したカイ自乗分布にしたがう確率変数を二つ取り出し、それらの和をとった場合を想定しよう。その和 z の確率密度関数は、

$$\begin{aligned} p_{\chi_2^2}(z) &= \frac{1}{2\pi\sigma^2} \int_0^z \frac{e^{-x/2\sigma^2} e^{-(z-x)/2\sigma^2}}{\sqrt{x(z-x)}} dx \\ &= \frac{e^{-z/2\sigma^2}}{2\pi\sigma^2} \int_0^z \frac{dz}{\sqrt{z^2/4 - (x-z/2)^2}} = \frac{1}{2\sigma^2} e^{-z/2\sigma^2}, \end{aligned}$$

が得られる。ここで、カイ自乗分布の確率変数が正の実数のみであることから、積分範囲が区間 $[0, z]$ に限定されることに注意が必要である。新たに得られた確率密度関数 $p_{\chi_2^2}(z)$ に対応する確率分布は自由度 2 のカイ自乗分布である。

三つの正規乱数の自乗和が形成する分布は自由度 3 のカイ自乗分布である。自由度 3 のカイ自乗分布の確率密度関数は、自由度 2 と自由度 1 の確率密度関数の畳み込み積分であるので、

$$p_{\chi_3^2}(z) = \frac{e^{-z/2\sigma^2}}{2\sqrt{2\pi}\sigma^3} \int_0^z \frac{dx}{\sqrt{z-x}} = \frac{\sqrt{z}}{2\sqrt{2\pi}\sigma^3} e^{-z/2\sigma^2}$$

が得られる。さらに高い自由度のカイ自乗分布も同様である。高い自由度のカイ自乗分布を計算するには、 $(z-x)^{n/2}/\sqrt{x}$ を x について積分しておくといよい。その積分は、

$$\int_0^z \frac{(z-x)^{n/2}}{\sqrt{x}} dx = 2z^{(n+1)/2} \int_0^{\pi/2} \cos^{n+1} \theta d\theta$$

$$= \begin{cases} \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots n}{2 \cdot 4 \cdot 6 \cdots (n+1)} \pi z^{(n+1)/2} & (\text{if } n \text{ is odd}), \\ \frac{2 \cdot 4 \cdot 6 \cdots n}{3 \cdot 5 \cdot 7 \cdots (n+1)} \cdot 2z^{(n+1)/2} & (\text{if } n \text{ is even}), \end{cases}$$

のように計算される。この積分の実行にたり、 $x \equiv \sqrt{z} \sin^2 \theta$ の置き換えを、さらに、 $\cos^{n+1} \theta$ の積分にはウォリスの公式を用いた。ガンマ関数の性質 $\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$, $\Gamma(1) = 1$, $\Gamma(z+1) = z\Gamma(z)$ を利用すると、この積分は、

$$\int_0^z \frac{(z-x)^{n/2}}{\sqrt{x}} dx = \frac{\Gamma((n+2)/2)}{\Gamma((n+3)/2)} \pi^{1/2} z^{(n+1)/2},$$

のように偶数と奇数に分けなくても書けることがわかる。この積分をヒントに自由度3までのカイ自乗分布の確率密度関数を見ると、自由度 n のカイ自乗分布の確率密度関数は、

$$p_{\chi_n^2}(z) = \frac{z^{n/2-1}}{2^{n/2} \Gamma(n/2) \sigma^n} e^{-z/2\sigma^2}, \quad (\text{C.10})$$

と書けそうである。この推測が正しいことは数学的帰納法で証明すればよい。確率密度関数 (C.10) が正しいと仮定して、自由度 $n+1$ の確率密度関数を計算すると、

$$\begin{aligned} p_{\chi_{n+1}^2}(z) &= \frac{e^{-z/2\sigma^2}}{2^{(n+1)/2} \sqrt{\pi} \Gamma(n/2) \sigma^{n+1}} \int_0^z \frac{(z-x)^{n/2-1}}{\sqrt{x}} dx \\ &= \frac{e^{-z/2\sigma^2}}{2^{(n+1)/2} \sqrt{\pi} \Gamma(n/2) \sigma^{n+1}} \cdot \frac{\Gamma(n/2)}{\Gamma((n+1)/2)} \pi^{1/2} z^{(n-1)/2} \\ &= \frac{z^{(n+1)/2-1}}{2^{(n+1)/2} \Gamma((n+1)/2) \sigma^{n+1}} e^{-z/2\sigma^2}, \end{aligned}$$

が得られ、(C.10) と矛盾しない。したがって、予想どおり、自由度 n のカイ自乗分布の確率密度関数は、(C.10) である。カイ自乗分布の確率密度関数は図 C.2 に示すカーブを描く。自由度1のとき $z=0$ で確率密度関数が発散するが、自由度が2以上では $x=0$ での確率密度関数はゼロになる。

特別な例として、自由度2のカイ自乗分布の確率変数の平方根を確率変数とする確率分布はレイリー分布と呼ばれる。レイリー分布は、言い換えると、二つの正規乱数 x と y をカルテシアン座標系のベクトルとしたときのベクトルの大きさに相当する。レイリー分布の確率密度関数を得るには、自由度2のカイ自乗分布の確率変数を x としたとき、 $z \equiv \sqrt{x}$ なる変数変換を適用すればよいので、

$$p_{\chi_2}(z) = \frac{1}{2\sigma^2} e^{-x/2\sigma^2} \cdot 2\sqrt{z} = \frac{z}{\sigma^2} e^{-z^2/2\sigma^2},$$

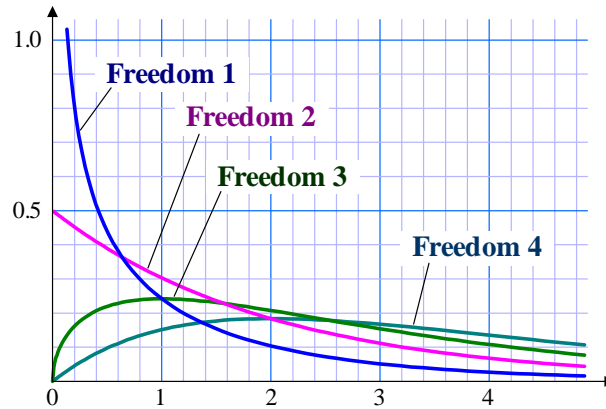


図 C.2: カイ自乗分布の確率密度関数

が得られる。改めて書くと、レイリー分布の確率密度関数は、

$$p_{\chi^2}(z) = \frac{z}{\sigma^2} e^{-z^2/2\sigma^2}, \quad (\text{C.11})$$

となる。この確率密度関数は図 C.3 に示す曲線を描く。同一の分散をもつ二つの正規乱数 x と y を与えたとき、レイリー分布は $z = \sqrt{x^2 + y^2}$ を確率変数とする分布である。つまり、

$$x = z \cos \theta, \quad y = z \sin \theta,$$

と書くことができる。後に証明するが、位相 θ は一様乱数となる。計算機では、この性質を利用して正規乱数を生成している。レイリー分布は累積確率を解析的に記述することができ、

$$P_r(z) = \frac{1}{\sigma^2} \int_0^z \xi e^{-\xi^2/2\sigma^2} d\xi = 1 - e^{-z^2/2},$$

が得られる。この数式はレイリー分布にしたがう乱数 (レイリー乱数) z が、最下位からどれくらいの割合に位置するかを表している。これを上位からの割合 $\alpha \equiv 1 - P_r(z)$ に変換すると、レイリー乱数 z は、

$$z = \sqrt{-2 \log \alpha}, \quad (\text{C.12})$$

となる。この数式は、 $[0, 1)$ の値をとる一様乱数 α からレイリー乱数を得る公式である。レイリー乱数に $\cos \theta$ と $\sin \theta$ を乗じれば、二つの正規乱数を得られる。上で述べたように、 θ は一様である。ただし、計算機で使う乱数は $[0, 1)$ の値をとる一様乱数が多いので、 $[0, 1)$ の値をとる一様乱数 β を用いて、

$$x = \sqrt{-2 \log \alpha} \cos 2\pi\beta, \quad y = \sqrt{-2 \log \alpha} \sin 2\pi\beta, \quad (\text{C.13})$$

なる公式によって正規乱数を得られる。計算機で雑音を与える場合など、この公式が利用される。この公式を利用した正規乱数の生成方法はボックス・ミュラーのアルゴリズムと呼ばれる。

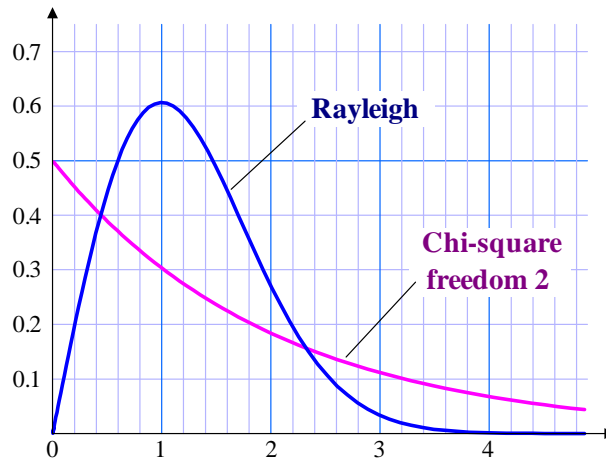


図 C.3: レイリー分布の確率密度関数

二つの正規乱数 x と y が与えられたとき, $x = z \cos \theta$, $y = z \sin \theta$ を満たす θ は一様乱数である。その事実を証明しよう。位相 θ は, $\theta = \arctan(y/x)$ のように書き直すことができる。この変数変換を用いて θ に関する確率密度関数を計算する。ただし, $(-y)/(-x) = y/x$ が成立するので, θ の定義式は 1 価関数ではない。そこで, θ を 1 価関数にするため, $x \geq 0$ に限定する。すると, x はゼロを中心とする正規分布において, 正の確率変数のみで形成される分布であり, y はゼロを中心とする正規分布である。すなわち, x と y の確率密度関数 $p_x(x)$ と $p_y(y)$ は,

$$p_x(x) = \frac{2}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-x^2/2\sigma^2}, \quad p_y(y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-y^2/2\sigma^2},$$

である。まず, $z = y/x$ となる確率を計算すると,

$$\begin{aligned} p_z(z) &= \frac{1}{\pi\sigma^2} \int_{-\infty}^{\infty} dy \int_0^{\infty} dx e^{-(x^2+y^2)/2\sigma^2} \delta(y/x - z) \\ &= \frac{1}{\pi\sigma^2} \int_0^{\infty} x e^{-(z^2+1)x^2/2\sigma^2} dx = \frac{1}{\pi(z^2+1)}, \end{aligned}$$

が得られる。続いて, $\theta = \arctan z$ であることを利用して確率密度関数を変換すると,

$$p_\theta(\theta) = p_z(z) \frac{dz}{d\theta} = (z^2+1) p_z(z) = \frac{1}{\pi},$$

が導かれる。一方, $x < 0$ の場合についても同様の手順で計算すると $p_\theta(\theta) = 1/\pi$ が得られる。ところで, 本来, $x > 0$ のとき $|\theta| < \pi/2$ であり, $x < 0$ のとき $\pi/2 < |\theta| \leq \pi$ であるように変換式を調整すべきであるので, $x > 0$ と $x < 0$ の場合を統合すると, 確率密度関数は,

$$p_\theta(\theta) = \frac{1}{2\pi},$$

となる。したがって, θ は一様乱数である。この性質があるので, 一様乱数を与えて, ボックス・ミュラーのアルゴリズムで正規乱数を生成することができる。

C.3.3 特性関数

確率変数の和が形成する確率分布の確率密度は、確率密度関数の畳み込み積分であることが前節で示された。畳み込み積分はフーリエ変換と密接な関係があり、フーリエ変換を利用すると便利ことが多い。確率密度関数のフーリエ変換は特性関数と呼ばれる。

平均値が μ で分散が σ^2 の正規分布の特性関数を計算しよう。特性関数は確率密度関数のフーリエ変換であるから、

$$\begin{aligned} F(k) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2 - ikx} dx \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2/2\sigma^2 - ik(\xi+\mu)} d\xi \\ &= \frac{e^{-ik\mu}}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\frac{1}{2\sigma^2}(\xi + ik\sigma^2)^2 - \frac{k^2\sigma^2}{2}\right] d\xi \\ &= \frac{e^{-k^2\sigma^2/2 - ik\mu}}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(\xi + ik\sigma^2)^2/2\sigma^2} d\xi, \end{aligned}$$

のように計算できる。ここから計算を進めるには複素関数における留数定理を利用する。ここでの被積分関数を積分するには、図 C.4 に示す積分経路を考えるのが便利である。被積分関数は複素平面全体で正則であるので、周回積分をするとゼロになる。積分変数の実部を一定に保つ積分路 C_R と C_{-R} に沿った積分は、 $R \rightarrow \infty$ の極限でゼロとなる。したがって、

$$\begin{aligned} F(k) &= \frac{e^{-k^2\sigma^2/2 - ik\mu}}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{C_0} e^{-(z+ik\sigma^2)^2/2\sigma^2} dz \\ &= -\frac{e^{-k^2\sigma^2/2 - ik\mu}}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{C_-} e^{-(z+ik\sigma^2)^2/2\sigma^2} dz \\ &= -\frac{e^{-k^2\sigma^2/2 - ik\mu}}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{\infty}^{-\infty} e^{-\xi^2/2\sigma^2} d\xi \\ &= \frac{e^{-k^2\sigma^2/2 - ik\mu}}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2/2\sigma^2} d\xi = e^{-k^2\sigma^2/2 - ik\mu}, \end{aligned}$$

が導かれる。第1行目から第2行目への数式変形は、複素平面上での周回積分がゼロであることを利用した。第3行目へは積分経路 C_- を $z \equiv \xi - ik\sigma^2$ とおいて積分変数を複素数 z から実数 ξ に置き換えた。最終行では、積分が正規分布の確率密度関数の積分に変形されている。結果を改めて書くと、平均値が μ で分散が σ^2 の正規分布の特性関数は、

$$F(k) = e^{-k^2\sigma^2/2 - ik\mu}, \quad (\text{C.14})$$

である。この特性関数から正規分布に関する面白い性質が導かれる。その性質とは、平均値と分散が異なる正規分布の確率密度変数の和は、正規分布を形成するということだ。平

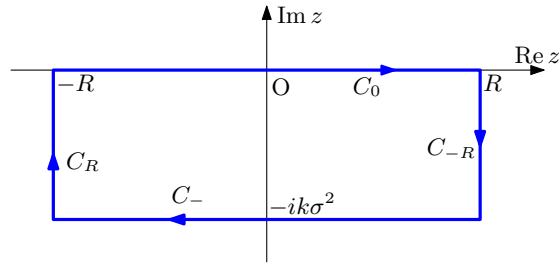


図 C.4: 正規分布の特性関数のための積分路

均値が μ_1 で分散が σ_1^2 の正規分布 1 と、平均値が μ_2 で分散が σ_2^2 の正規分布 2 を仮定しよう。それら二つの正規分布の確率変数の和が形成する確率分布は、二つの正規分布の確率密度関数の畳み込み積分である。または、特性関数が二つの正規分布の特性関数の積であると考えてもよい。つまり、新たに得られる確率分布の特性関数は、

$$F_{12}(k) = \exp \left[-\frac{k^2(\sigma_1^2 + \sigma_2^2)}{2} - ik(\mu_1 + \mu_2) \right],$$

である。言うまでもなく、この特性関数を逆フーリエ変換すると、

$$p_{12}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi(\sigma_1^2 + \sigma_2^2)}} e^{-(x-\mu_1-\mu_2)^2/2(\sigma_1^2+\sigma_2^2)},$$

なる確率密度関数が得られる。この関数は二つの正規分布の確率変数の和が形成する確率分布の確率密度関数であり、その確率分布の平均値が $\mu_1 + \mu_2$ で分散が $\sigma_1^2 + \sigma_2^2$ であることを意味している。この性質は、正規分布の確率変数を N 個加算しても同様に、その確率密度関数は、

$$p_N(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2},$$

$$\text{where } \mu = \sum_{n=1}^N \mu_n, \quad \sigma^2 = \sum_{n=1}^N \sigma_n^2,$$

となる。この性質の特別な場合として、同一の正規分布の確率変数 N 個の平均をとる場合を考えよう。取り出す確率変数を x_1, x_2, \dots, x_N とする。平均をとるということは、

$$x \equiv \frac{x_1}{N} + \frac{x_2}{N} + \dots + \frac{x_N}{N},$$

を取り扱うということだ。つまり、平均値が μ で分散が σ^2 の正規分布から抽出した N 個の確率変数の平均をとる操作は、平均値が μ/N で分散が σ^2/N^2 の正規分布から抽出した N 個の確率変数の和をとる操作と同じである。したがって、平均値が示す確率分布は、平均値が ν で分散が σ^2/N の正規分布となる。これは、平均化することで分散が小さくなることを意味している。この事実は、誤差がある測定値に対して、測定回数を稼いで平均をとることで誤差が減らせるという経験則と合致する。

C.3.4 確率変数の積の分布

二つの確率分布の積が形成する確率分布を導出しよう。独立な二つの確率分布を x と y とし、それらが形成する確率分布の確率密度関数を、それぞれ、 $p_x(x)$ と $p_y(y)$ とする。確率変数の積 $z \equiv xy$ が生成する確率分布の確率密度関数は、

$$p_z(z) = \iint p_x(x) p_y(y) \delta(xy - z) dx dy,$$

で計算できる。デルタ関数の積分公式を利用し、 y についての積分を実行すると、

$$p_z(z) = \int p_x(x) p_y(z/x) \frac{dx}{|x|}, \quad (\text{C.15})$$

が得られる。この数式が確率変数の積が形成する確率分布を与える公式である。

一様に分布する確率変数の積 第1の例として、0 から N までを一様に分布する実数を二つ選び、積をとったときの分布を導出しよう。公式 (C.15) の適用にあたり、 $p_x(x) = p_y(y) = 1/N$ とする。確率変数の定義域が $[0, \infty)$ であるので、積の確率密度関数は、

$$p_z(z) = \frac{1}{N^2} \int_{z/N}^N \frac{dx}{x} = \frac{1}{N^2} \log \frac{N^2}{z},$$

のように計算できる。ここで、 x と y の一方の最大値が N であるから、もう一方の最小値が z/N であることに注意して積分範囲を決めた。その結果、確率密度関数が対数関数であることが導かれた。

正規乱数の積 第2の例として、正規乱数を二つ選び積をとったときの分布を導出しよう。もとの正規乱数が平均値がゼロで分散が σ^2 であるとする。公式 (C.15) を適用すると、

$$p_z(z) = \frac{1}{2\pi\sigma^2} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\frac{1}{2\sigma^2} \left(x^2 + \frac{z^2}{x^2}\right)\right] \frac{dx}{|x|},$$

で計算できるはずだ。この数式の被積分関数が偶関数であることに注意すると、確率密度関数は、

$$\begin{aligned} p_z(z) &= \frac{1}{\pi\sigma^2} \int_0^{\infty} \exp\left[-\frac{1}{2\sigma^2} \left(x^2 + \frac{z^2}{x^2}\right)\right] \frac{dx}{x} \\ &= \frac{1}{\pi\sigma^2} \int_0^{\infty} \exp\left[-\frac{z}{2\sigma^2} \left(\frac{x^2}{z} + \frac{z}{x^2}\right)\right] \frac{dx}{x} \\ &= \frac{1}{\pi\sigma^2} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\frac{z}{2\sigma^2} (e^{2\xi-\phi} + e^{-2\xi-\phi})\right] d\xi \\ &= \frac{1}{\pi\sigma^2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(z/\sigma^2) \cosh(2\xi-\phi)} d\xi = \frac{1}{2\pi\sigma^2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(z/\sigma^2) \cosh \eta} d\eta \\ &= \frac{1}{\pi\sigma^2} \int_0^{\infty} e^{-(z/\sigma^2) \cosh \eta} d\eta = \frac{1}{\pi\sigma^2} K_0\left(\frac{z}{\sigma^2}\right), \end{aligned}$$

のように計算できる。第3行目への数式変形では、 $x \equiv e^\xi$ なる置き換えを適用した。同時に、 $z \equiv e^\phi$ とおいた。第4行目では $\eta \equiv 2\xi - \phi$ なる置き換えを適用し、第5行目への数式変形で被積分関数が偶関数であることを利用した。最終的に導出された関数 K_0 はゼロ次の第2種変形ベッセル関数である。この確率密度関数は、図C.5に示す曲線を描く。また、(C.3)と(C.5)を用いると、この確率分布は平均値がゼロで分散が σ^4 であることがわかる。

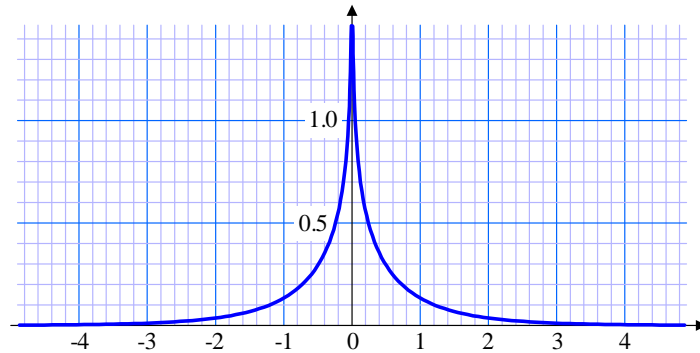


図 C.5: 正規乱数の積の確率密度関数

正規乱数と正弦関数の積 平均値がゼロの正規乱数と正弦関数の積はさらに異なる確率分布を形成する。具体的には、正規乱数 $n(x)$ が与えられたとき、 $n(x) \cos \theta$ の確率密度関数を求めたいのである。その確率密度関数は、正規乱数どうしの積と類似し、第2種の変形ベッセル関数を用いた数式で表現できる。

平均値がゼロで標準偏差が σ の確率密度関数を $p_x(x)$ 、正弦関数 $\cos \theta$ の確率密度関数を $p_y(y)$ とする。ただし、位相 θ は一様に選ばれるとする。そのとき、

$$p_x(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-x^2/2\sigma^2}, \quad p_y(y) = \frac{1}{\pi\sqrt{1-y^2}},$$

となる。確率密度関数の積に対する確率密度関数の公式を適用すると、

$$\begin{aligned} p_z(z) &= \left(\int_{-\infty}^{-z} + \int_z^{\infty} \right) \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-x^2/2\sigma^2} \cdot \frac{1}{\pi\sqrt{1-(z/x)^2}} \frac{dx}{|x|} \\ &= \frac{\sqrt{2}}{\pi^{3/2}\sigma} \int_z^{\infty} \frac{e^{-x^2/2\sigma^2}}{x\sqrt{1-(z/x)^2}} dx = \frac{\sqrt{2}}{\pi^{3/2}\sigma} \int_z^{\infty} \frac{e^{-x^2/2\sigma^2}}{\sqrt{x^2 - z^2}} dx \\ &= \frac{\sqrt{2}}{\pi^{3/2}\sigma} \int_0^{\infty} e^{-z^2 \cosh^2 \xi / 2\sigma^2} d\xi = \frac{\sqrt{2}}{\pi^{3/2}\sigma} \int_0^{\infty} e^{-z^2 (\cosh 2\xi + 1) / 4\sigma^2} d\xi \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}\pi^{3/2}\sigma} e^{-z^2/4\sigma^2} \int_0^{\infty} e^{-z^2 \cosh \eta} d\eta = \frac{K_0(z^2/4\sigma^2)}{\sqrt{2}\pi^{3/2}\sigma} e^{-z^2/4\sigma^2}, \end{aligned}$$

が得られる。なお、第3行目への数式変形では $x \equiv z \cosh \xi$ の置き換えを、第4行目への数式変形では $\eta \equiv 2\xi$ の置き換えを適用した。得られた確率密度関数をグラフに描くと図C.6

のようになる。グラフの形状は二つの正規分布の積の確率密度関数に類似しているが、この関数の方が分散が小さい。図 C.5 に示す確率分布の分散が 1 であるのに対し、図 C.6 に示す確率分布の分散は $1/2$ である。

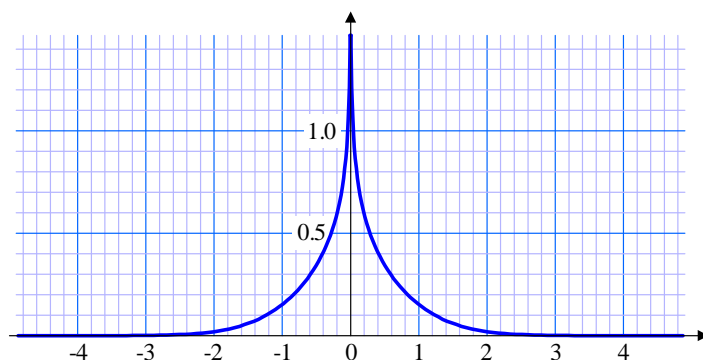


図 C.6: 正規乱数と正弦関数の積の確率密度関数 ($\sigma = 1$)

二つの正規乱数を生成し、一方に余弦関数を、もう一方に正弦関数を乗じ、得られた二つの積を加算すると、その和は正規乱数になる。これは次のように証明することができる。二つの正規乱数を x と y とする。既に示したように、二つの正規乱数の自乗和の平方根 $r \equiv \sqrt{x^2 + y^2}$ はレイリー分布となる。このとき、

$$x = r \cos \theta, \quad y = r \sin \theta,$$

と書いたとすると、位相 θ が一様乱数となることは既に説明した。次に、 x に余弦関数を y に正弦関数を乗じて和をとると、

$$\begin{aligned} x \cos \phi + y \sin \phi &= r (\cos \theta \cos \phi + \sin \theta \sin \phi) \\ &= r \cos(\theta - \phi), \end{aligned}$$

となる。位相 ϕ が一様に選んだ位相であれば、 $\theta - \phi$ は一様乱数となる。つまり、得られた和はレイリー分布を形成する確率密度関数に一様に選んだ角度の正弦関数を乗じた積であるので、正規乱数である。

C.4 中心極限定理

同一の確率分布から多数の確率変数を抽出し、それらの平均値を新たな確率変数をする、その確率分布は正規分布に近づく。もとの確率変数の平均値と分散を、それぞれ、 μ と σ^2 とすると、新たな確率分布の平均値と分散は、それぞれ、 μ と σ^2/N である。これが中心極限定理である。

ある確率変数 x が確率密度 $p(x)$ の確率分布を形成し、その平均値と分散を、それぞれ、 μ と σ^2 であるとする。これを数式で書くと、

$$\int_{-\infty}^{\infty} x p(x) dx = \mu, \quad \int_{-\infty}^{\infty} (x - \mu)^2 p(x) dx = \sigma^2,$$

となる。確率密度関数 $p(x)$ で表現される確率分布から N 個の確率変数を抽出し、それらの平均値:

$$X \equiv \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \cdots + x_N}{N},$$

を新たな確率変数として定義しよう。新たな確率変数の定義は、

$$X \equiv \frac{x_1}{N} + \frac{x_2}{N} + \frac{x_3}{N} + \cdots + \frac{x_N}{N},$$

のように書き換えることができる。既に示したように、複数の確率変数の和がつくる確率分布は、確率密度関数の畳み込み積分で表される。畳み込み積分は、特性関数の積を逆フーリエ変換することによっても得られる。そこで、確率変数 X が形成する確率分布の確率密度関数を次の手順によって導出する。

1. 確率変数 x/N が形成する確率分布の確率密度関数 $p_N(x)$ としたとき、その特性関数 $P_N(k)$ を導出する。
2. 特性関数 $P_N(k)$ の N 乗、すなわち、 $[P_N(k)]^N$ を導出する。
3. 特性関数の N 乗 $[P_N(k)]^N$ を逆フーリエ変換し、目的の確率密度関数を導出する。

手順1として、まず、上で述べたように x/N がしたがう確率密度関数を $p_n(x)$ とする。そのとき、確率変数 x のモーメントは、

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} p_N(x) dx &= 1, & \int_{-\infty}^{\infty} x p_N(x) dx &= \frac{\mu}{N}, \\ \int_{-\infty}^{\infty} \left(x - \frac{\mu}{N}\right)^2 p_N(x) dx &= \frac{\sigma^2}{N^2}, \end{aligned} \tag{C.16}$$

なる数式で表される。確率密度関数 $p_n(x)$ の特性関数は、

$$P_N(k) = \int_{-\infty}^{\infty} p_N(x) e^{-ikx} dx,$$

のように定義される¹。後の計算の便宜をはかり、この特性関数を、

$$P_N(k) = e^{-ik\mu/N} \int_{-\infty}^{\infty} p_N(x) e^{-ik(x-\mu/N)} dx,$$

¹確率統計のテキストでは、 k の符号が本書とは逆である。本書は、確率密度関数のフーリエ変換として定義するので、 k に負の符号を付している。

のように変形しておく。さらに、ここで、 N が十分大きいと仮定すると、この確率分布の確率変数は十分に小さいと仮定できる。特性関数の計算において、 $e^{-ik(x-\mu/N)}$ がマクローリン級数の2次近似で十分に近似できる範囲内に確率変数のほとんどが存在できるくらい確率変数 $x - \mu/N$ が小さいと仮定するのだ。すると、特性関数は、

$$\begin{aligned} P_N(k) &\simeq e^{-ik\mu/N} \int_{-\infty}^{\infty} p_N(x) \left[1 - ik \left(x - \frac{\mu}{N} \right) - \frac{1}{2} k^2 \left(x - \frac{\mu}{N} \right)^2 \right] dx \\ &= e^{-ik\mu/N} \left(1 - \frac{k^2 \sigma^2}{2N^2} \right), \end{aligned}$$

のように計算される。第1行目から第2行目への数式変形のために(C.16)に注意した。第1行目の被積分関数において $x - \mu/N$ の1次の項の積分はゼロになり、ゼロ次と2次の項の積分のみが残っている。

手順2では、特性関数 $P_N(k)$ を N 乗する。ただし、 $N \rightarrow \infty$ の極限で考えると、特性関数の N 乗は、

$$\begin{aligned} \lim_{N \rightarrow \infty} [P_N(k)]^N &= \lim_{N \rightarrow \infty} \left[e^{-ik\mu/N} \left(1 - \frac{k^2 \sigma^2}{2N^2} \right) \right]^N \\ &= e^{-ik\mu} \lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{k^2 \sigma^2}{2N^2} \right)^N = \exp \left(-ik\mu - \frac{k^2 \sigma^2}{2N} \right), \end{aligned}$$

のように計算される。ここで、 $N \rightarrow \infty$ の極限で $(1 + x/N)^N \rightarrow e^x$ となる性質を利用した。この関数が、 N 個の確率変数の平均値でつくった新たな確率変数 X の確率分布関数の特性関数である。この特性関数を $\bar{P}_N(k)$ とし、対応する確率密度関数を $\bar{p}_N(X)$ としておこう。

手順3として、特性関数 $\bar{P}_N(k)$ を逆フーリエ変換して確率密度関数 $\bar{p}_N(X)$ を得る。しかし、 $\bar{P}_N(k)$ が平均 μ 、分散 σ^2/N の正規分布の特性関数になっていることに気づけば、実際に逆フーリエ変換を計算するまでもなく、

$$\bar{p}_N(X) = \frac{\sqrt{N}}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-N(X-\mu)^2/2\sigma^2},$$

が導かれある。この証明で仮定したもともとの確率密度関数 $p(x)$ は特に規定がない任意の関数である。関係式(C.16)さえ満足すれば $N \rightarrow \infty$ の極限で同一の結果が得られるのである。つまり、いかなる確率分布からでも十分に多数の確率変数を選び、それらの平均を新たな確率変数とすれば、その新たな確率変数は正規分布に近くなるのだ。