

Title	熱科学を創った人々 : 熱力学・統計力学・超流動・超伝導の世界
Author(s)	佐々木, 祥介; 堀, 秀信
Citation	
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/27778">https://hdl.handle.net/11094/27778</a>
rights	©1988 Shosuke Sasaki, Hidenobu Hori
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

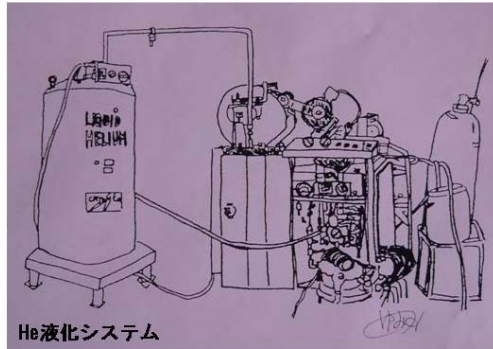
知識創造物語シリーズ 1

# 熱科学を創った人々

第1部

-熱力学・統計力学・超流動・超伝導の世界-

Part II



佐々木 祥介(Shosuke SASAKI)

堀 秀信 (Hidenobu HORI)

Series of Knowledge Creation in Science

## PEOPLE WHO CREATED THERMAL SCIENCE

-The Science World on Thermodynamics, Statistical Physics,

superfluidity & Superconductivity -

## **Preface**

This book introduces three issues of thermal science together with the stories of people who were involved in the processes of discovery and invention related to each issue. First is a story describing the period leading up to creation of thermal dynamic and statistical mechanics. Second is a history of the development of low-temperature technology and of identification of some mysterious phenomena associated with superfluid helium? Third is a story explaining the work of many people who contributed to clarification of superconducting phenomena. The philosophy of this book which authors wish to express is that close collaborative work of both sciences in part 1 and 2 has been producing new rich knowledge until now.

The descriptions of discovery and invention related to each of these issues are interesting and impressive for those specializing in physics and for those who are not. Regarding the narratives explaining these issues, although it is important to explain the contents of discoveries and inventions in a readily comprehensible manner, particular contents might be difficult to grasp by non-experts. This book is therefore

primarily intended to describe the efforts that discoverers and inventors of these issues undertook and the hardships they encountered. The days of geniuses will be introduced: typically filled with distress, their joy at pioneering a new horizon is moving. In some cases, conventional concepts should have been changed to bring the truth into relief. Many collisions were unavoidable when promoting their ideas. Arguments engendered many tragedies attributable to others' differences of opinions and dogged adherence to conventional ways of thinking. The evolution of these stories will be introduced.

The authors believe that through acquaintance with these stories, readers of a younger generation aspiring to specialization in physics might come to know the joys of study more deeply. We hope that people who are not specialized in physics will come to realize the fact that scientific studies have been advanced through myriad human struggles. We will be happy if this small publication can convey the history of these developments of thermal physics.

知識創造物語シリーズ 1

## 熱科学を創った人々

熱力学・統計力学・超流動・超伝導の世界

### 【プロローグ】 12

## 第1部 熱力学・統計力学の創造

### 第1章 熱現象を科学に 17

寒暖の感覚を物理量に

温度計の改良

気体の体積変化

産業革命と蒸気機関

熱を全て動力に変えられるか

エンジン動作のモデル化

跡を継いだクラペイロン

第2章 熱力学を完成させた人々 36

ヨーロッパ文化の影響

霧の中のグラスゴー

サデイ・カルノーを思う

ジュールの熱仕事当量の発見

絶対温度とその物理的意味を求めて

基本法則の確立

エントロピーの発見

第3章 気体分子運動論 55

ベルヌーイの発想

マクスウェルの挑戦

ボルツマンを育んだ環境

第4章 ボルツマンの挑戦 62

気体分子運動論にエントロピーを

H定理の発見

ボルツマン分布を求めて

ボルツマンの苦悩

苦悩の果てに

回帰性とエルゴート仮説

墓誌

## 第5章 量子統計力学へ 79

ギブズを生んだ土壌

ギブズの切り開いた世界

世に出たギブズの統計力学

物質科学の芽生え

第2部 物性物理の創造したもの

第2部へのプロローグ 93

I 超流動の世界

第1章 極低温の世界への旅立ち 98

ヘリウムの液化競争

極低温の世界へ

第2章 超流動ヘリウムの不思議 114

固化しない液体ヘリウム

λ転移の発見

父娘二人三脚で見つけた超熱伝導

エーレンフェストの悲劇

ラザフォードとカピッツア



カビッツアを助けた技官たち

超流動の発見

壁を這い上がるヘリウムII

噴水効果

いくらでも液体の出てくる小びん

二つの音波

永久流

### 第3章 超流動の本質 159

サイコロを振らない粒子の運命

アインシュタインが救ったボース

ロンドンの理論

ランダウ投獄さる

命がけの友情

ランダウ学派の誕生

着物を着たボソンの世界

三重屈折するビーム

## II 超伝導の世界

### 第1章 永久電流の誕生 196

オネネスの発見

永久電流を作ろう

超伝導磁石誕生の秘話

### 第2章 多様な性質を示す超伝導 207

はじき出される磁気

浮き上がる磁石

ロンドン兄弟の苦心

電波で鳴り出す超伝導測定器

熱スイッチの秘密

電気をロスしない無接点スイッチ

正確無比のヒューズ

第二種超伝導の発見

### 第3章

超伝導の本質

228

バーディーンの執念

三人の出会い

はがされるベール

### 第4章

量子の世界が見える

240

ギーバーの悩み

エネルギーギャップが見える

大学院学生の見た夢

おどりまわる超伝導電流

整数には誤差がない

量子化する磁束

SQUIDの驚異

第5章 高温超伝導の発見 277

ベドノルツとミュラーの出会い

一三年ぶりの超伝導温度の更新

日本人研究者との協力

世界的なファイバー

第6章 未来への発信 295

高温超伝導体のその後

新しい金属超伝導物質の発見

応用の広がり

生活を変える超伝導

超伝導発電機

リニアモーターカー

超伝導電力貯蔵

各種磁気浮上輸送システム

超伝導送電線

ジョセフソンコンピュータ  
医療機器はSQUIDで  
体の中はNMR断層撮影で  
その他の応用

あとかき 316  
参考文献 319

第二部人物画像／吉田類

## CONTENTS

### **Preface**

[ Prologue to part I ] 12

### **Part 1. Creatures of Science for Thermodynamic and Statistical Phenomena**

#### **Chapter 1. Birth of science on thermal phenomena. 17**

- Physical scale corresponding to the degree of feeling between hot and cool.
- Improvement of thermometer
- Volume variation of gas
- Industrial revolution and steam engine
- Can we completely transform thermal energy to mechanical energy?
- Modeling of steam engine
- Clapeyron followed up on the idea of the modeling

#### **Chapter 2. Researchers who have matured the thermodynamics 36**

- Effect of European culture
- Glasgow in mist
- Meditation to Sadi Carnot
- Discovery of Joule's mechanical equivalent

- Concept of absolute temperature in quest of the physical mean
- Establishment of basic laws
- Discovery of entropy

**Chapter 3. Kinetic theory of gasses** **55**

- Idea by Bernoulli
- Challenge by Maxwell
- Cultural environment of great Boltzmann

**Chapter 4. Challenge presented by Boltzmann** **62**

- Introduction to entropy in kinetic theory of ideal gases
- Discovery of H-theorem
- Quest to Boltzmann's distribution function
- Creators over the end of Boltzmann's agony
- Recursion and Ergodic hypothesis
- Epitaph

**Part II. Creators of Physics in Materials Science**

**[Prologue to part2]** **93**

**Chapter 1. Start to low temperature world** 98

- Competition for liquefaction of the helium gas
- The world in low temperature phenomena

**Chapter 2. Mysterious phenomena in super fluid helium** 114

- non-solidification properties of liquid helium
- Discovery of  $\lambda$  transition
- Super heat-conduction discovered by the daughter and her father
- Tragedy of Ehrenfest
- Rutherford and Kapitsa
- Technicians supporting to Kapitsa
- Discovery of superfluidity
- Helium II creeping up the container
- Fountain effect
- Small container from which liquid helium flow out indefinitely
- Two kinds of sound in superfluid helium
- Super current in superfluid helium



- Small container from which liquid helium flow out indefinitely
- Two kinds of sound in superfluid helium
- Super current in superfluid helium

**Chapter 3. Intrinsic property of superfluidity** **159**

- Fate of particles, which do not shoot a dice
- Bose whom Einstein rescued
- London's theory
- Jailed Landau
- Friendship in peril of life
- Birth of Landau school
- World of dressed Boson

**II. The world of super conductivity**

**Chapter 1. Birth of super current** **196**

- Discovery by Onnes
- Effort to produce persistent current
- Anecdote on birth of superconducting magnet

<b>Chapter 3. Intrinsic property of superfluidity</b>	<b>159</b>
• Fate of particles, which do not shoot a dice	
<b>Chapter 2. Superconductivity exhibiting various characteristics</b>	<b>207</b>
• Magnetic flux pushed out from the super conductor	
• Superconductor floating up against the gravitation to a ferromagnet	
• Struggle of London brothers	
• Superconducting measuring instruments with high sensitivity	
• Secret of heat switch	
• Fuse with highly accurate operation	
• Discovery of type II superconductor	
<b>Chapter 3. Intrinsic properties in superconductivity</b>	<b>228</b>
• Bardeen's inveteracy	
• Encounter of three researchers	
• Revealed veil	
<b>Chapter 4. Visualization of the world in quantum phenomena</b>	<b>240</b>

- Giaever's bane
- Visualization of energy gap
- Dream of graduate course student
- Dancy supper current
- No error for integer quantities
- Quant zed magnetic flux
- Marvelous characteristics in SQUID

### **Chapter 5. Discovery of high temperature**

**superconductivity      272**

- Encounter of Bednorz and Muller
- Renewal of the record on superconducting  
transition temperature after thirteen years interval
- Collaboration with Japanese researcher
- Worldwide fever

### **Chapter 6. Output to the futurescience      295**

- Research and development after the initial fever
- New discovery of metallic superconducting material
- Extensity in application

<b>Chapter 6. Output to the futurescience</b>	<b>295</b>
• Research and development after the initial fever	
• New discovery of metallic superconducting material	
• Extensity in application	
• Superconducting electric generator	
• Linear motor car	
• Superconducting power storage	
• Various magneto-levitation transport systems	
• Superconducting power line	
• Medical instruments by using SQUID	
• Observation of body by MRI (NMR-tomography)	
• Other applications	
<b>Post face</b>	<b>316</b>
<b>References</b>	<b>319</b>

## プロローグ

ボルツマンは気体分子の衝突を分析していた。途方もない数の分子が、途方もない数の衝突を繰り返している。全ての分子が衝突によって、その位置や速度を変える。彼は、この変化を記述する式を作りたかった。しかも、マクスウェルが発見した速度分布と異なる状態を扱いたかった。偏った位置に多くの分子がいる場合も表現したかった。偏った分布が、分子の衝突で、だんだん均一な分布に変化することが説明できるような方程式を見つけたかった。

彼は、何度も、何度も、式を書き直した。それでも、なお、自分の夢が実現する式からは遠い。外力によって分子の速度が変化する項も取り入れた。衝突によって、速度の分布が変わる項が難しい。それを調べると、分布関数が2つかかった積分の項が現れてくる。彼は、何年もの年月をかけて、粘り強く調べていった。ついにマクスウェル分布では、時間的にその形が変動せず、それ以外の分布では時間とともに分布の形が変化する基本式を導出できた。彼は、すばらしいことを見つけたと思った。

彼の夢は、さらに壮大なものであった。熱力学の基本法則から、非可逆過程

ではエントロピーが増大することは分かっていた。そのエントロピーを分子の分布で表したい。今まで、時間的に常に増大するような量を任意の分布から作り出す方法は、世界中の誰も見つけていなかった。ボルツマンも挑戦してみたが、失敗の連続であった。それでも、この困難な仕事を継続できるのは、熱力学の基本法則が呼びかけてくる魔力にあった。こんな不思議なことが自然界では起きている。それは事実なのだから、必ず、分布関数でエントロピーを表す方法があるはずだ。そのような関数は見つかるのだろうか。この不安と期待にゆれる心で、研究を続けた。何も思いつかない苦しい日々が続く。それでも、見つかるはずだという信念の火は、不思議にも消えなかった。自然の示す事実が強い後ろ盾になっていた。長いけれど夢中な時間が過ぎていった。ついに、彼の執念は実った。H関数を発見したのだ。

この快挙にもかかわらず、そこから彼の不幸が始まった。周囲の物理学者は、彼の理論に猛然と反対してきた。それどころか、分子の実在さえ否定するものもいた。「そんな、まやかしの分子という仮説を前提にした仕事は認められない」というものであった。現在から見ると、理不尽なことが多かった。しかし、當時は、分子の実在がまだ確立しておらず、これらの論争はやむを得ないもので

あった。ボルツマンの考えを深く理解してくれた人は、マクスウェルしかいなかった。しかし、そのマクスウェルも、もう死んでしまっている。海に向こうで、ギブズが研究しており、最も良き理解者のはずであったが、ボルツマンはそのことを知らなかった。ボルツマンの戦いは実を結ぶのだろうか。

この本は、苦悩に満ちて、落胆と孤独の中から、熱力学・統計力学を作り上げた人々、また、それを発展させ、驚異の物質世界「超流動と超伝導」を明らかにしていった人々の物語である。

読むにあたって注意してもらいたいことを列記する。参考文献は巻末に示した。 $*$ や $*$ などで、脚注に補足説明を書いた。括弧付きの部分は、文献から引用した部分である。また、歴史の状況をよりよく理解してもらえるように工夫する中で、著者たちが創作した会話の部分がある。それが分るように、その部分には、括弧付きで $\dagger$ 印をつけた。文字の向きにも注意してほしい。縦書きでは、 $H$ とかき、横書きでは $H$ と書いた。同様に、 $V$ と $\Delta$ は同じ意味であることに注意されたい。

第1部  
熱力学・統計力学の創造

**Part 1. Creatures of Science for Thermodynamic and  
Statistical Phenomena**



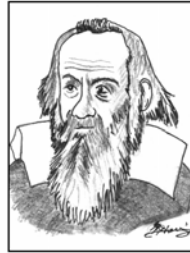
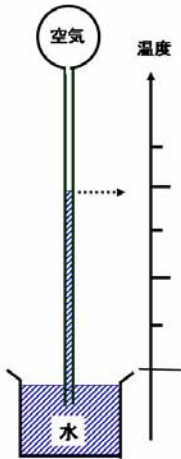
## 第1章 熱現象を科学に

### 寒暖の感覚を物理量に

太古から、人間は温度や熱現象の中で生活している。例えば、身近に感じられる気象現象から、大火のメカニズムまで、むかしは不思議に思われるものであった。また、恐怖感も伴った神々のなせる神秘的な技と思われた時代もあった。人々の生活に古くから深く入り込んで、科学とは無縁な存在と考えられていた寒暖の感覚を、数値化しようとした人々が出てきた。

1564年、ガリレオ・ガリレイは、ルネッサンス運動が華やかなフィレンツェの近くの学術都市ピサで生まれた。彼は、当時の文化的先進地であるフィレンツェの雰囲気吸収しつつ育った。彼は天文学の分野で有名であるが、温

## 第1章 熱現象を科学に



Gallileo Gallilei  
(ガリレオ・ガリレイ)

ガリレオは当時のイタリア科学界を代表する物理学者で、天体運動などで実証的研究を遂行した人として知られている。実証主義の立場から、「寒暖の度合いの数値化」を実行し、この数値化概念を最初に科学界（アカデミア・デル・チメント）に登場させた人物と認められている。（但し当時ワイン生産等の産業的必要性から幾つかの温度評価の試みが既に存在していた。）

度を科学的な測定対象にしようとした人でもある。ワイン製造での必要性から、寒暖の度合いを決めたい要求に答えて、ガリレオは、温度の数値化を試みた。彼は、実証的科学的科学を初めて目指した人である\*。

\*ガリレオの伝記や手紙は、青木靖三 編「ガリレオ」文献1に詳しい。

彼は寒暖の度合いを測定するための重要なヒントとして、身近な経験を利用しようと思った。「どんなものでも暑くなれば膨張し、寒くなれば収縮する？ もしそうであれば、固体でもよいが、膨張量の大きな気体を選んでどうか。暖かくなれば、空気が膨張する。それを数値化できれば良い」とガリレオは密かに思った。1592年、ガリレオは、球付のガラス柱に空気を入れ、逆さまに水中に固定し、ガラス柱内に入った水面の高さが温度変化することを調べた。温度が変わると空気の膨張により、確かに、ガラス柱内の水面が押し下げられる。しかし、大気圧の変化でもかわるため、複雑な振る舞いをする事が分かった。寒暖の度合いを温度として数値化したいというガリレオの構想は、大切なものであったが、十分な精度を得るものにはならなかった。

### 温度計の改良

ガリレオの初歩的な温度計を実用的なものに改良したのは、フェルディナンド2世・デ・メディチである。彼は、コジモ2世とマリア・マッダレーナの息子として生まれた。くしくも、父のコジモ2世は、ガリレオを庇護したトスカ

ナ大公である。ガリレオは、これに答えて、木星の衛星4つをコジモ星と命名していた。このような因縁のあるメイイチは、1650年頃、ガラスで作った毛細管中にアルコールを封じて、大気圧の影響を受けない温度計を設計した。それを製作させ、温度を測定することができるようになった。しかし、温度の基準をどうするのかは、未解決で、異なる液体を使った異なる温度計が生まれ、まちまちな状態であった。

1702年、光の速度を最初に測定したことで有名なオーレ・レーマー\*の凝固点（氷点）を0度、水の沸点を60度とする測り方を提案し、独自の温度計を作った。このレーマーの基準によって、温度が定量的に議論できるようになる。

その後、現在のポーランドにあたる地で生まれたガブリエル・ファーンハイトは、オランダで活躍し、液柱温度計の不正確さを改良しようと努力する。アルコール等の液体は不純物も多く、いろいろな人によって少しずつ異なるものになってしまう。それを防ぐために、当時、簡単に純度の高いものが得られた水銀を用いることにした。さらに、ガラス管等の改良を行い、1717年に精度の高い温度計を商業生産することに成功した。また、レーマーの温度の決

\*レーマーは、デンマークの天文学者である。木星の衛星イオの食の時刻が、等間隔でなく変動することに気がついた。地球が木星に最も近づいた時を基準に測っていくと、地球が遠ざかるに従い、平均周期で起こるはずの時刻から、遅れることが分かった。木星と地球の距離が最も遠くなった時、この遅れは、約22分になり、その後、地球が近づくに従い、この遅れは取り返され、また、最近接時にはもとへ戻る事が分かった。この遅れは地球の公転直径を光が進む時間に対応するため、レーマーは、1676年、光の速さを  $2.14 \times 10^8 \text{m/s}$  と定めた。この値は、実際の値と比べて3割ほど小さかったが、光の速度を最初に決めた発見であった。文献2

め方を改良し、今日も使われている華氏の温度目盛りを<sup>\*</sup>1724年に考案した。さらに、多くの液体の沸点を測定した。彼は、液体の種類で沸点が異なることや、大気圧の変動でも変化することを明らかにしている。

一方、スエーデンの天文学者アンデルス・セルシウスは、<sup>\*\*</sup>1742年、1気圧下で、水の凝固点を100度、水の沸点を0度とする摂氏温度計を提唱した。その後、沸点の方を大きな数値にした方が便利のため、水の凝固点を0度、沸点を100度とする今日使われている温度目盛りに改められた。この温度は、セルシウス温度と言われている。

このように、出身国が違ったり、活躍していた国が違ったり、研究分野が異なる多くの科学者たちが、温度という一つのことを考え続けたのである。彼らの研究の成果をお互いに引き継ぎ、ガリレオ以来、150年ほどの年月をかけて、温度を測定できる物理量にしていった。さらに、80年ほど経て、1821年ゼーベックが熱電対を発明し、1885年ドゥーセンが白金抵抗温度計を発明し、飛躍的に温度の測定精度を高めていくのである。

\*水の凝固点を華氏 32 度、沸点を華氏 212 度とした。華氏 0 度が当時の最低気温になり、華氏百度がほぼ体温になるように選んだ

\*\*1701 年生-1744 年没。ウプサラ大学の天文学教授を務め、ウプサラ天文台の創設者の一人で、天文台長でもあった。

## 気体の体積変化

気体の体積についても研究が進んでいた。アイルランド出身のロバート・ボイルが先鞭を付けた。1662年、<sup>\*</sup>温度を一定に保った気体の体積が、圧力に反比例することを見つけた。これを調べるには、真空ポンプの改良が必要であった。ドイツのマグデブルク市の市長であったオットー・フォン・ゲーリケが真空ポンプを發明していたが、ボイルはそれを改良し、いろいろな圧力を作り出し、実験にいそしんだ。

温度変化に関しては、ガリレオの時代でも、温度上昇により気体の体積が膨張することは知られていた。しかし、その定量的な考察をするには、温度測定の定量化ができるまで、時代の変遷を経なければならなかった。1802年ゲイ・リュサックが論文を書き、一定圧力の気体の体積変化は、温度変化に比例することを明らかにした。その論文中で、「1787年頃から、ジャック・シャルルによって、論文になっていない仕事がある」ことを引用した。そこで、この仕事は、シャルルの法則（または、シャルル・ゲイリュサックの法則）と呼

\*論文発表の年

ばれるようになった。ボイルとシャルル・ゲイリュサックの研究をくみあわせると、圧力  $P$  と体積  $V$  の積は、摂氏温度  $t$  の関数となり、 $PV=R(t+267)$  となることが分った。当時はまだ絶対温度という概念がなく、測定精度の誤差で、267 という数値が出た。

今日では、273.15 となり、 $t$  の基準点を変えた温度  $t+273.15$  のことを絶対温度と呼び、 $T=t+273.15$  で表している。そのように書き換えると、ボイル・シャルルの法則は、 $(PV=RT)$  という形になる。この形は、ウイリアム・トムソンが絶対温度を導入した後のものである。<sup>\*</sup>このようにして、気体の簡明な性質が18世紀末から19世紀初頭には分ってきた。

### 産業革命と蒸気機関

一方、海の向こうでは、18世紀の初頭ぐらいから、時代の大きなうねりが始まった。イギリスでは、木炭の利用により森林破壊が進んだ。そこで、燃料を石炭に切り替える動きが活発になってくる。炭坑が開発され、掘り進むうちに、地下水のくみ出しが大きな問題になった。自動的に水をくみ出すポンプとして、

\* トムソンの話は、後の節で述べる

ニューコメンの蒸気機関が考え出された。釜で炊いて作った蒸気を閉じ込め、冷水を吹き込んで冷やす。すると、蒸気は水になり体積が減少する。この時の減圧により、ピストンが吸い込まれ、その力を使って、炭鉱内の地下水をくみ上げる。このニューコメンの蒸気機関は1712年に発明され、多くの鉱山に設置された。ニューコメンは企業家としても成功を収めた。しかし、引圧だけを利用していたため、効率が低く（一説には1%と言われている）、掘り出した石炭の1/3ほどを蒸気機関の燃料に使ってしまった。それでも、これが使われ、イギリスの産業革命を支え始めるのである。

この蒸気機関の効率を高めようと、いろいろな人々が努力を重ねた。その中で、イギリスのスコットランドに生まれたジェームズ・ワットが改良に成功した。ニューコメンの蒸気機関はピストンの動くシリンダー内に、冷水を導入するため、シリンダー壁が冷えてしまい、次に蒸気を導入した時、多くの蒸気が無駄になってしまう。そこで、蒸気だけを冷やす復水器を発明し、それを取り付けた。この復水器によって、蒸気を水に変換でき、ピストンやシリンダーは熱いままに保てる。この工夫により、効率が飛躍的に上昇した。ワットがこの特許を取得したのは、1769年のことであった。1774年会社を設立し、



ワット式蒸気機関を製造販売した。ワットは多くの特許を取り、蒸気機関の改良はもとより、ピストンの往復運動を回転運動に変える方法を確立した。これにより、多くの産業機械・蒸気船・機関車等への利用が急速に始まるのである。

### 熱を全て動力に変えられるか

19世紀初めには、温度も、気体の基本性質も、熱機関も出そろい、熱の応用だけでなく、その自然法則を研究するお膳立てが整っていた。しかし、熱物理の法則を理解するには、その後、百年近くの年月と多くの人たちの努力が必要であった。まずこれに先鞭を付けたのは、サデイ・カルノーである。当時は、蒸気機関の改良や永久機関の開発を夢見る人がたくさんいた。そこで、原理的に、熱のすべてを仕事に変えることができるのかどうかをカルノーは考えた。すなわち、頭の中で考えうる理想的な熱機関を分析したのである。

フランスの歴史の中で、信じ難いほどレベルの高い、学術的に重要な仕事、軍務の最中に行われている。この事は、科学研究でもすぐれた人材が、その軍務の場についていた事を意味する。サデイ・カルノーもその一人である。カル

ノー家ではサデイの父ラザールの時代が、まさにフランス革命期であり、彼は、冷酷な論理主義で有名だったロベスピエールと政治的論争をするほどであった。そのラザールは、技術系の政府高官（テクノクラート）であった。彼は、革命混乱期にあっても、数学や機械学などの分野で、幾つかの評判の高い論文を書いている。そして、フランス革命の混乱期をなんとか生き延びた。彼の子孫には一流の学者、政治家が五人ほど出ており、カルノー家は名門と言つてよい。

1796年、小リュクサンブルに、サデイ・カルノーは誕生した\*。サデイは、1812年、17才で、典型的なエリート校であるエコール・ポリテクニクに入学を許された。翌年、砲兵科で一番の成績になり、卒業できたが、まだ若すぎるので、一年パリで勉強を続けることになった。1814年10月、ポリテクニクを卒業して、公務実施学校少尉学生としてメッツに向かった。1815年、ナポレオンの百日天下の間、父親のラザールが政治の檜舞台に再び咲いた。その後、ルイ十八世が王位についてから、ラザールは、国外追放となった。サデイは、屯営地での生活に疲れていた。小さな要塞に滞在することを余儀なくされ、彼の好奇心を満たす研究のできるような環境ではなかった。

1818年、新しい参謀部隊の試験を受け、合格する。翌年、参謀部の中尉

\*以下は、弟イッポリートの手記による。日本語訳は、広重徹「カルノー・熱機関の研究」111～119ページ。文献3

に任命された。ほどなく、休職を願い出て、パリおよびその近郊での研究生生活を楽しむことができるようになる。当時は、第一王政復古の時代で、警察が父ラザールを脅かしており、サデイと弟は、バルク・ロワヤル街の父の隠れ家・小さなアパルトマンで過ごしていた。この時代に、記念碑的な論文「火の動力についての考察」が書かれたのである。弟のイッポリトは「兄の論文が他の研究に従事している人々に理解されるかどうか確かめるために、私に原稿の所々を読ませた」と書いている。これが公刊されたのは、1824年のことである。

1826年、参謀部中尉を隊列に復させる勅命が出た。サデイは、希望で、工兵隊に戻ることを許され、翌年、大尉の位を得る。そのころから、工芸院のクレマン・ドゾルム教授をしばしば訪ね、議論を重ねた。また、熱と仕事の等価原理を確立するための研究に没頭した。既に、この原理を予見したと弟は述べている。ジュールが同様のことを明らかにする十年以上も前のことであった。しかし、研究は、1830年の七月革命で中断された。彼はノートに、心情を書き留めている。彼の人となりが見えるので、そのいくつかを引用してみる\*。

「朝、その日の過ごし方を整理し、夕方、その日になしたことを反省する。

\*以下は、広重徹著、文献3の120～126ページに書かれているイッポリトの手記からの引用である。

散歩には、考えをまとめるために一冊の本と手帳を、そして、必要なら散歩を延長できるように一片のパンを持っていくこと。」

「決心の早さは、ほとんどの場合その正しさに合致する。しばしば、最初のひらめきに従うのが良い。同じことをあまりに思いめぐらすことは、結局最悪の方策に落ち着くことになる。あるいは、少なくとも貴重な時間を失わせるものである。」

「親しい交友を結ぶには、ごく慎重でなければならぬ。良く試した人々には心からの信頼、それ以外の人々とは一切関係を持たない。」

「なぜ、どうしても才気をてらおうとするのか。私は才気ぶったり気取ったりするより、飾らぬ粗野さと謙虚との方を好む。」

「希望は最大の善であるから、幸福であるためには、現在を将来のために犠牲にしなければならない。」

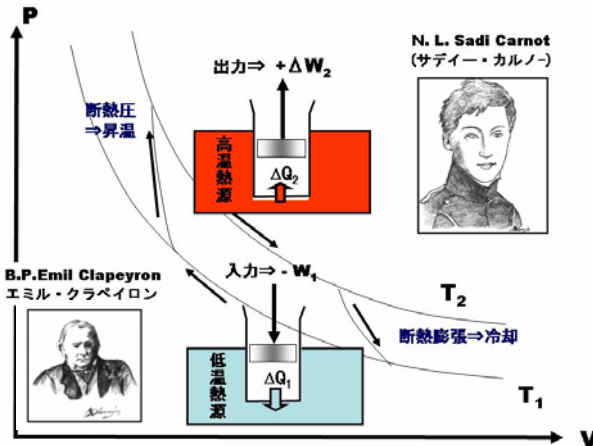
「いずれの征服者に対しても、彼らがこの哀れな地球を揺すぶり終わった時、こう問うことができる。結局、紙製の小さな玉を相手に剣を振るっても良かったのではないかと。」

「戦争は、人口があまりに早く増大するのを防ぐのに不可欠だったと説明さ

れた。しかし、戦争は若い盛りの人々を殺し、自然の恵みを受けなかつた人々を残す。それは必然的に種の頽廢に役立つ。」

「もし、人間の理性が神の持つ神秘を洞察できないとすれば、どうして神は人間理性をもつと身透しのきくものに作らなかつたのか？」

「我々を愛し、我々に心を配つてくれる全能の存在への信仰は、不幸に堪えるための偉大な力を魂に与えてくれる。」



カルノーは蒸気エンジンのモデル化とエンジン効率の評価を初めて行った。彼の考え出した熱機関のサイクルは、熱力学の基礎を強固なものにした。彼の論文の出版部数は少なく消え去るおそれがあったが、クラペイロンの解説により世に出る事となった。クラペイロンにより導入された、このグラフを利用すると、曲線が囲む面積がカルノー・サイクルの生み出す仕事量になっており、内容の理解が容易になった。そのため後の科学者に大きな影響を与えた。この図はその象徴的な図となっている。

## エンジン動作のモデル化

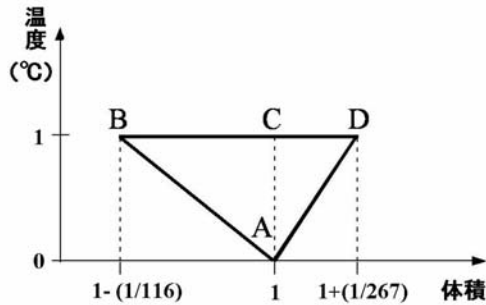
サデイは、「火の動力についての考察」<sup>\*</sup>の中で、熱機関が熱をどれだけの仕事エネルギーに変えることができるかを議論した。この論文の題名は、日本語で動力と訳されているが、原著では、*puissance motrice*であり、英訳では、 *motive power*となっており、力というより、エネルギー概念に近いパワーという言葉になっている。この論文中で、彼は、理想的な熱機関を考え出した。それは、後に、カルノーサイクルと呼ばれ、有名になった。

カルノーサイクルは、気体を4つの過程で変化させ、元の状態に戻るサイクルを言う。第一の過程では、高温  $T_1$  で熱をもらい、この温度を維持したまま、気体が体積膨張する。第二に、外部から熱の出入りを禁止し、断熱状態でさらに膨張させ、最大体積に達する。この時の温度を  $T_2$  とする。第三に、その温度  $T_2$  を保ったまま、低温熱源に熱を吐き出し、体積収縮する。第四に、断熱状態で、さらに体積収縮し、もとの温度・体積・圧力に戻る。このようなサイクルをカルノーサイクルという。

\* 広重徹 訳、解説「カルノー・熱機関の研究」に全訳がある。文献3

サディは、当時の少ない知識を総動員した。エネルギー概念は確立しておらず、熱素を使って分析した。断熱状態での気体の圧縮についても分っていなかった。熱の単位も石炭を燃やした熱の単位で考えていた。仕事の単位は、水の単位体積を持ち上げる高さで表していた。気体の比熱の測定でも、一定圧力のもとでの定圧比熱の測定しかなかった。そこで、彼は、音響の理論から得られる値を断熱変化の数値として採用した。すなわち、「摂氏0度の空気を急激に圧縮(断熱圧縮)して、その体積をもとの(1/116)だけ縮めると、摂氏1度になる」ということを使った。

すなわち、図で、体積1、温度0°Cの気体(A点)を断熱圧縮すると、体積 $1-(1/116)$ で、温度1°CのB点に変化する。(熱は加えていないことに注意されたい。)続けて、同じ温度で熱を加え、体積を $1-(1/116)$ だけ膨張させると、C点に移る。体積は、もとの値1に戻る。この時の熱量は、結局体積一定で、温度を1°Cだけ上げるのに要した熱である。この熱が、



カルノーによるエンジン評価説明のための図

当時測定されていなかった定積比熱を表す。

一方、定圧での比熱は、一定圧力で、温度を $1^{\circ}\text{C}$ あげるときに要する熱量である。当時、シャルルの法則から、摂氏 $0$ 度の気体の体積を $V_0$ 、摂氏 $t$ 度の気体の体積を $V$ と書くと、 $V/V_0 = 1 + (t/267)$ となっていた。そこで、一定圧力で、温度を一度上げると体積は、 $(1/267)$ だけ膨張することが分っていた。図の状態で、考えると、一定圧力で温度を $1^{\circ}\text{C}$ 上げると、A点からD点へ変化する。

この変化を前に示した図で、たどってみよう。まず、A点からB点へ熱を加えずに、変化させ、温度 $1^{\circ}\text{C}$ で、B点から熱を加えて、体積を $(1/116) + (1/267)$ だけ膨張させD点に変化させれば良い。すなわち、温度一定で、 $(1/116) + (1/267)$ だけ膨張させるのに要する熱量が必要である。これが定圧比熱である。

結局、空気の定圧比熱と定積比熱の比は、定圧比熱／定積比熱  $= (1/116) + (1/267) / (1/116) = 1.43$  という結果を得た。これは、今日の実験結果から見ても非常に良い値である。

このような努力を経て、摂氏 $1$ 度の空気に熱を与え、仕事をさせ、次に、断熱的に摂氏 $0$ 度の温度にする。さらに、この摂氏 $0$ 度の空気から熱をとり、次に、断熱的に摂氏 $1$ 度に戻る。このカルノーサイクルでの仕事を計算した。す



ると、千単位の熱を与えれば、1395 単位の仕事ができることが分った。ここで、熱の単位と、仕事の単位が現在ののように同じエネルギーの単位で表されていないので、この比が効率そのものにならないことに注意されたい。さらに蒸発を伴う場合の計算もした。水が摂氏 100 度で蒸発し、摂氏 99 度で凝固する場合の計算を行い、千単位の熱を与えれば、1112 単位の仕事ができることを明らかにした。また、アルコール等でも計算している。彼の論文は脚注以外の部分は、数学の素養なしに読めるように工夫されている。一方、脚注を見ると、微積分を使った解析が駆使されて書かれており、さすがに主席の成績を取った実力通り、カルノーの面目躍如たるものがある。

結局、熱を仕事に変える時、理想状態でも、(1) 効率に上限があること、(2) 温度差 1 度での効率はその温度だけで決まること、(3) 効率を高めるには温度差を大きくしないといけないことを示した。これらは、その後の熱物理学の発展に決定的な役割を演ずる。カルノーは、彼の計算した効率を実際使われている蒸気機関の効率と比較した。コーンウォールの鉱山で水をくみ出すのに使われていた蒸気機関が、当時、最も効率が良かった。それでも、カルノーサイクルの理論値の 1/20 の仕事しかできないことを見つけた。古い熱機関は、理論値

の1/180の仕事しか生み出せない。<sup>\*</sup>このように蒸気機関の改良に対して多くの指針を与えた。サデイは、大学など、いわゆるアカデミックな研究機関に属することがなかった。1832年八月、三十六歳でコレラにかかって急死するのである。

### 跡を継いだクラペイロン

1824年のカルノーの理論は、あまり注目されず、歴史の中に埋もれようとしていた。これを救ったのがベノワ・クラペイロン（1799年生—1864年没）である。1834年、カルノーの考えをより見やすくするため、横軸を体積・縦軸を圧力としたクラペイロンのグラフが導入された。このグラフの上での閉じたカルノーサイクルについて議論がなされた。この閉じた曲線で囲まれた部分の面積が、カルノーサイクルで生み出される仕事量である。クラペイロンの表現によって、カルノーのやったことが非常に分りやすくなった。今日、我々が大学で教えられるのは、このクラペイロンの表現である。

クラペイロンは、1843年、論文を書き、可逆過程という考えを明瞭に位

\*この数値は、カルノーの論文に書かれている。文献3の 89 ページ参照。

置づけ、発展させた。カルノーサイクルも可逆過程なので、この考えが既に存在していたとも言える。しかし、可逆過程と非可逆過程を明瞭に分離し、それぞれの性質を分析したのは、クラペイロンの功績である。その論文の中で、クラペイロンは、今日熱力学の第二法則と呼ばれる法則をカルノーの原理として記述している。このように、熱力学の第二法則は、カルノーとクラペイロンの合作と言っても良い。

これらの仕事によって、カルノーサイクルは知られるようになり、クラウジウス、トムソンと引き継がれていく。本書において引き続き語られるように、そのアイディアは、実にトムソンからボルツマンに至るまで影響を与えつづけた。カルノーのアイディアに広さを見出し、適切な解釈を与えたクラペイロンの仕事は、その後の人々に、カルノーサイクルの物理的意味と重要性を伝え続けたのである。彼には、単なる論文紹介者以上の高い評価を与えるべきであろう。

第2章 熱力学を完成させた人々

ヨーロッパ文化の影響

ローマの文化的遺産は壮大で、その影響はイタリアに深く残っていた。そのため、イタリア諸都市の人々がルネッサンス期以降の進んだ科学を醸成できた事は当然のことと思われる。これに対しローマ帝国の喧嘩相手だった古代ケルト人のうち、ヨーロッパの片隅のスコットランドに追いやられ人たちが、当時辺境の地と言ってよい地域で産業革命の端緒を開き、科学・技術を開花させていったのは、驚くべき事だろう。もちろん、熱力学の研究には、イギリスだけでなく、スエーデン、オランダ、ドイツ、フランス、イタリアなど全ヨーロッパの才能と努力が結集している。

十八世紀以降、温度・熱・気体の研究は、化学の研究と密接に関係している。

化学者達は、原子論モデルを強く意識しながら、化学反応についての基礎理論を發展させていた。この時期の化学者の活躍は、歴史上の驚異といってよい。また、数学分野でも急速な進展が始まっていた。十八世紀と十九世紀にかけては、解析学と代数学が大いに發展し、それに伴って解析的手法が普及した。この数学の成果が科学全体に多大な寄与を与えたのである。

ヨーロッパでは、このように数学・物理・化学の各分野が相互に影響し合い、科学が総合的に發展していった。地球上の他の地域でも、一部の天才により科学上の発見がなされ、ローカルに著名な仕事があった。しかし、(我々の思考や生活にまで浸透している)科学的な精神の基礎を作ったのは、明らかにヨーロッパ文化である。他の国々の科学、例えば和算などは、そちらの方に飲み込まれてしまったと言うべきであろう。

日本が鎖国を開いた時期は、十九世紀半ばであり、ヨーロッパの科学が展開している真つ最中であった。この巨大なヨーロッパ科学に部分的にせよ寄与出来たのは、開国の時期が幸いしている。また、明治維新政府と、それを支えた人々が作った研究教育政策にもあった。彼らは、生産に直接役立つ技術面はもちろんであるが、その基礎になっている科学や文化の重要性を素直に認めて、

国の教育システムに組み込んだのである。基礎的な教育や研究も重視する政策を取った事の偉大さは、同時期の周辺諸国に比べて、際立っている\*。

### 霧の中のグラスゴー

サデイ・カルノー以後、クラペイロンが研究を引き継ぎ、さらに、熱力学の完成にこぎ着けたのは、ルドルフ・クラウジウスとウィリアム・トムソンである。まず、ウィリアム・トムソン（1824年生、1907年没。後のL・ケルビン卿）の話から始めよう。W・トムソンは、グラスゴーで生まれ育った。グラスゴーは、イギリスのスコットランド最大の街でありながら気候的にはそれ程恵まれてはいない。この地は太陽の恵みがそれ程豊かではなく、夏でもよく霧が発生し、日中でも肌寒い日が多い。十七世紀の文化のリーダーであった陽光輝くイタリア諸都市の人から見れば、暗い辺境の街と思われていただろう。しかし、産業革命期以降のスコットランド地方は、最高に文化が輝く場所となり、経済的にも豊かになった。グラスゴーの街は産業・科学の中心都市の一つとして発展していた。

\*21世紀前半の現在、教育・研究に、経済競争原理を導入するという、大変革が行われている。明治維新の先人達の思いとは逆に、短期に儲かる科学がはばをきかせている。その施策が、教育の低下、文化の荒廃を生みつつあることは、悲しむべきことである。特に、研究評価は、評価する人の価値観によって大きく異なる。一部の人の評価を絶対的なものであるかの如く扱い、マイナーで目立たない部分を切り捨てることの愚かしさを熱・統計力学成立の歴史からも認識して欲しい。

W・トムソンは物理学研究の修行時代に国内外で活躍し、いろいろな土地での生活も経験している。ケンブリッジ大学で電磁気学の発展を見聞きし、それを直接肌身感じていた。さらに、その研究にも参加した。経済的にも恵まれた身分であったため、数学と化学の発展の中心地であるパリでも研究ができたし、そこで数学の巨人達と交流する機会も得た。しかし、彼を魅了しつづけたのは、新興の華やかでかっこうのいい学問である電磁気学ではなく、依然としてはつきりしない概念の熱・温度の科学であった。

W・トムソンが活躍したのは、十九世紀のちょうど真中あたりの時期である。1846年弱冠22才で、グラスゴー大学の教授に就任する。彼は「我が事ながら、自分は素直でない、しつこい性格だなあ。やろうと思えば華やかなモダンな科学をもっと深くやれたものを」と思っ<sup>†</sup>た。彼は、「きつとスコットランドのこの霧の街に生まれたせいだろう。でも自分は古色蒼然とした大学のキャンパスの雰囲気や、グラスゴーの街並と自然をこよなく愛している。芸術の花開くパリは、王制倒壊後、今でも政治的不安定さが表面化し、政情が怪しい。落ち着いて研究などできるものか」とも思<sup>†</sup>う。彼の肖像写真から受ける威厳ある風貌と実際の性格は、ずいぶん違うものだったらしい。事実、学生達には、彼の

\*後年、彼は電信技術分野において、電磁気の知識を生かして大いに活躍し、経済的成功者になっている。大西洋横断電信ケーブルの敷設に成功し、絶対電位計の発明をしている。

人間味の方に、人気があったという話が残っている。

### サデイ・カルノーを思う

トムソンはクラペイロンの論文を読み、サデイ・カルノーの仕事を知っていた。「パリといえば、あのカルノーのアイディアは、凄いものだ。熱と仕事の間を相互に変換する理想的なエンジンを数学的に表現している。」とW・トムソンは思った。「スコットランドでは、ニューコメンの蒸気機関の発明や、ジェームス・ワットの創意工夫は群を抜いている。こんなにすばらしい熱機関を作り出す事が出来ているのに、我々スコットランド人は熱・温度を科学にする仕事には殆ど寄与できていない。グラスゴー大学のブラックが潜熱の概念を作り上げているが、それ以後の仕事がない。今こそ、サデイの仕事を凌駕する理論を作らねばならない。」<sup>†</sup>と思った。<sup>\*</sup>実際は、サデイの方がスコットランドの産業革命の凄さや、それを支える技術のダイナミックな動きにコンプレックスを感じていた。その遅れを挽回し、熱機関の能率を向上させたいという動機で、新理論を考え出したのだ。

\*ジョゼフ・ブラック。1761年、彼は、氷が融解するとき、温度が一定なまま、熱を吸収することを見つけた。これは、熱素が水の粒子と結びつくために起こると考えた。その説明は後世に否定されたが、潜熱の発見は大切な概念の構築であった。



## ジュールの熱仕事当量の発見

1840年に、ジェームス・プレスコット・ジュール（1818年生—1889年没）は、電流の流れている電気伝導体が熱を発生することを研究し、その一秒間に発生する熱量が、電流の2乗と電気抵抗の積になることを見つけていた。<sup>\*</sup>これをジュールの法則と言う。ジュールはこれでは満足しなかった。当時、熱に対しては、ほとんどの人がカロリック説をとっていた。カロリック説（熱素説）は、1760年〜1780年頃、ブラックやラヴォアジエらにより提唱された。熱は熱素という物質の一種とされ、それは保存すると考えられていた。

しかし、ジュールは、エネルギーが熱にかわるのではないかと考えた。今みんなが知っているエネルギーという言葉を、ジュールは1843年の論文で使っている。そして、液体を攪拌すると、力学的なパワーが熱に変換されることを示した。1843年の会議で、ジュールは、このことを発表するが、無視されたままであった。その後、仕事を熱に変換する際、 $\Delta H = \Delta J$ ジュールが熱1カ

\* $Q=I^2R$ 、 $Q$  は一秒間の発生熱量、 $I$ は電流、 $R$ は電気抵抗

ロリーに変化するという実験結果を得た。この仕事は、誰からも注目されなかったが、1847年、大英学術協会の分科会で、再度、彼の研究を発表した。W・トムソンは、この分科会に出席していた。トムソンは、ジュールの実験に深く感銘し、立ち上がって、彼の研究の意義を指摘したと、言われている\*。この時のトムソンの回想には、「私はその論文からとてもない衝撃を受けた。初めのうち私は、それは正しいはずがなかった。なぜなら、それはカルノー理論とは食い違っていたからである。論文の発表が終わった直後に、著者のジュール・ジュールと少し言葉を交わした。これが、以後四十年にわたる親交と友情の始まりとなったのである。・・・議論を重ねた。私は、かつて一度も頭に入れたことがないような考え方を得ることができた。†この会議で、ジュールの言いたかったことは、次のことだ。「熱素という物質はなく、熱は保存もしない。電流を流し続ける限り、いくらでも熱を発生できる。同様に、摩擦熱でも同じだ。力学的に擦ることにより、いくらでも熱を発生できる。これらの現象は、熱という物質があるのではなく、電気エネルギーや力学的エネルギーが形を変えて熱エネルギーに代わったと考えると、自然に理解できる。‡このような研究の蓄積によって、熱物理学は、カロリック説の呪縛から、抜け出していった。我々

\* 広重徹 文献3の34ページ

\*\* 文献4。セグレの「古典物理学を創った人々」の274ページに書かれている。

の理解しているエネルギー概念は、本当に多くの人々の努力の賜物である。

### 絶対温度とその物理的意味を求めて

W・トムソンは温度の基準値についても悩んでいた。シャルルの法則は、摂氏零度の気体の体積を  $V_0$  とし、摂氏  $t$  度での体積を  $V$  とすると、1850年頃の最新の実験では、 $V/V_0 = 0.00366 t + 1$  となっていた。W・トムソンは、 $1/0.00366 = 273.2$  をもとにして、 $V/V_0 = (t/273.2) + 1$  と表した。さらに、1を通分して、 $V/V_0 = (t+273.2)/273.2$  と書き換えたのである。そして、温度の基準を変えて、 $(t+273.2)$  を絶対温度  $T$  と考えた。すると、シャルルの法則は、 $V/V_0 = T/273.2$  となり、摂氏零度が  $273.2$  度となったのである。しかしこうすると大きな悩みが発生した。トムソンの考えた新しい温度基準で記述すると、絶対温度  $T_1$  と  $T_2$  での気体の体積を  $V_1$  と  $V_2$  と書くと、同一圧力では、 $V_2/V_1 = T_2/T_1$  となり、 $T_2$  がゼロになると、 $V_2$  もゼロにならないといけない。このことが彼の頭を悩ませた。

「温度が下がると体積が収縮する。どこまでも体積は小さくなるのだろうか

か？ 現実の気体は、まさかそうはならないだろう。では最小の体積はどの位か？ 温度は、それ以上は、下がらないのか？<sup>†</sup>。色々な事が脳裏をよぎった。

「実際の気体と（ボイル・シャルルの法則が成り立つと考えた仮想上の気体）理想気体の関係は、高い温度では非常に良く一致している。しかし温度が低くなると、殆どの気体はこの関係式からずれる。より低温まで、理想気体の条件を満足する気体が実在すれば、その気体を温度計に使えばよい。」<sup>†</sup>

当時、多くの気体は液化できることが分ってきていた。例えば、1820年代には、ファラデーが塩素の液化に成功している。そして、理想的な気体、ヘリウムガスはまだ発見されていなかった。一方、ボイル・シャルルの法則は、 $PV=RT(273.2)$  と表される。圧力を一定にしておく、低温では、体積  $V$  が小さくなってしまふ。そのとき、現実の気体では、体積の測定値が、この式から大きく、ずれる。だから、 $V$  を小さくしない方法をトムソンは考えた。

「もう一つの変数の圧力を変えればどうだろうか。すなわち、体積  $V$  を一定にしておいて、圧力を測れば、温度がどんどん低くなると、圧力も下がっていく。そうだ！圧力ゼロは力学的に言えば気体原子がお互いに完全に止まった状態になる事だ。絶対ゼロ度まで、温度を見通しよく議論できそうではないか。」<sup>†</sup>

ヘリウムの気体があれば、この見通しは、かなり低温までうまくいくことが分る。しかし、ヘリウムの気体といえども、非常な低温では液化し、気体温度計としては、つかえなくなる。しかし、この彼のひらめきは、温度の本質をついでいた。

さらに、トムソンは、状態方程式を全く使わない温度の定義を考えた。1947年、クラペイロンの論文を読み、カルノー機関の効率が温度だけで決まることを知った。それなら、温度を、効率だけで定義できないだろうか。水の氷点 $T_0$ と沸点 $T_{100}$ をつかって、カルノー機関を動かしたらどうなるだろうか。その効率 $\eta$ は、 $\eta = (T_{100} - T_0) / T_{100}$  となる。<sup>\*</sup> 温度の新しい定義を行う時、今まで使われている摂氏の温度とのつながりを良くするには、一気圧での水の沸点と氷点の差を100とすれば良い。すなわち、 $T_{100} - T_0 = 100$  とする。すると、効率の式の両辺に $T_{100}$ をかけ $\eta$ で割ると、 $T_{100} = (T_{100} - T_0) / \eta = 100 / \eta$  となる。結局、水の沸騰の絶対温度 $T_{100}$ が100を効率 $\eta$ で割った値になるのだ。すなわち、温度はカルノー機関の効率 $\eta$ だけで決まるのだ。

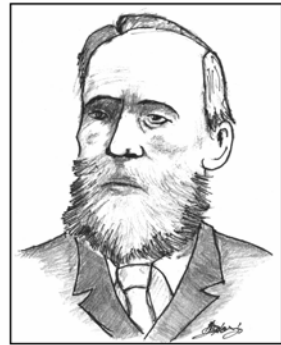
当時は、温度原点を任意にきめてもよい、という雰囲気主流であった。その中で、トムソンは温度原点を絶対的に決めることの意味を見出したのである。

<sup>\*</sup>高温熱源の絶対温度を  $T_{100}$  低温熱源の絶対温度を  $T_0$  と書くと、カルノーサイクルの効率  $\eta$  は、 $\eta = (T_{100} - T_0) / T_{100}$  となる。これは、この章の後半の（エントロピーの発見）で説明する。

## 第2章 熱力学を完成させた人々

我々の知っている多くの法則が、絶対温度という概念で、どれほど簡明に表されるかを見るとき、この仕事が果たす役割の大きさを実感する。1848年、こうして、 $-273.2^{\circ}\text{C}$ を原点（現在では、絶対零度は、 $-273.15^{\circ}\text{C}$ である）とした絶対温度系の概念がW・トムソンにより提案された。この温度単位は、W・トムソン、つまりケルビン卿の名前を冠して「ケルビン、K」と表記している\*。

トムソンは力学エネルギー、熱、及び電気エネルギーの間の相互変換性に強い興味を持っていた。彼はカルノー・サイクルの理論を利用して、熱と力学エネルギー間の変換効率と温度の関係を分析して、絶対温度体系の必要性、特に絶対零度の重要性を初めて認識した。他方、彼は大西洋横断電信ケーブル敷設の電気技術指導者としても成功し、爵位を得てL. ケルビン卿となった。



William Thomson  
(ウィリアム・トムソン)

\*ちなみに非常に理想気体に近いヘリウム ( $^4\text{He}$ ) ガスでも、一気圧、 $4 \cdot 2 \text{ K}$ で液体になる。そのため、大体  $20 \text{ K}$ 以上の温度では、状態式が理想気体のものと一致する。それ以下の  $2 \text{ K}$ 位までは、一気圧以下に圧力を下げると、希薄になるため、状態式が理想気体のものに一致する。密閉容器で体積を一定にして、低圧力のヘリウムガスの圧力値を測ることで、温度を測ることが出来る。さらに、低温では、金属や半導体における電気抵抗の温度変化を、温度定点も利用して、校正する。その抵抗・温度の実験式を使って、低温での温度を測定することができる。

## 基本法則の確立

1843年から1851年にかけての時期は、熱物理学にとって、激動の時期であった。前述したように、1834年、1843年に、クラペイロンの論文が出ていた。これらの論文に注目したのは、トムソンとクラウジウスである。

トムソンは、1847年、クラペイロンの著作を読み、熱力学の基本法則へ思いを馳せた。ジュールとの交流が始まり、1848年には、絶対温度の導入にも成功していた。彼の研究はその頂点を極めようとしていた。ジュールも、熱と仕事に等量となる量を、くりかえし実験で測っていた。1843年には、 $4.14 \text{ J/cal}$ 、1845年には、 $4.43 \text{ J/cal}$ 、 $4.41 \text{ J/cal}$ 、1850年には、 $4.159 \text{ J/cal}$  という実験値に到達していた。

W・トムソンと同時期に、大陸側では、クラウジウス（1822年生—1888年没）の研究が進んでいた。彼も、クラペイロンの論文に触発され、より一般的な場合を調べていた。カルノーサイクルは可逆過程で、自然現象の多くが非可逆過程であることに強い関心を抱いた。クラウジウスは、1850年の

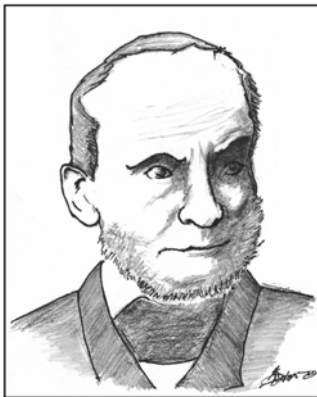
記念碑的な論文で、ジュールの実験を引用して、熱素の保存という考えを捨ててことを主張する。カルノー理論で吸収された熱は、外部にする仕事として変化すると、考えた。これを拡張して、ある系に与えられた熱は、その系の内部エネルギーの増加と外部にする仕事の和になるという式を書くのである。エネルギー保存則の発見である。これを熱力学の第一法則という。(前述したように、第二法則の方が先に発見されるが、このように番号付けされている。)クラウジウスは、さらに、低温物体から高温物体へ他に何の変化も残さず、熱を移動することはできないという熱力学の第二法則の定式化を行うのである。少し遅れて、1851年、同様の考えを違った表現で、W・トムソンも展開する。こうして、熱力学の基本法則が確立したのである。

### エントロピーの発見

クラウジウスは、その後も勢力的に仕事を続けた。1854年の論文では、可逆過程で一サイクル循環する時、熱の出し入れは、全体でゼロにはならない、すなわち、熱が仕事に変化する。しかし、熱をその時々々の温度で割った量の出



し入れはもとへ戻り、全量でゼロになることを明らかにした。1862年、この熱を温度で割った量の総和が、非可逆過程ではもとへ戻らず、増大することを見つけ、新しい発展を予感させた。1865年、ついに、熱をその時々々の温度で割った量 (transformation content) をエントロピーと呼ぶことにする。そしてエントロピーの変動を分析した。その結論として、1865年の論文の最後に、(1) 宇宙のエネルギーは一定である。(The energy of the universe is constant.) (2) 宇宙のエントロピーは、最大値へ移行する。(The entropy of the universe tends



**R. J. Emmanuel Clausius**  
(エマニエル・クラウジウス)

クラウジウスによるエントロピー導入。熱量と温度の比が物理量として重要な意味を持つ事を初めて認識し、それをエントロピーと命名した。

to a maximum.)と書いたのである。<sup>\*</sup>このように、クラウジウスは、熱物理学の基本法則を凝縮して記述し直した。この論文は、熱力学に新しい光を当てた。その後の研究に、記念碑的な役割を演じている。

エントロピーというネーミングの動機は、次のようなものであったと思われる。「エンジン内部へ熱を流し込んで変換するということを表す新しい言葉はないだろうか？」<sup>†</sup>この時クラウジウスは、科学発祥の地のギリシャ語で「内部への変換」という意味の「エントロピー」を使うことを思いついたといわれている。

エントロピーの意味をもう少し深く考えてみよう。それを理解するために、まず、状態量と非状態量について説明する。我々が日常生活で感じる量を例にとつて、説明してみよう。時刻 $t_1$ の体重を $M_1$ 、時刻 $t_2$ での体重を $M_2$ とする。この二つの時刻の間に、飲んだ飲み物の重量 $X$ 、かいた汗の重量 $Y$ 、外へ出した尿の重量 $Z$ とすると、体重の増加量は、 $M_2 - M_1 = X - Y - Z$ となる。ここで、体重は、どの瞬間でもはかれる量である。このように、どの瞬間でも測れる量を状態量という。一方、汗の量は、瞬間では、はかれない。ある期間、運動して、その間に出た汗の量は分る。このように瞬間の時刻には、量が定義

\* 文献5の365ページ。

できないような量を非状態量という。

さて、話をもとへ戻すと、熱量や、仕事量は、非状態量である。瞬間瞬間には決められない量なのだ。今、カルノーサイクルを考える。シリンダー内に気体が閉じ込めてあつて、ピストンで、その体積が膨張できる場合を考える。時刻  $t_1$  から  $t_2$  の間に、体積が膨張して、外部に向かって、仕事をすることができる。しかし、ある瞬間にこの気体の仕事はいくらかと聞いても分らない。

熱も、時刻  $t_1$  から  $t_2$  の間に、外部からこの気体を熱して、いくら熱量を気体に与えたかは、数量化できる。しかし、ある瞬間に、この気体の熱はいくらかと言つても分らないのである。熱素説の立場を取る人たちは、熱素が物質内部に実在して、ある瞬間にその量を量れると考えたのである。しかし、その考えは、ジュールの研究や、クラウジウスやケルビンの分析によつて、間違ひであることが分つた。上の比喻でいうと、熱は、汗のようなものである。汗は、水を飲んで、運動しさえすれば、いくらでも作り出すことができる。同様に、熱は、摩擦によつて力学的エネルギーをいくらでも熱に変えることができる。

次に、気体にエネルギーを与える二つの方法を考える。熱を  $Q$  だけ与えれば、

エネルギーは増える。しかしこの方法以外にも、気体のエネルギーを増やす方法がある。ピストンで押し、外部から仕事  $W$  を与えれば良い。このときシリンダーの外から気体に熱が伝わるのをなくしておく。すなわち断熱的にしておくのだ。このどちらの方法でも例えば、1ジュールのエネルギーを増やすことができる。この二つのやり方で、気体のエネルギーは同じになっている。何が違うのかをクラウジウスは考えた。そして、気体のエントロピーが違うという結論に達した。熱を加えた時は、気体のエントロピーは、クラウジウスによると、熱量  $Q$  をその時の温度  $T$  で割った量、すなわち、 $Q/T$  だけ増えるのだ。このエントロピー量が状態量であることを発見したのである。さて、これをカルノーサイクルに適用してみよう。

カルノーサイクルでは、温度  $T_1$  の高温熱源から、その温度を保ったまま、熱量  $Q_1$  を吸収し、体積膨張する。その後、断熱膨張し、温度が  $T_2$  に下がる。そこで、この温度  $T_2$  で熱量  $Q_2$  を放出し、体積が収縮する。さらに、断熱圧縮をして、温度がもとの値  $T_1$  に上がり、圧力体積ともに、もとの状態に戻る。このサイクルで、気体のエントロピーは、最初に熱を吸収する時は、 $Q_1/T_1$  だけ増加し、低温熱源へ熱を放出する時は、熱移動の向きが逆なので、エントロピー

が  $Q_1/T_1$  だけ減少する。そのほかの2つの断熱過程では熱の出入りがないので、気体のエントロピーは変化しない。先に説明したように、エントロピーは状態量であり、カルノーサイクルでは、気体の状態は、全く同じ状態に戻っているので、気体のエントロピーも元の値に戻っている。すなわち、 $Q_2/T_2 = Q_1/T_1$  が成り立っている。両辺に  $T_1$  をかけると、 $Q_1 = Q_2(T_1/T_2)$  である。エネルギー保存則を使うと、この一サイクルの間に、外部へした仕事量  $W$  は、気体のもらった熱と放出した熱の差であるから、 $W = Q_2 - Q_1$ 。これに、先に求めた  $Q_1$  の値を代入すると、

$$W = Q_2 - Q_2(T_1/T_2) = Q_2[1 - (T_1/T_2)] = Q_2[(T_2 - T_1)/T_2] \quad \text{となる。すなわち、}$$

熱を仕事に変える効率は、(仕事量/使った熱量)であり、これは、 $W/Q_2 = [(T_2 - T_1)/T_2]$  となる。このように効率は、高温熱源と低温熱源の温度差を高温の温度で割った値になる。

今述べた効率の導出方法では、高温熱源から熱を吸収して、低温熱源に熱を放出する以外のことは使っていない。すなわちカルノーサイクル以外のどんな種類の可逆熱機関でも、また理想気体からどんなにずれた物質を使っても、成り立つ式である。このように、クラウジウスの考えがどれほど美しいかを表し

ている。勿論、以上の導出で使った温度は、絶対温度である。ケルビンの研究成果をバトンタッチして、使っているのである。科学の研究は、ピンポン競技のように、研究者の間で、玉を打ち返し、相互に成果を共有し、自然の本質に迫っていく。長い歴史、短い歴史、各瞬間でのバトンタッチがどれほど大切かは、どうの研究者が一番良く知っている。

クラウジウスの考え方は、それまでの熱物理学を凌駕し、凄まじい飛躍を遂げた。エントロピーの本質は非常に難しかったので、その成果がドイツの大学で教えられたとき、学生の間で、「増えようが、減ろうが、勝手にしやがれエントロピー」という内容の歌が歌われたそうである。しかし、この本質の重大さを理解していた人々がいた。それを最も深く考えたのが、ボルツマンであった。エントロピーが状態量であるなら、それを気体内部の分子の運動状態から決める方法がないかを考えたのである。このボルツマンの思いを実現する長い戦いの日々が始まった。

### 第3章 気体分子運動論

#### ベルヌーイの発想

十九世紀には、熱の本質を巡って、多くの人々が、異なる立場から、研究を続けていた。これまで見てきた熱力学の発展とは別に、熱を分子の運動としてとらえようとする研究が、既に十八世紀前半に出現していた。それは、ダニエル・ベルヌーイ（1700年生—1782年没）の仕事である。彼は、1738年頃、気体は目に見えないたくさんの粒子（分子）で構成され、それが飛び回っていると考え、次のような結果を得た。壁に与える圧力  $P$  は、分子の速度の2乗の平均値  $\langle v^2 \rangle$  に比例し、比例定数は気体の密度の  $(1/3)$  倍であることを見つけた。<sup>\*</sup> このベルヌーイの結論から、ボイルの法則を導くことができる。これは本当に驚くべきことである。

\*分子の質量を  $m$ 、総数を  $N$ 、速度を  $v$ 、気体の体積を  $V$  とすると、分子の速度の2乗の平均値  $\langle v^2 \rangle$  を使って、圧力  $P = \langle v^2 \rangle Nm / (3V)$  と書けることを導いている。両辺に体積をかけると、 $PV = \langle v^2 \rangle Nm / 3$  となり、ボイルの法則を再現している。

当時は、原子・分子の実在が疑われており、空気中の窒素さえも発見されていない時代である（窒素の発見は、1772年である）。その時代に、ボイルの法則を原子分子の世界から導いたと言える。このベルヌーイの仕事のすごさは、筆舌に尽くしがたいほどに際立っている。

ここで、原子論に到るトピックスを列記してみる。1788年、ラボアジエが33の元素を定義する。1801年ドルトンの法則の発見・1804年同じくドルトンによる倍数比例の法則の発見。1811年アボガドロの法則の発見。アボガドロは一モルの物質中の分子の個数を定義したので、それをアボガドロ数と呼ぶようになった。1865年、ロシュミットは、摂氏零度・一気圧の気体 一立方センチメートルの中にいる分子の個数は、 $2.687 \times 10^{19}$  個であることを明らかにし、初めてアボガドロ数の数値が分るようになった。それでもなお原子分子の存在は論争の種になり、後に述べるようにボルツマンの論文を排撃する要因となった。二十世紀になって、アインシュタインのブラウン運動の理論をもとに、ペランの実験が行われ、1909年分子の実在が証明されるのである。このペランによる分子原子の実在証明のなんと170年も前に、熱力学の基本法則の発見の110年以上も前に、ベルヌーイは分子の存在を基礎に



研究を進めていたのである。

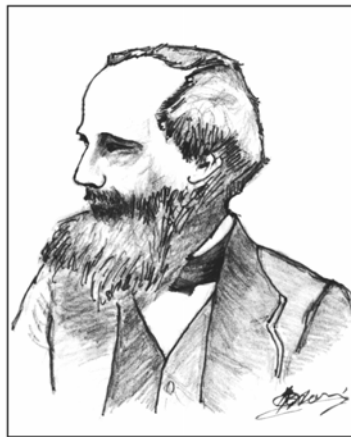
ベルヌーイの仕事は、ボイル・シャルルの法則とアボガドロ定数に結びつけると、多くのことが分るはずであったが、いろいろな事情で、十九世紀中頃まで大きな進展なしに経過していった。<sup>\*</sup>このような状態に、終止符を打ったのが、クラウジウスとマクスウェルであった。クラウジウスは、1857年、1858年に二つの論文を書いた。分子の半径を  $r$  とすると、分子同士が距離  $2r$  に近づくと、衝突する。これをいっぽうの分子から見ると、 $\pi(2r)^2$  の面積の部分で、衝突が起こることになる。そこで、彼は、一分子がどれほどの長さを走ると、ほぼ一回衝突するかを計算した。気体内の分子の数密度を  $n$  と書くとその長さは、 $1/(n\pi(2r)^2)$  となった。まだロシュミットの結果がなかったため、正確な数値は求まらなかったが、分子が壁以外に、分子同士で衝突するため、拡散が遅いことを定性的に説明できるようになった。<sup>\*</sup>当時、分子を信じない人たちは、もし気体が分子の集まりなら、部屋の端で生じた香りは、分子に運ばれ、すぐ他の端へ広がるはずだ。しかし、現実はそのようではないと反論していた。クラウジウスの理論によって、分子同士の衝突により、拡散が遅い理由が分り、分子否定のこの反論には根拠がないことが分った。

<sup>\*</sup>セグレの本、文献4の318～319ページには、ある事情で世に出なかったいくつかの論文とそれらを書いたヘラパスとウォーターストンの逸話が書かれている

<sup>\*\*</sup>ベルヌーイの計算は、分子同士の衝突は無視している。

マクスウェルの挑戦

これを見たJ・C・マクスウェルは、驚くような洞察力で、遙かに超えた研究を開始した。マクスウェル（1831年生—1879年没）は、1856年からイギリスのアバディーン大学の教授を勤めていた。後にキャヴェンディッシュ研究所の初代所長になる。彼は、電磁気学の創設に多大な貢献をした。この分野で二人の巨人をあげよと言えば、ファラデーとマクスウェルをあげることに異論はないであろう。彼は、気体分子運動論の研究・土星の環の研究など多分野で才能を發揮している。



マクスウェルは電磁気学の理論の他、熱統計力学にも偉大な仕事を残した人である。彼はまたキャベンディッシュ研究所の所長の立場から、学界の指導的地位にあって、まだ無名の時のボルツマンやギブズの仕事の真価を早くから見出し、世に出すために大きな貢献をしている。

**J. Clerk Maxwell**  
(クラーク・マクスウェル)

それまでの研究者は、平均的な量だけで、気体分子の運動が解明できると考えていた。しかし、マクスウェルは、分子はどれも違った速度で運動していることを出発点にした。その上で、ある速度に近い速度をとる分子の数をどうしたら求めることができるかを研究した。具体的には、 $x$ 方向の速度が  $v_x$  と  $v_x + dv_x$  の間にあり、 $y, z$  方向も同様の狭い速度値の間にあるような分子の数を求めたのである。1859年に発表された彼の研究によって、分子の速度は広い範囲に分布することが分った。マクスウェルの作った概念は、いろいろな速度を持つ分子の確率を明らかにしており、平均値だけの世界から、大きな飛躍を遂げていた。

その分布の仕方が温度に依存することも分った。速度の2乗の平均値は、ベルヌーイの関係 ( $PV = \frac{1}{3} N m \overline{v^2}$ ) を満たしていた。さらに、運動エネルギー  $(\frac{1}{2})m \overline{v^2}$  の平均値は絶対温度  $T$  に比例し、 $\frac{1}{2}m \overline{v^2} = \frac{3}{2}kT$  であることも分った。これを代入すると、( $PV = NkT$ ) が得られ、ボイル・シャルルの法則を導出できるようになった。その後、この考え方がウィーン大学のL・ポルツマンによって引き継がれる。また、米国イェール大学J・ギブズにより、アンサンブル概念を基礎として、現在の統計力学の形にまとめあげられた\*。

\*この気体分子運動論の考え方は、広範囲に引き継がれている。例えば、後に、物質科学の分野でも、エネルギーを運ぶ一種の粒子（キャリアーという）を考え、そのキャリアー間の相互作用というモデルがかなり有効である事が認識されている。このモデルで、粒子間相互作用が非常に小さな場合が気体モデルである。このようなモデル化は、気体分子運動論を応用性の広い理論として発展させている。

### ボルツマンを育んだ環境

ルートヴィヒ・ボルツマンは、1844年にウィーンで生まれた。しかし、多感な少年時代をすごしたのは、ウィーンの少し西のリントであった。リントはケルト人の集落からスタートして、やがてゲルマン系のドイツ民族がその後をひきつぎ、その後、古代ローマ帝国の城砦都市として栄えた。ドイツ人達は、古代ローマ文化を自分達の文化のルーツと考え、その文化継承者を自認して建国したのが、神聖ローマ帝国である。ローマの近代的と言って良い領国支配のお陰で、リントもキリスト教文化やルネッサンス文化を享受できる環境にあつた。そのため、リントはアルプスのふもとのそれほど人口が多くない町ではあつたが、高い文化を生む土地柄となつた。ケプラーという歴史的な天文学者を輩出し、モーツアルトなど著名な音楽家にも愛された。

ボルツマンの住んでいた時期から一世紀ほど前には、モーツアルトにより、この町の名を冠したシンフォニーが書かれている。この町の名は、そのシンフォニーによって、ヨーロッパだけでなく、全世界に広く知られる事となつたといっ

てよい。このような文化的かおりの高い都市で、当然ボルツマンも音楽をたしなむ人物として成長したと思われる。事実、彼の音楽的センスは社交の場ではあるが、人前でシューベルトのピアノ曲を披露する程であったと言われている。

ボルツマンはリンツで成長し、ウィーン大学に入学した。当時ウィーン大学では物理の基礎的理論を創造、構築した巨人達が教授をつとめていた。<sup>\*</sup>ウィーン大学は、ヨーロッパにおける物理学研究の一つの中心地にふさわしい雰囲気を持っていた。さらに、野心的研究に向かう雰囲気も漂っていた。

ボルツマンの生まれた時期のオーストリアは、ドイツ国王の時代で、しかもその最後となるオーストリア王朝ハプスブルグ家のフランツ・ヨーゼフの時代であった。ハプスブルグ家は音楽だけでなく文化一般、特に美術や科学のよき理解者でもあった。ウィーンの街は、パリに劣らない華やかさを誇っており、当時ハプスブルグ家が保護・育成したクラシック音楽に代表される文化の香りに満ちていた。ウィーン大学のキャンパスはハプスブルグ王宮のすぐ隣に位置し、この王朝文化を直接感じさせる中心街にあった。ボルツマンは大学卒業後、同大学で研究生生活に入り、その後、同じドイツ諸侯の各地で、研究・教育に従事したが、最終的にウィーン大学の教授として生涯を終えた。

<sup>\*</sup>ボルツマンの没後、しばらくして、あの量子力学のシュレーディンガーが教授に就任し、活躍した大学である。

## 第4章 ボルツマンの挑戦

### 気体分子運動論にエントロピーを

ボルツマンは、マクスウェルを敬愛していた。マクスウェルもボルツマンのすごさを知っていた。海を越えて、イギリスのマクスウェルとヨーロッパ大陸にいたボルツマンはお互いの研究を分析し、競い合い、統計力学の世界を建設していった。ボルツマンは、マクスウェルの分布関数のすごさを誰よりも知っていた。それでもなお不満足な点があった。彼は、熱力学基本法則の本質が非可逆過程にあると考えていた。この考えは、クラウジウスも同じであった。クラウジウスの提唱したエントロピーは、熱力学の核心を表していた。ボルツマンは、非可逆過程でエントロピーが増大することを、分子論的な関数で表現しなかった。

エントロピーは状態量なので、瞬間瞬間の分子の運動状態を表す分布関数でエントロピーを表せるはずである。マクスウェルの分布は熱平衡状態の分布なので、エントロピー最大状態しか表せない。熱平衡からずれた分布のときにはどうなるであろう。そのためには、位置の分布も偏った場合を考えねばならない。そこで、彼は、小さな位置の範囲で、かつ、小さな速度の範囲にいる分子の確率（または、その範囲にいる気体分子の数）を基礎に置いた。この小さな範囲にいる確率を関数で表し、 $f(x,y,z,v_x,v_y,v_z)dx dy dz dv_x dv_y dv_z$  とした。ここで、マクスウェル分布から進化しているところは、位置  $x,y,z$  に対する依存性も考慮している点である。

ボルツマンは、この分布が分子同士の衝突でどのように変化するかを考えた。分子に外力が働いたり、衝突で速度が変わったりする条件を取り入れた。その計算は膨大なものであった。マクスウェルは、ボルツマンの論文を評して、友人に当たった手紙の中で、次のように語っている。「さて、ボルツマンの研究はというと、これが私にはまださっぱり分りません。向こうは向こうで、私のは短すぎて分らないというかもしれません\*。私にとっては、逆にこの人のが長過ぎる点がつまずきになります\*」。このように、ボルツマンの計算は、膨大で、

\*セグレ著、文献4の325ページ

多くの研究者を悩ませた。ボルツマンは、任意に偏った分布があったとして、それがどのように変化するかを偏微分方程式で表した。

もちろん、この分野の研究は、彼だけのものではなかった。1859年から1872年にかけて、多くの研究者がこの問題を解こうと、しのぎを削っていた。マクスウェルも、自分の作った論文に満足していたわけではない。1867年に、分子の衝突を考慮しても、自分の作った分布が変化しないことを証明した。これによって、彼の分布が安定な分布であることを明らかにした。クラウジウスも、ボルツマンと同様なことを分析していた。世界の英知が目に見えない凄まじい競争を行っていた。

### H定理の発見

ボルツマンはその先を歩んでいた。彼のやりたかったことは、非可逆過程の現象を理解することであった。そのためには、時間の流れに対して正と負で対称でなくなるものを見つけねばならない。力学的エネルギーが保存するときは、<sup>\*</sup>力学の式は、時間の流れを反転しても同じ形の式になっている。ボルツマンは、

\*巨視的物体の運動法則では、熱発生が関与している時、すなわち粘性や摩擦のある場合は、そうではない。しかし、分子・原子の運動では、時間反転で形が保存されている。



分子の分布が時間とともにどう変動するかを考えた。衝突での変化も、外力の影響も取り入れた。ついに、分布関数  $f$  の偏微分方程式を作り上げるのに成功した。<sup>\*</sup> この時間変動を表す式のことを、ボルツマンの輸送方程式という。ボルツマンは、一步を先んじたのだ。

彼の方程式で、時間変動がなくなるときの分布関数は、マクスウェルの分布になっていた。もう少し詳しくいうと、重力など外部ポテンシャル  $U$  があると、その影響が入った分布になっている。

$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = C \exp[-(m\mathbf{v}^2/2 + U(\mathbf{r})) / (kT)]$  となった。細かなことで、恐縮だが、指数関数の肩に、ポテンシャル  $U$  の項が入っている。このために、位置の違うところでは、違ったポテンシャルの値になり、この結果分布確率が異なる。これを重力中の気体分子の分布で説明すると、温度が一定のときは、重力中では、高いところほど確率が減る。すなわち、分子の密度が少なくなることがわかる。マクスウェルの分布は、位置により、確率は変わらないので、ボルツマンではこの点が進化している。ボルツマンは、高いところの分子密度が小さくなることを自然に取り込んだのだ。<sup>\*\*</sup>

彼は、さらにその先を考えた。非可逆過程で起きるエントロピーの増大を説

\*  $\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \text{grad}_{\mathbf{r}} f + \mathbf{a} \cdot \text{grad}_{\mathbf{v}} f = \int d\mathbf{v}_1 \int d\Omega g I(g, \theta) \{f' f'_1 - f f_1\}$  で、右辺は衝突により分布が変化する項である。マクスウェル分布では、この部分が消し合って、ゼロになっている。

\*\* ボルツマンの輸送方程式は実際に応用性が広い。この方程式は気体だけでなく、流体としての基礎方程式も導く事ができ、粘性などの物理的な説明も可能にしている。20世紀になってからの研究はこの本で、後述する。さらに固体内の電子気体の問題に対しても有効で、現在でも利用されている。

## 第4章 ボルツマンの挑戦

明するために、後に有名となる特別な関数を考えだした。すなわち、分布関数  $f$  とその対数を取った値  $(\log f)$  との積を考えたのだ。H 関数と呼ばれる特別な関数は、 $(\log f)$  の全位置空間・全速度空間での積分として定義された。さらに、時間がたつと、この関数が常に減少することをボルツマンは証明した。これを H 定理と呼ぶ。この有名な論文は、1872年に発表された。また、エントロピー  $S$  は、彼の発明した H



**Ludwig Boltzmann**  
**L.ボルツマン**

右上は墓石の図で、楕円で囲った部分に有名なエンロピーの表式が刻まれている。彼の活躍した時期は量子力学が発見直前であり、彼は自分の広大な構想を未完成のまま生涯を終えた。しかし、彼の主張は量子力学後も十分通用するものであり、現在まで燦然と輝き続けている。

$$*H = \int (f \log f) dv_1 dr_1 \cdots dv_n dr_n$$

関数をもとに、 $S = kH$ と書けることを明らかにした。<sup>\*</sup> 非可逆過程ではHが減少するから、Sは増大する。彼は、本質をついたと思った。しかし、この論文は、難解で、その後の論争の火種となるのである。

### ボルツマン分布を求めて

1873年、ボルツマンは、ウィーン大学数学教授として就任し、グラーツからウィーンに移った。彼は、大学のキャンパスから望む事ができる王宮やステファン教会などを眺めただろう。また、神聖ローマ帝国以来の文化遺産が感じられる街並みを歩きながら、思索したのである。音楽を愛し、ピアノを奏で、おそらく、ウィーンで生まれた曲の幾つかのパッセージが、折に触れて彼の脳裏で流れていたであろう。主旋律とその美しさをくっきり浮かび上がらす各種の曲想は、適度な緊張と弛緩を彼に与え続けた。この環境の中で、気体分子運動論と熱力学の統一という壮大なドラマを完成しようとして奮闘していたのである。ボルツマンは、1876年グラーツ大学に移り、結婚をした。そしてグラーツ大学での14年間の日々が続いた。3人の娘と2人の息子にも恵まれ、平穏な

<sup>\*</sup>kはボルツマン定数と呼ばれる

毎日を過ごしていた。1887年には、グラーツ大学学長にもなった。

1877年に、ボルツマンはより一般化した分布を考え出した。これまで考えてきた数々の研究の本質だけを抜き出し、確率的な表現を作り上げたのだ。粒子のいろいろな状態に番号  $i$  をつけ、その状態のエネルギーを  $E_i$  と書く。するとその状態の出現確率が  $e^{-E_i/(kT)}$  に比例することを明らかにした。<sup>\*</sup> すなわち、確率が  $P_i = e^{-E_i/(kT)} / Z$  となる。ここで、 $Z$  は全確率が1になるようにする規格化の数で分配関数と呼ばれている。この表現では、確率がエネルギー  $E_i$  と温度  $T$  だけで表され、それ以外のよけいな事柄が、すべて、そぎ落とされている。これを使うと、以前求めた  $H$  関数は、確率  $P_i$  の対数をとったものの平均値、すなわち、 $H = \sum_i (P_i \log P_i)$  で表される。この天才的なひらめきは、その後の統計力学の中心となった。ここで、気体では、変数  $i$  は、 $i$  番目の小さな位相空間内の状態と考えれば良い。しかし、気体以外の多くの物質で、状態を区別する変数  $i$  は、どうすれば良いのかは、未知な問題であった。その後、四十年ほど経た二十世紀の初頭になって、量子状態を表す変数と考えると、良いことが分かってくる。

<sup>\*</sup>  $\exp[-E_i/(kT)]$  をボルツマンファクターと呼ぶ

## ボルツマンの苦悩

ボルツマンは非常に多くの論文を書いた。その一つ一つが、論争の種になった。いつも、頑強な抵抗を受けたのは、分子を仮定することであった。分子概念は既に多くの人々に引き継がれ発展していた。1738年ベルヌーイが分子論を前提にボイルの法則を説明した。1801年、ドルトンの法則が発見された。1811年アボガドロ数が導入された。1856年ロシュミットは、空気中の分子の大きさを決定した。1859年、分子運動論の見地から、マクスウェル分布が見つけられた。1865年ロシュミットにより、アボガドロ数が確定された。1872年ボルツマンにより輸送方程式とH定理が明らかにされた。これらの成果で、気体の粘性は、分子の大きさに依存していることもわかった。現実の気体の状態方程式が理想気体の状態方程式からどれほどずれるかも、分子間の引力や分子の大きさに関連していることがわかった。<sup>\*</sup>このように、分子の多くの性質が分かってきた時代であった。

しかし、一般の物理学者は、旧態前の状態にいる人が多かった。分子の存在

\*ファン・デル・ワールスの公式。ファン・デル・ワールスは、1873年この公式を学位論文として書き上げた

に反対し、エントロピーを理解せず、ボルツマンの輸送方程式やH定理に反対する人も多くいた。ボルツマンはその人々と論争した。今日からみると、論争の一部は無意味なもので、ボルツマンが非難される必要のないものであった。また、分子を認めなければすべてが否定されてしまう。しかし、認めない人たちは、その人たちで真剣であった。当時の急速な発展についていけない点や、すべての関連する仕事を勉強し理解することができないという非を、非難することはできた。しかし、実験で分子を直接観測する証拠は、まだ得られていなかった。そのため、そのような曖昧な分子・原子という概念を基本的に考えることのおそらくさを彼らは認めるわけにはいかなかった。このように双方に言い分があり、白黒がつかない状態でもあった。もちろん、それなら、ロシュミットの結果はどうするのか。気体の粘性は分子を考えない限り説明できないが、それはどうするのか。ボイル・シャルルの法則からのずれも、分子の大きさや分子間引力を考慮しないと、説明できない。・・・このような多くの事実に対して、分子を否定する人々は、自分等でそれらを説明することはできなかった。それでも論争を手控えたわけではない。

さらに、ウィーン時代からの親友のロシュミットにより、深刻な問題が投げ

かけられた。力学の方程式が可逆なのに、なぜボルツマンのH関数は、非可逆なのか？という問いかけである。もっと具体的には、気体で、全ての分子の速度を逆向きにする、全過程は逆行するという批判であった\*。この論文は、ロシュミットにより1876年に書かれた。ボルツマンもそれに対する反論を1877年にしている。このように未解決な問題が山積していた。科学が発展するときの宿命ともいえる事柄が積み重なっていった。

### 苦悩の果てに

1884年、ボルツマンは、絶対温度Tの黒い物体から放射される光（電磁波）のエネルギーの総和が $\frac{1}{4}$ に比例することを導出した。これは、シュテファン・ボルツマンの法則といわれる。このように、グラーツ大学での実りある日々を過ごしていた。論争に明け暮れる中でも、ボルツマンは確実に前進していた。彼は、研究をさらに進めたいと考えていただろう。しかし、当時は、量子力学がまだ登場していない時代であった。ボルツマンは、古典力学の範囲ですべてのことを考え、限界に達していたとも言える。彼の理論を適用して物質科学の

\*ロシュミットの論文、文献6。文献7、小林謙二著「熱統計物理学 I」の41ページ

全貌を明らかにするまで、まだ何十年もの年月が必要であった。

そんな中、1890年にミュンヘン大学教授に就任し、1893年には、ウィーン大学へ移る。1895年、そこへ、ボルツマンと論争の絶えなかったマツハがウィーン大学教授として赴任する。ボルツマンは、論争を気にやむ方であった。彼の心は晴れなかった。マツハとの論争にも疲れ、1900年に、ライプツィヒ大学へ移動する。そこには、運の悪いことに、オストヴァルトがいた。1895年9月ドイツ自然科学者大会で勃発したボルツマン対（オストヴァルトとヘルム）の公開論争は有名である。後に、プランクが「オストヴァルト、ヘルム、マツハのような人々の権威には全く反抗しようもなかった」と述べている。そのような論争がボルツマンに与えた心のダメージは本人にしか分らないものであろう。ただ、ボルツマンが明らかにした数々のこと、すなわち、ボルツマンの輸送方程式やH定理や確率がボルツマン因子に比例すること、また、それらによって、説明できる自然現象の数々を批判者はどう考えていたのだろうか。これらのことを明らかにできない人々が、批判を通り越して、攻撃してくることに、ボルツマンはきつと心の底から怒りを感じていたであろう。

1901年、マツハが病気のため、ウィーン大学を去る。それを機に、19

\*文献7の46ページ



02年、ボルツマンは、ウィーン大学へ戻る。しかし彼の精神的な苦悩は、収まらなかった。躁鬱病の症状に悩まされていた。ぜんそくの発作や狭心症にも悩んでいた。1906年、夏期休暇期間中に自殺をはかり、その生涯を閉じた。

ボルツマンは、自分の仕事に関する評価を、次のような言葉で、表している。

「私は、時の流れに逆らって、もがいている、か弱い一個人にすぎないことを意識している。しかし、それでもなお、気体の理論が再興した場合、もはや再発見すべきものはそれほど多くはないだろうと言われるほど、気体論に寄与する力はまだ残っている。<sup>\*</sup>彼の苦悩は、論争から来たものなのか、その他にもある心配事から来たのか、病気のせいなのか。すべては、過去の闇の中に消え去っていった。この悲劇がなぜ起こったのか。彼の地位と評価が低かったわけではない。だからといって、何の問題もなかったというほど、単純なことでもない。どうにもならない運命的なものであったのだろうか。」

彼の理解者であったマクスウェルは1879年にすでに亡くなっていた。彼は、理解者がいないことに絶望したのであるうか。しかし、ボルツマンの考えは引き継がれ、1916年には、イギリスのチャップマンとスエーデンのエンスコツグが、密度が大きな気体でのボルツマン方程式の近似解を見つけ、気体

\*キツテル著「熱物理学」、文献8の335ページ

の粘性係数などの実験値がより正確に計算できることを明らかにした。1905年にはアインシュタインのブラウン運動の理論ができ、1909年、ペランの実験により、分子の存在が明らかにされて、ボルツマン理論への反論は影を潜めていくのである。

余談ではあるが、このアインシュタインの一般相対論の論文も、アメリカの雑誌で、掲載拒否に合い、その後カナダの雑誌に投稿するのである。科学の進歩の陰で、このような闘争が不可避免的で、孤独な戦いが余儀なくされる。天才には理解できても、時代の主流は、それを受け入れない。その葛藤の中で、大いなる犠牲を払いながら、真実がだんだん姿を現していく。これらの犠牲が、さけることのできない宿命であるのなら、せめて、その血のにじむ努力の結果、真実が得られたことを深く心にとどめねばならないだろう。

ボルツマンが「シラーなくしては、精神的な意味での自分の存在はありえない」とまで言ったと言われている。このドイツの詩人シラー（1759年生―1805年没<sup>\*</sup>）の言葉を記しておこう。「世界史とは何か、また何のためにこれを学ぶのか」という大学就任講演の中で、「世界の長い年月の間に、勤勉と天才力と、理性と経験とが、ついにもたらした全ての宝・・・最も気高い人たちの

\*ベートーヴェンの第九交響曲「歓喜の歌」の歌詞の作者としても有名である。

血が付着しており、じつに多くの世代の重い労苦によって獲得されねばならなかったものである。」と述べ、「・・・過去の世代に対してはもはや弁済することのできない債務をば、来りつつある世代に向かつて支払おうと」する高貴な願いが起きると言っている。そして「・・・われわれが前時代から受け継ぎ、それを豊かに増加して後代へ再び渡さねばならぬ、真理と道義と自由の・・・この滅びることなき連鎖に加わることによって、自分もなにがしかの寄与をしようとする思いなしに、歴史をみることはできない」と語っている。科学においては、まさにその通りである。

### 回帰性とエルゴート仮説

ロシユミットの議論をさらに発展させた形で、1896年に、数学者のツェルメロとの論争があった。再帰パラドックスと呼ばれる批判である。気体分子の運動は、多体問題で、難しいが、その力学の方程式は本質的に可逆的である。可逆的な力学現象である限り、確率論的記述であっても、いつかはもとの状態に戻る、あるいは、それに近い状態に戻るはずだとツェルメロは批判した。つ

\*文献9、「世界文学大系一八 シラー」の 105ページ

まり、力学的である限り、回帰性は否定できず、H関数が減少してからも、再び増大し、元の値に戻るはずだというのだ。ボルツマンはこの疑問に対する答えとして、気体分子運動論に確率の概念を持ち込んで、回帰性の実現が現実には全く存在し得ないほどに小さな確率だという反論をおこなった。さらに、回帰時間がとても長い時間であることを主張した。

その計算の過程で、時間平均とアンサンブル平均（初期状態の違う系すべてを平均する）とが同じ値を与えるというエルゴート仮説を使っていた。このエルゴード仮説は、二十一世紀の現在に至っても明快に証明されたとは言い難い。現在も「厳密な証明はできないが、恐らく正しいだろう」という事で受け入れられていると言っつてよい。

このエルゴート仮説や回帰性には、カオスがかかわっているという研究者がいる。どんなに小さな初期状態の違いがあっても、時間が経過すると、全く異なる状態になるという現象をカオスという。多くの分子・原子でできている現実の系では、すべて、カオス的になっている。さて、このようなカオス現象で、長い時間が経過して元の状態に戻れば、回帰性があることになる。しかし、この戻るまでに要する時間が1000億年もかかれば、宇宙が始まって以来、ま

だ一度も戻っていないので、我々が観測する時間の範囲内では、現象は、すべて非可逆的になる。もしそうなら、ボルツマンの議論も、ツエルメロの議論も、どちらも正しいけれど、お互いに主張している時間の長さが全く違う範囲のことを議論していたことになる。すなわち、一見矛盾する両者の議論は、矛盾しないことになる。

ボルツマン自身、この回帰性の問題に対して、次のように反論している。「2種の気体が初めに分離しており、次に混合し、数日の後にまた分離し、それからまた混合しと、そんなようであるなどと、決して、想像してはならない。全く反対に、 $10^{10000000000}$ 年よりも遙かに長い時間が経過する以前には、気体の目につくほどの分離は起こらない。」とボルツマンは述べている。<sup>\*</sup>

## 墓誌

H関数が最小になるのは、孤立系では、確率 $\Omega$ がすべての状態で等しいときである。<sup>\*\*</sup>この分布は、熱平衡状態で発生する。すなわち、エントロピーが最大になる状態だ。このことを「等重律の原理」という。すると全確率は1なので、

\*キッテル著、文献8の23ページ

\*\*この分布のことをギブズは、ミクロカノニカルアンサンブルと呼んだ。ギブズの本、文献10の115ページ

一つの状態にいる確率 $P_i$ は、全状態数を $W$ と書くと、 $P_i=1/W$ となる。ボルツマンの1877年の論文でのエントロピーの式 $S=k\sum_i(P_i \log P_i)$ に、 $P_i=1/W$ を代入する。エントロピーは、 $S=k\sum_i((1/W)\log(1/W))$ となる。ここで、和の数(状態の数)は全部で $W$ 個あるから、 $((1/W)\log(1/W))$ が $W$ 個合わさって、 $S=k \log(1/W)=k \log W$ となる。

後年ボルツマンが亡くなった後、ウィーン市が彼の仕事を顕彰するために建てた墓石に、 $S=k \log W$ の式が刻まれたことはあまりにも有名である。おそらく関係者が、ボルツマンの統計力学への偉大な業績を記念するのに最も相応しい墓誌と考えたのであろう。

## 第5章 量子統計力学へ

### ギブズを生んだ土壌

ジョシユア・ウイラード・ギブズが生まれたのはボルツマンよりも5年ほど前（一八三九年）で、アメリカ、コネチカット州ニューヘブーンである。ニューヘブーンはイエール大学を中心とする大学町といってよく、保守的ではあるがアカデミックな雰囲気を漂わせている街である。彼の父はそのイエール大学の宗教学の教授であった。イエール大学はギブズの誕生当時、植民地時代の創立時から一世紀半たった伝統校であった。当事のキャンパスはチャペルを中心とした古いヨーロッパ風の、どちらかと言うと文科系の香りのする大学であった。その反面、アメリカ人の国らしい陽気さも感じさせるキャンパスであった。ギブズ当時のアメリカは独立（一七八三年）から半世紀しかたっておらず、科学

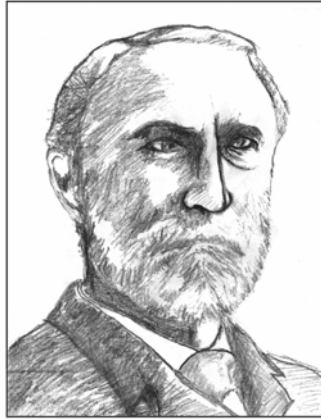
より国家の産業発展に直接役立つ工学分野の学問が重視されていた。そのため米国科学界は、ヨーロッパからそれほど重要視されない状態にあった。

彼は長じてこのイエール大学に入学し、卒業後、機械工学で学位を取得した。その後、チューターをやっていたが、1866年、ヨーロッパに留学している。そこでヨーロッパ一流の科学者たちの息吹にふれ、交流する機会を得た。当時、ヨーロッパ諸国は、急速な経済発展をしていた。その発展の基礎にあるものが、工学というより、それを支えている科学である事を、ギブズは肌で感じていた。ヨーロッパでは、産業界はもちろん、政府機関のリーダー達も、エリートとして、科学や哲学的思考法を身に付けて活躍していた。彼は、そんな環境下で3年間の留学を体験した。ベルリン大学やハイデルベルグ大学の教授達、特にキルヒホッフやヘルムホルツなどの偉大な英知に触れることができた。そして、ヨーロッパ科学がもつ強烈な魅力に引かれる事になる。

彼が生まれながらに持っていた数学の才能を生かして、帰国後、自分の研究分野を物理学に変える。その後、1871年、三十二歳で彼はイエール大学の教授となった。無給であったといわれている。ギブズは、熱力学の研究にも取り組んでおり、その論文をマクスウェルに送っていた。1873年、熱力学的



諸量の幾何学的表現に関するギブズの論文をマクスウェルがみて感銘を受け、石膏模型を作り、ギブズに送った。この模型はギブズの名誉として、今も大事にイエール大学に保存されている。



**Josiah Willard Gibbs**  
**(J.W.ギブズ)**

ギブズは現在の標準的な統計力学の講義でおなじみの、マイクロカノニカル、カノニカル、グランドカノニカルの各アンサンブルを明確にした人物である。特にケミカルポテンシャルの発見者として 20 世紀統計力学の基礎を築いた。

## ギブズの切り開いた世界

1870～1880年頃、ヨーロッパでは、ボルツマンを中心として、統計力学の分野で革命的な研究が行われていた。ボルツマンの輸送方程式・H定理・エントロピーとH関数との関係・確率がボルツマンファクターに比例すること・・・矢継ぎ早に成果が出てきていた。しかし、それに対する旧来の研究者の抵抗も激しさを増していた。マクスウェルは、1879年に死に、ボルツマンは、激しい論争に巻き込まれていた。

ヨーロッパから遠くはなれたアメリカで、ギブズは情報を一方的に受け入れるだけで、これらの発展に寄与することは殆どないように思われていたが、事実はそうではなかった。海を隔てて、むしろ冷静に、ギブズは、ボルツマンの仕事の意味を深く理解していた。当時、四面楚歌であったボルツマンの唯一の理解者は、ギブズ一人であったのかもしれない。

ギブズは、1876年と1878年に、当時の「ヨーロッパ科学の水準を越える業績」と後年評価された「不均一な物質系の平衡について」を発表した。

しかしこの論文はほとんど知られることがなく、時間が過ぎていく。この論文は、1892年<sup>\*</sup>にオストヴァルトによりドイツ語に翻訳され、1899年ルシャトリエによりフランス語に翻訳された。これらの翻訳により、ヨーロッパに知られ、その後の統計力学の発展に不可欠な金字塔となる。

これらの論文で、ギブズは、次の4つことを成し遂げた。まず、第一は、ケミカルポテンシャルを発見したことである。第二は、今日、ギブズの自由エネルギーと言われる熱力学関数を作ったことである。熱力学は、1850〜1851年頃、クラウジウスとW・トムソンが基本法則を明らかにしたが、その周りでやり残されている仕事がたくさん残されていた。このギブズの二つの仕事により、化学反応等を分析する時の強力な理論的武器が完成した。

ケミカルポテンシャルは、物質に一分子を追加する際に必要なエネルギーを表す。詳しい性質を知るために、次のような例を考える。たくさん水素・酸素・水の分子が混ざり合って、ある温度・圧力下に置かれている場合を考えてみよう。水素分子2個と酸素分子1個が結合して水分子2個ができるときのエネルギー変化を分析する。ギブズが導入したケミカルポテンシャルμは各分子種ごとに違った値をとっている。水素分子に対する値を $\mu_H$ 、酸素分子

\*日本語版 Wikipedia では、1888年となっているが、英語版では、1892年となっているので、英語版を採用した。

で  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ 、水分子で  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ 、と書く。すると、化学反応する時は、水素が二分子、酸素が一分子なので、ケミカルポテンシャルの和は、 $2 \times \mu_{\text{H}_2} + \mu_{\text{O}_2}$ 、反応後できる水分子2個のケミカルポテンシャルは、 $2 \times \mu_{\text{H}_2\text{O}}$ である。そこで、 $2 \times \mu_{\text{H}_2} + \mu_{\text{O}_2}$  が、 $2 \times \mu_{\text{H}_2\text{O}}$  より大きい時は、水になった方が、ポテンシャルが小さくなるため、水素と酸素が結合して、水分子になる。ところが温度が高温になり、水素・酸素の分圧が極端に低い時は、 $2 \times \mu_{\text{H}_2} + \mu_{\text{O}_2}$  が、 $2 \times \mu_{\text{H}_2\text{O}}$  より小さくなるため、水素・酸素に分かれた方がケミカルポテンシャルの総和(ギブズの自由エネルギー)は小さくなる。この場合は、水分子が解離し、水素と酸素になる。このように、ギブズは、化学反応の起きる条件を決めている大切な量を発見したのである(それゆえ、ケミカル(化学)ポテンシャルという名がついた)。このような概念がギブズ以前にはなかった。この概念は、ギブズの自由エネルギー  $G$  と密接な関係を持っている。一種類の分子だけで構成されている物質では、 $G = \mu N$  と書けることが分った(ここで、 $N$  は総分子数である)。こうして、ギブズは、熱力学に欠けていた一枚のピースを作り上げたのである。

第三に、相律という関係式を導いた。例えば、水とアルコールが混ざって、

その混合液体が沸騰している状況を考える。成分分子の種類数Cは、水とアルコールの2種である。沸騰温度では、蒸気と液体があるので相の数Pは2である。このとき、自由に変化できる変数の数Fは、 $F=C+P-2$ であることを見つけた。これが相律である。すなわち、上の例では、沸騰温度を一定にしておいても、アルコールと水の混合比と蒸気と液体の比率という2つの数値が変動できる。すなわち、自由度Fは2となる。今考えた例以外でも、全ての現象で、自由度Fをギブズの相律から計算できるようになった。

第四に、作り上げたのは、アンサンブルという概念である。この概念の発案者はマクスウェルで、ボルツマンが発展させたが、それをもとに統計力学の全てを論じたのは、ギブズである。

### 世に出たギブズの統計力学

晩年のギブズは統計力学の本を執筆するのに専念した。1902年「統計力学における基本的諸原理」<sup>\*</sup>という本を出版する。これは、「ポアンカレですら、読みこなすのに難儀するような本」<sup>\*\*</sup>となった。しかし、この本は世界中で読ま

\* Elementary Principles in Statistical Mechanics 文献 10

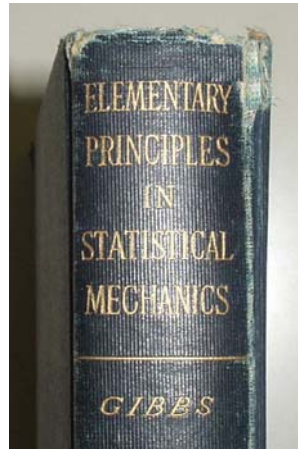
\*\* セグレ著、文献 8 の 342 ページ

れ、大きな影響力を發揮した。日本の帝国大学にも、明治の末期、東北大学・東京大学などで、ギブズの本が購入されている。<sup>\*</sup>この本が何十年にもわたり、読まれ続けた理由は3つある。

第一に、アンサンブル概念を徹底的に駆使し、現代に接続する統計力学の基礎を論じたことである。

アンサンブルとは次のようなことである。例えば、一リットルの空気を取ってきて実験する場合を考える。同一温度・同一圧力・同一体積の空気を何万回、取ってきて、その中の分子の速度や位置は違っている。このように、巨視的には同一と見なせる物質で、内部の原子分子の速度・位置等が違っている膨大な数の系を同時に考える。このような膨大な数の系の集まりをアンサンブルと呼ぶ。<sup>\*\*</sup>

第二に、このアンサンブルに、3つの種類があることを示し、それぞれの場合を分析した。彼は、それらをミクロカノニカルアンサンブル、カノニカルア



(ギブズの1902年出版の本)

<sup>\*</sup>例えば、東北大学には、明治四十四年七月に購入されている

<sup>\*\*</sup>厳密には statistical ensemble という

ンサンプル、グランドカノニカルアンサンプルと呼んだ。カノニカルアンサンプルでは、アンサンプル中の一つ一つの系を見ると、そのエネルギー値 $\epsilon_i$ が少しずつ違っている。ギブズは、 $\epsilon_i$ の値に応じて、その系が占める確率をボルツマンファクターで記述した。

第三に、ギブズのやったことは、粒子数値の違いにより、確率がどのように変動するかを考えたことである。彼が発明したケミカルポテンシャルを確率関数に導入し、グランドカノニカルアンサンプルを論じた。彼の本の最終章で、これを綿密に議論している。粒子種が一種類のとき、その粒子数を  $N$ 、ケミカルポテンシャルを  $\mu$ 、温度を  $T$ 、状態のエネルギーを  $\epsilon_i$  とすると、分布確率が  $\exp((\Omega - E_i + \mu N)/(kT))$  である<sup>\*\*\*</sup>とを明らかにしている。ここで、 $\Omega$  は、全確率が 1 になるようにするための規格化の数である。粒子数分布が明確になっている点で、ボルツマンの仕事を発展させている。このグランドカノニカルアンサンプルという概念の展開は、その後の歴史に決定的な影響を与えた。

このように、ギブズの着想は広大な視点を持つているが、具体的に展開しようとする、各種の物質でエネルギー状態の分布が分らないと計算できない。この分布を知るには、量子力学の誕生を待たねばならなかった。本を出版して

\* 文献 10 ミクロカノニカルアンサンプルは、115 ページに、カノニカルアンサンプルは、32 ページに、グランドカノニカルアンサンプルは 187 ページに書かれている。 grand ensemble という記述は、189 ページにある。

\*\* Gibbs の本、文献 10 の 187~207 ページ

\*\*\* 規格化部分を除いた  $\exp((\mu N - E_i)/(kT))$  をギブズファクターという

から一年後、1903年、ギブズはその生涯を閉じる。ギブズは、「熱力学の法則は統計力学の原理から容易に得ることができる。熱力学は統計力学の原理の不完全な表現である。」と述べているように、統計力学の広大さと、重要性を深く信じていた。その思いは、この本を通じて、数十年の年月を経て、大きく花開くことになる。

1900年にプランクが量子を発見し、プランク定数を導入した。アインシュタインの光量子仮説、ボーアの前期量子論を経て、1925年には、シュレーディンガーやハイゼンベルクらにより、量子力学の基礎が完成する。量子力学によれば、有限な大きさを持つ物質のエネルギーレベルは、とびとびの数値を取るために、数えることができるようになった。さらに、次のような二種類の粒子があることが分った。一つの量子状態には、一粒子しか入れない性質を持つフェルミ粒子と、何粒子でも入れる性質を持つボース粒子とがある。それらをもとに、1925年にボース・アインシュタイン統計が、1926年にフェルミ・ディラック統計が完成する。これらの統計の導出には、ギブズの作ったグランドカノニカル分布とケミカルポテンシャルが、その真価を発揮するのである。セグレの本には、「ヨーロッパの物理学者たちが、ギブズが得ていた結果

\*Gibbs の本、文献10の Preface ix ページ、および、キッテル著、文献8の46 ページ

\*\*ボースの話は、この本の第2部で紹介する



を再発見するということが起こった。なかでもヘルムホルツ、プランク、アインシュタインのような人々もがっかりする経験を味わったのであった。」と述べられている。<sup>\*</sup>

### 物質科学の芽生え

このように、時代を先取りするすばらしい仕事がアメリカのニューヘブロンという小さな大学街でひっそりと展開された事に驚かされる。ギブズの考え方の重要性は、前節で説明したように、グラントカノニカル分布に面目躍如たるものがある。また、現在の統計力学の教育がギブズのアンサンブルを使って行われている点を見ても、その重要性は明白である。さらに、化学・生物学を含めた多様な物質世界の熱統計分布がギブズの手法を基礎にしている。マクスウェル・ボルツマン・ギブズ・ボース・アインシュタイン・フェルミ・ディラックと受け渡され、豊かにされてきた統計力学の世界は、さらに、名前を挙げることのできない多くの人々の研究を加えて、確固たるものに成長していった。こうして、統計力学の概念と手法は、二十世紀の物質探求の必須事項となった。

<sup>\*</sup>セグレ著、文献4の341ページ

具体的な物質での驚くべき現象は、低温の世界から始まった。そして超流動・超伝導の世界へと開花していく。一方、質量の小さな電子の世界では、低温にしなくても室温で、量子効果が現れる。電子物性の世界である。金属・半導体・磁性など各種の分野で、統計力学と量子力学が使われ、量子統計力学と言われる分野が確立していった。現在では、全ての物質を対象とする物質科学の研究が発展し、生物・生命・脳科学にまで及んでいる。

さて、熱揺らぎにより励起できるエネルギー間隔は、低温になるほど、小さくなる。そこで、低温では、量子状態のエネルギーレベルの間隔が、熱励起の間隔と同程度になり、エネルギーを連続量として扱えなくなる。すなわち、レベルがとびとびである効果が現れ、量子効果が実験値に反映してくる。そのために、「絶対零度近くで、電子伝導や流体現象の世界を見てみたい」と言う願いが多くの研究を生んできた。それは予想以上に素晴らしい世界だった。第二部では、それらについての物語を語ってみよう。