### **第X章 古典統計力学の限界と量子統計力学の導入**

#### **はじめに：前回の講義の復習と本日のテーマ**

本章では、まず前回議論した「エネルギー等分配則」が抱える深刻な問題点について復習し、それがどのようにして20世紀初頭の物理学における大きな転換点、すなわち「量子力学」の誕生へと繋がっていったのかを解説します。

前回の課題でも取り上げましたが、エネルギー等分配則は古典統計力学から導かれる非常に強力な法則です。しかし、この法則は特定の条件下で実験事実と著しく矛盾することが知られていました。特に、

1. **低温における固体の比熱**

2. **エネルギー準位の間隔が熱エネルギーよりも大きい系**

など、量子効果が顕著になる領域では、エネルギー等分配則は全く適用できません。この矛盾は、古典力学そのものの限界を示唆するものでした。

例えば、古典論に従えば固体の定積比熱 は温度に依らず一定値（デュロン＝プティの法則）をとるはずですが、実験的には、比熱は絶対零度（0 K）に近づくにつれて に比例して0に漸近します。もし比熱が0 Kで有限の値を持つと、熱力学第三法則、すなわち「絶対零度においてエントロピーはゼロになる」という基本法則と矛盾してしまいます。なぜなら、エントロピー は以下の式で計算されるため、で が定数だと はマイナス無限大に発散してしまうからです。

このような古典統計力学の破綻は、当時の物理学者たちにとって大きな謎でした。そして、この謎を解き明かしたのが、マックス・プランクやアルベルト・アインシュタイン、そしてエルヴィン・シュレーディンガーやヴェルナー・ハイゼンベルクらによって確立された「量子力学」と、それを統計力学に導入した「量子統計力学」だったのです。

ここでは、この量子統計力学の基本的な考え方、特にシュレーディンガー方程式とその解が統計力学においてどのように扱われるのかを学びます。

#### **1. 量子力学による世界の記述**

古典力学の限界を乗り越えるため、我々は原子や電子といったミクロな世界の粒子を記述するための新しい力学、すなわち量子力学を用いる必要があります。皆さんがこれまで学んできた様々な物理法則も、実はその多くが量子力学的な方程式として再解釈できます。

* **電子**: **シュレーディンガー方程式**によってその振る舞いが記述されます。電子は波としての性質（物質波）を持ち、そのエネルギーは特定の条件下でとびとびの値（離散化）をとります。
* **光子 (フォトン)**: 光は電磁波であり、**マクスウェルの方程式**に従います。この一見古典的に見えるマクスウェル方程式も、実は光子という粒子の量子的な性質を正確に記述する方程式と見なすことができます。
* **格子振動 (フォノン)**: 固体中の原子の集団的な振動（格子振動）は、音波のように伝播します。これは**弾性体の波動方程式**で記述されますが、これも量子化することができ、そのエネルギー量子は「フォノン」と呼ばれます。

このように、皆さんが既に学んだ波動方程式やマクスウェル方程式が、適切な手続き（量子化）を経ることで、そのまま量子力学的な方程式として利用できるのです。これは非常に重要な点で、ミクロな世界の現象を理解するための道具は、実は皆さんの手元に既にあると考えることができます。

#### **2. シュレーディンガー方程式とエネルギー固有状態**

量子力学の中心となるのが、シュレーディンガー方程式です。特に、系のエネルギーが時間的に変化しない定常状態を記述する、時間に依存しないシュレーディンガー方程式は、統計力学において極めて重要です。

##### **2.1 古典力学から量子力学へ：正準量子化**

シュレーディンガー方程式を理解するために、まず古典力学における**ハミルトニアン**を思い出してみましょう。ハミルトニアン は系の全エネルギーを表し、粒子の運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの和で与えられます。N個の粒子からなる系の場合、ハミルトニアンは各粒子の座標 と運動量 の関数として次のように書けます。

量子力学では、この古典的なハミルトニアンを「演算子」に置き換えるという操作を行います。具体的には、粒子の座標 はそのままですが、その運動量 を次のような微分演算子に置き換えます。これを**正準量子化**と呼びます。

ここで、 はディラック定数（プランク定数 をで割ったもの）、 は虚数単位です。この置き換えにより、古典的なハミルトニアンはハミルトニアン演算子 となります。例えば、N粒子系であれば次のようになります。

##### **2.2 固有値方程式としてのシュレーディンガー方程式**

このハミルトニアン演算子 を用いて、系の状態を表す波動関数 に対する方程式を立てたものが、**シュレーディンガー方程式**です。

この方程式は数学的には**固有値方程式**の形をしています。これを解くことで、2つの重要な物理量が得られます。

1. **固有エネルギー ()**: 系がとりうる、とびとびのエネルギーの値です。これは方程式の**固有値**に対応します。
* **固有関数 ()**: それぞれの固有エネルギー に対応する系の状態を表す波動関数です。これは**固有ベクトル**（固有関数）に対応します。

この「エネルギーが離散的な値しかとれない」という事実こそが、古典力学との決定的な違いであり、低温での比熱の問題などを解決する鍵となります。

#### **3. 量子統計力学の基本原理**

量子力学によって系のエネルギーが として離散的に求まることが分かりました。では、これをどのように統計力学に応用すればよいのでしょうか。ここで重要になるのが「等確率の原理」の再定義です。

##### **3.1 量子論における等確率の原理**

古典統計力学における**等確率の原理**は、「孤立した系では、位相空間内で同じエネルギーを持つ状態は、それが占める体積に比例した確率で出現する」というものでした。しかし、この「体積」には単位の任意性があり、規格化定数が決定できないといった理論的な困難さを内包していました。また、エルゴード仮説のような複雑な仮定も必要でした。

一方、量子統計力学では、この原理は非常にシンプルかつ明快な形に置き換えられます。

**量子統計力学における等確率の原理:**孤立した系において、実現可能な**すべてのエネルギー固有状態は、等しい確率で出現する。**

これは、シュレーディンガー方程式を解いて得られた一つ一つの状態が、区別なく平等に現れる、ということを意味します。古典論における位相空間の「体積」という曖昧な概念は不要となり、代わりに「固有状態を数え上げる」という、より自然で根源的な原理に置き換わったのです。物理理論は、より単純で美しいものが正しい、という信念がありますが、この等確率の原理の単純化は、まさにその一例と言えるでしょう。

##### **3.2 正準分布（カノニカルアンサンブル）**

この新しい等確率の原理を基に、熱浴と接している系（N, V, Tが一定の系）を考えると、各エネルギー固有状態 が出現する確率は、古典統計力学と全く同じ形式の**正準分布（ボルツマン分布）**で与えられます。

* **出現確率**:
* **分配関数**: 　　（ここで ）

注意すべきは、式の形は同じでも、その内容は大きく異なるという点です。

\* **エネルギー**: 古典論ではNewton力学に従う全エネルギーでしたが、量子論では系全体のシュレーディンガー方程式の解として得られる**固有エネルギー**です。

\* **和**: 古典論では位相空間を人為的に分割した微視的状態の和でしたが、量子論ではすべての**固有状態**にわたる和を意味します。

この枠組みを用いることで、古典統計力学が抱えていた様々な矛盾は、原理的にすべて解決することが可能となります。