

§ 10 正準変換の母関数，熱力学法則，Schrödinger 方程式

Newton の運動方程式から始まって，話は Lagrange の運動方程式，Hamilton の運動方程式へと進んで来た．変分原理もなんとか理解できる．しかし，正準変換の議論に至った段階で，これまでの単純明快な議論が次第に深い霧に包まれてしまうように感じる．その原因の第一は，変数変換と偏微分を繰り返すばかりで，何故このような面倒な議論をやらねばならないのかとの疑問が強くなること．第二は，より直接的な原因として，正準変換の母関数 W が感覚的につかみ難い．話は Hamilton の正準方程式で終わってくればわかり易いのにとの不満が頭をもたげる．

第一の疑問への答えとしては，「正準変換を考えてこそ，正準方程式の重要性が理解できる．Hamilton-Jacobi の方程式に至ればこれが納得できるので，それまでは辛抱」，「統計力学の問題を考える為，量子力学への更なる一般化の為に必要」などが挙げられる．しかし，統計力学や量子力学についての知識や関心が無い学生は，このような言葉だけで「なるほど」と思うはずはない．だから学生諸君には，さらなる知的好奇心を求めねばならない．教える側にも，そのような好奇心を喚起するための最低限の解説が求められる．Liouville の定理や正準量子化の議論がこれに当たる．一方，第二の疑問に対する答えとしては，熱力学法則の表現との対比が良いように思う．ここでは，一息入れる余談として，熱力学法則と正準変換の母関数 W の表現法を比較してみる．最後に，第一の疑問にも答える意味で，正準変換の母関数 W の議論から Hamilton-Jacobi の偏微分方程式を経由して，Schrödinger 方程式に至る道のりを簡単に記し，正準量子化のその後について概観する．

1) 閉鎖系における熱力学の基本則

物質の出入りを認めない閉鎖系を考え，かつ，系のなす仕事として体積変化によるものだけに限定した無限小変化過程に対する熱力学の第一，第二法則は，

$$dU = \delta q - PdV \quad (1-1)$$

$$dS \geq \delta q/T \quad (1-2)$$

と表現される。 δq は系が吸収した熱、 $-PdV$ は系が得た仕事（体積変化が負である時、得た仕事は正とする）であり、 dU は系の内部エネルギー変化で、(1-1)の第一法則は、系が得た熱と仕事の和が内部エネルギー変化であると述べている。第一法則はエネルギー保存則に対応するが、本当に重要なのは「状態量である U （内部エネルギー）が存在すること」を述べている点である。

dS はエントロピー変化で、(1-2) は第二則を表す不等式であり、等号は可逆過程に対してのみ成立する。準静的無限小変化は可逆過程であるので、等号が当てはまる。その場合、エントロピー変化は系の吸収熱を温度 T で割ったものになる。「エントロピーという熱の出入りを表す状態量が存在し、このような不等式を満足する」が、熱力学の第二法則である。熱の出入り自体が無い変化、断熱変化では、 $\delta q = 0$ であるから、(1-2) は、 $dS \geq 0$ となり、

$$\text{断熱可逆変化に対して} \quad dS = 0 \quad (1-2-1)$$

$$\text{断熱非可逆変化に対して} \quad dS > 0 \quad (1-2-2)$$

である。(1-2-2) がエントロピー増大の法則に当たる。断熱非可逆変化では、熱の出入りだけでは説明できないエントロピー変化（エントロピー生成）が、常に正の変化量として生じることを述べている。これは自発的に起こる変化の方向を指し示している。断熱可逆変化での $dS = 0$ は、自発的变化が可逆的变化となっていることを表す。

理想気体を作業物質にした熱機関の効率についてのカルノーの議論から、それぞれ、『熱あるいは仕事の供給無しに働き続ける熱機関（第一種の永久機関）は存在しない』、また、『カルノーの可逆熱機関の効率を上回る熱機関（第二種の永久機関）は存在しない』との否定的命題として、我々は熱力学の第一、第二法則を承認する。

2) 閉鎖系準静的無限小過程に対する熱力学の基本式

熱力学の第一、第二法則を結合する、即ち、(1-1) と (1-2) から δq を消去すると、

$$dU \leq TdS - PdV \quad \text{あるいは} \quad TdS \geq dU + PdV$$

である。準静的無限小過程に限定すれば、これは可逆過程であるから、(1-2)の第二法則に由来する不等号のことは忘れて、等号部分だけを問題に出来る。即ち、閉鎖系の準静的無限小過程では、

$$dU = TdS - PdV \quad (2-1)$$

である。この単純な式が、閉鎖系とは言え、実に多様な物資系の可逆変化の本質を表現している。この式は、**閉鎖系可逆変化に対する熱力学の基本式**と呼ばれる。なぜ基本式と呼ばれるのかについて以下で考えよう。

(2-1)の左辺は内部エネルギー U の微分(微小変化)である。右辺の各項は、示強変数である T, P とそれらの固有対である示量変数の微分, dS, dV ,の積になっている。示強変数は物質に依存しない状態量で、示量変数は物質に比例する状態量である。 U は物質 $(n: \text{モル数})$ を指定しないと決まらないから、当然、示量状態量である。 U, S, V が物質に依存する状態量であることは自明である。しかし、我々の今の議論の対象は物質の出入りを認めない**閉鎖系**であるから、これらが示量状態量であることは、議論の裏に押し込んでおけば良い。 U, S, V が物質に依存することは、**物質の出入りを認める開放系**の議論で取り上げる。

このような立場から、(2-1) $dU = TdS - PdV$ を再び眺めると、熱力学の第一、第二法則は我々につきのことを告げている：“状態量である内部エネルギー U の微分(微小変化)は、どんな場合も、他の状態量の微分式、 $TdS - PdV$,に等しい”。別の言い方をすれば、次のようになる：

内部エネルギー U は、上に述べた物質をはじめ様々な状態変数で記述されるであろうから、 U は多数の状態変数 $(P, T, S, V, n, \text{etc.})$ の関数である。 U が状態量であるとは、これら変数の値が決まれば、 U の値も決まることを言う。これらの多変数を x_i と記すと、 $U = U(x_1, x_2, \dots, x_n)$ である。従って、その U の微小変化は、一般に、次の全微分で与えられる。

$$dU = \frac{\partial U}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial U}{\partial x_2} dx_2 + \dots + \frac{\partial U}{\partial x_n} dx_n = \sum_{i=1}^n \frac{\partial U}{\partial x_i} dx_i \quad (2-2)$$

(2-2)は、多変数関数の微分の一般的関係である。ところが、熱力学の第一、第

二法則は、状態量 U の全微分は、もっと**具体的で単純** であり、 $TdS - PdV$ に等しいと言う。だから、

$$dU = TdS - PdV \quad (2-1)$$

と(2-2)を比べれば、 U の**多変数は S と V だけである**と熱力学法則は言明している。

$$U = U(S, V) \quad (2-3)$$

この両辺を S , V で偏微分して、(2-2)と(2-1)を比べれば、

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P \quad (2-3)$$

である。(2-1),(2-2)からすると、 U の全微分が $TdS - PdV$ なる特定の微分式に等しい時、そのような**微分式は完全微分 (式) である** と言う。これは数学的表現であるが、**熱力学の法則は、 $TdS - PdV$ が U の完全微分式である** と述べているのである。

完全微分式の循環過程 (別の状態にを経て元の状態に戻る変化過程) での積分は0である。

$$\oint dU = \oint (TdS - PdV) = 0 \quad (2-4)$$

一般に、状態 $A = (S_A, V_A)$ から状態 $B = (S_B, V_B)$ までの積分は、

$$\int_A^B (TdS - PdV) = \int_A^B dU = U(B) - U(A) \quad (2-5)$$

である。この微分式は dU に等しいから、変数 S , V に関する変化経路の積分を実際にどうやるかについて思い悩むことはない。初めと終わりの状態だけを指定すれば、 $U(B) - U(A)$ として微分式の積分値が得られる。” **U は状態量である**”との言明はこのことを述べている。循環過程では、途中の状態が何であれ、 $A = B$ であるので $U(B) - U(A) = 0$ となり、必ず(2-4)が成立する。

完全微分式であること、即ち、その微分式が何か一つの関数の全微分に等しいと言うことは、一般的には成立しないであろう。だから、微分式自体にその原因が隠されているに違いない。それは、(2-2)が2変数の場合として、

$$dU = \frac{\partial U}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial U}{\partial x_2} dx_2$$

である場合，必ず

$$\frac{\partial}{\partial x_2} \left(\frac{\partial U}{\partial x_1} \right) = \frac{\partial^2 U}{\partial x_2 \partial x_1} = \frac{\partial^2 U}{\partial x_1 \partial x_2} = \frac{\partial}{\partial x_1} \left(\frac{\partial U}{\partial x_2} \right) \quad (2-6)$$

となることである．この逆も成立する． $U(S,V)$ として書けば，

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right) = \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right) \quad (2-7)$$

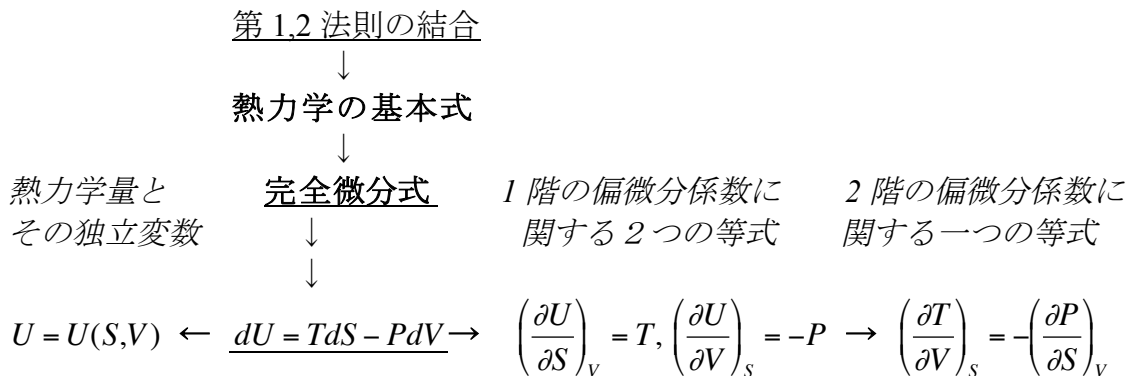
である．(2-3)で $\frac{\partial U}{\partial S} = T$, $\frac{\partial U}{\partial V} = -P$ だから，(2-7)は以下の等式となる．

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V$$

以上のように，熱力学第一，第二法則を結合した $dU = TdS - PdV$ が完全微分式であるということは，以下の三つの言明と等価なのである．

- (1) U は状態量，
- (2) $\oint dU = \oint (TdS - PdV) = 0$ ，
- (3) $\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right) = \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)$

そして， $dU = TdS - PdV$ の完全微分式から熱力学関係式を導く過程は，次のようなスキームにまとめることができる．



3) 独立変数の組み合わせを変更する Legendre 変換

$dU = TdS - PdV$ の右辺には， T , P も顔を出している，しかし，これらの変数は， $U = U(S,V)$ の独立変数ではないと熱力学の法則は述べている．エントロピー S のようなものを変数に考えるのは良いとしても，現実の実験と直結する変数と

しては扱い難い変数である。そこで、独立変数としての V はそのままにして、 S の代わりに T を独立変数にすることを考える。 T は実験的に直ちに決定できるからである。

$$d(TS) = SdT + TdS \quad (3-1)$$

であるから、この両辺から、 $dU = TdS - PdV$ を差し引けば、右辺側で TdS は消えてくれて、 SdT が残ってくれる。

$$\begin{aligned} d(TS) - dU &= (SdT + TdS) - (TdS - PdV) \\ d(TS - U) &= SdT + PdV \end{aligned} \quad (3-2)$$

両辺の符号を変えて、

$$d(U - TS) = -SdT - PdV \quad (3-3)$$

となる。この左辺側で、

$$F \equiv U - TS \quad (3-4)$$

と新たな熱力学関数 F (Helmholtz の自由エネルギー) を定義すれば、

$$dF = -SdT - PdV \quad (3-5)$$

なる T と V の完全微分式が得られる。新しい熱力学関数 $F \equiv F(T, V)$ の独立変数は T と V である。

このような独立変数の変更とそれに伴って出来る新しい関数は、

$$\text{新関数} = (\text{旧変数}) \times (\text{新変数}) - \text{旧関数} \quad (3-6)$$

あるいはこれに負符号を付けたものであり、新たな完全微分式は (3-6) の微分式から得られる。このような独立変数の変更は **Legendre 変換** と呼ばれる。

$L(q_i, \dot{q}_i) \rightarrow H(q_i, p_i)$ の変換で、旧変数 q_i はそのままにしておき、もう一つの旧変数 \dot{q}_i の代わりに p_i を新変数としたことも同じである。(3-6) は $L(q_i, \dot{q}_i)$ を用いて $H(q_i, p_i)$ を定義する式と同じである。

基本式 $dU = TdS - PdV$ の完全微分式に対して **3 回の Legendre 変換** を繰り返し、異なる変数の組み合わせの完全微分式が得られ、異なる変数の組を独立変数とする以下の熱力学関数が得られる。

$$dU = TdS - PdV, \quad U \equiv U(S, V), \quad \text{内部エネルギー} \quad (3-7-1)$$

$$dF = -SdT - PdV, \quad F \equiv F(T, V), \quad \text{Helmholtz の自由エネルギー} \quad (3-7-2)$$

$$dG = -SdT + VdP, \quad G \equiv G(T,P), \quad \text{Gibbs の自由エネルギー} \quad (3-7-3)$$

$$dH = TdS + VdP, \quad H \equiv H(S,P), \quad \text{Enthalpy (エンタルピー)} \quad (3-7-4)$$

基本式 (完全微分式, $dU = TdS - PdV$)

$$U \equiv U(S,V)$$

↓

Legendre 変換

(旧変数 $S \rightarrow$ 新変数 T) \rightarrow 完全微分式 ($dF = -SdT - PdV$)

新熱力学関数 $F \equiv F(T,V)$

↓

Legendre 変換

(旧変数 $V \rightarrow$ 新変数 P) \rightarrow 完全微分式

$$(dG = -SdT + VdP)$$

新熱力学関数 $G \equiv G(T,P)$

↓

Legendre 変換

完全微分式 \leftarrow (旧変数 $T \rightarrow$ 新変数 P)

$$(dH = TdS + VdP)$$

新熱力学関数 $H \equiv H(S,P)$

前節に述べたスキームに従い,

熱力学量と その独立変数	<u>完全微分式</u> ↓ ↓	1 階の偏微分係数に 関する 2 つの等式	2 階の偏微分係数に 関する一つの等式
-----------------	------------------------	--------------------------	------------------------

$$U = U(S,V) \leftarrow \underline{dU = TdS - PdV} \rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T, \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -P \rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V$$

と同じことが, 各完全微分式にも成り立つので, 一階の偏微分係数に対する二つの等式, 二階の偏微分係数に関する一つの等式が得られる. これら一階, 二階偏微分係数の等式全体は, **Maxwell の関係式** と呼ばれる.

熱力学の第一, 第二法則より与えられる $dU = TdS - PdV$ を用いて Legendre 変換を行うことで, 異なる独立変数の組で与えられる全ての熱力学関数が導出され, また完全微分式の性質から各熱力学関数の一階, 二階偏微分係数の間の等式が導出できる. その意味で, $dU = TdS - PdV$ は基本式なのである.

以上述べた閉鎖系可逆変化に対する熱力学関数の考え方は, **完全微分式** とこれに対する **Legendre 変換** を用いる点で, 正準変換の母関数の考え方と対応して

いる。これは、力学が熱現象も含むように拡張されたものが「熱・力学」だからである。この点は、開放系可逆変化に対する熱力学関数を考えた後に再論しよう。

4) 開放系準静的無限小変化に対する熱力学の基本則

系と外界との間で熱と体積変化による仕事だけのやり取りを考え、物質の出入りは認めないのが、2)、3)で論じた閉鎖系の熱力学則であった。ここでは、系と外界との間で、熱と仕事だけではなく、物質のやり取りも認める開放系を考え、そこでの熱力学の基本則を議論する。系の得る仕事としては、閉鎖系の場合と同じく体積変化によるものに加えて、物質の出入りに伴う仕事を新たに考えれば良い。無限小変化過程に対する熱力学の第一、第二法則は、

$$dU = \delta q + \delta W = \delta q + (-PdV + \sum_i \mu_i dn_i) \quad (4-1)$$

$$dS \geq \delta q/T \quad (4-2)$$

となる。 dU は系の内部エネルギー変化、 dS はエントロピー変化、 δq は系が吸収した熱、 δW は開放系が外界から得た全仕事であり、ここでは、 $\delta W = (-PdV + \sum_i \mu_i dn_i)$ となっている。第一項は、系の体積変化に伴う仕事で、閉鎖系の場合と同じである。開放系では、物質移動に伴う仕事を考えねばならないので、 $\sum_i \mu_i dn_i$ が加わる。これは熱力学第一法則の修正ではなく、第一法則が言うところの仕事 δW の中身を具体的に書いただけである。物質*i*のモル数の増加(dn_i)に伴って系が得る仕事の総和が $\sum_i \mu_i dn_i$ である。 μ_i は化学ポテンシャル(chemical potential)と呼ばれ、単位モル数(1モル)の物質*i*が系に加わる際に系になされる仕事を意味し、次の偏微分で与えられる。

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right) \quad (4-3)$$

化学ポテンシャルは単位モル数あたりの値であるから、これにモル数変化を掛けた $\mu_i dn_i$ が、内部エネルギー変化 dU に寄与する。成分*i*が色々あれば、それらについての和が内部エネルギーに寄与する。

熱力学の第一、第二法則(4-1), (4-2)から δq を消去することで、両者を結合すると、

$$dU \leq TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (4-4)$$

となる。準静的無限小過程に限定すれば、第二法則の等号部分だけを問題に出来るから、開放系の準静的無限小過程では、

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (4-5)$$

の微分式が、**熱力学の基本則**である。(4-5)で、 $dn_i = 0$ (物質の出入り無し)とすれば、前節の閉鎖系準静的無限小過程の基本式に一致する。開放系の基本式(4-5)は、閉鎖系基本式を特殊ケースとして内包している。

基本式(4-5)は、 dU が変数 $(S, V, n_1, n_2, \dots, n_N)$ の微分式に等しいこと、即ち、完全微分式であることを意味する。前節での考え方を踏襲して、

$$U = U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_N) \quad (4-6)$$

変数 $S, V, n_1, n_2, \dots, n_N$ を単に、 x_i と書いてしまえば、 $U = U(x_1, x_2, \dots, x_n)$ として、

$$dU = \frac{\partial U}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial U}{\partial x_2} dx_2 \cdots + \frac{\partial U}{\partial x_n} dx_n = \sum_{i=1}^n \frac{\partial U}{\partial x_i} dx_i \quad (4-7)$$

であることは閉鎖系の場合と同じであるから。これと(4-5)を比べれば、

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_i} = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_i} = -P, \quad \mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j (j \neq i)} \quad (4-8)$$

である。一階の偏微分係数に関する等式を得る。また、異なる変数対 ($i \neq j$) に対して、

$$\frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\partial U}{\partial x_i}\right) = \frac{\partial^2 U}{\partial x_j \partial x_i} = \frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\partial U}{\partial x_j}\right) \quad (4-9)$$

であるから、閉鎖系の場合と同様に、二階の偏微分係数の間の等式として、

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S, n_i} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V, n_i} \quad (4-10)$$

であり、閉鎖系の場合と同様である。しかし、変数はもはや S と V の二つだけではないので、二階の偏微分係数の間の等式は(4-10)以外にも存在する。

$$\frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right) = \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right), \quad \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right), \quad (4-11-1)$$

$$\frac{\partial}{\partial n_j} \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right) = \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial U}{\partial n_j}\right) \quad (i \neq j) \quad (4-11-2)$$

(4-11-1)の第一式,第二式から,

$$\frac{\partial T}{\partial n_i} = \frac{\partial \mu_i}{\partial S}, \quad -\frac{\partial P}{\partial n_i} = \frac{\partial \mu_i}{\partial V} \quad (4-12-1)$$

(4-11-1)から,

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} = \frac{\partial \mu_j}{\partial n_i} \quad (i \neq j) \quad (4-12-2)$$

である.

Legendre 変換による U から F, G, H の導出

開放系の準静的無限小変化に対する熱力学の基本則 (4-5)に, $S \rightarrow T$ とする Legendre 変換を行うと, Helmholtz の自由エネルギーの微分式となる.

$$F = U(S, V, n_i) - TS \equiv F(T, V, n_i) \quad (4-13)$$

両辺の微分は,

$$\begin{aligned} dF(T, V, n_i) &= dU(S, V, n_i) - d(TS) = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i - TdS - SdT \\ &= -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \end{aligned} \quad (4-14)$$

注意として, (4-14)の化学ポテンシャルは, 元々Uにあったのものが Legendre 変換後も残っているものであるから, (4-8)の第三式で定義したものである.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j (j \neq i)} \quad (4-8)$$

しかしながら, (4-14)から $F(T, V, n_i)$ であるから, 改めて, $F = F(x_1, x_2, \dots, x_n)$ として, (4-7)に相当する

$$dF = \frac{\partial F}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial F}{\partial x_2} dx_2 \cdots + \frac{\partial F}{\partial x_n} dx_n = \sum_{i=1}^n \frac{\partial F}{\partial x_i} dx_i$$

の全微分を作り, これと(4-14)と比べて, dT, dV, dn_i の係数が恒等的等しいと置くことが出来る. そうすると, 一階の偏微分係数の等式として,

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, n_i} = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, n_i} = -P, \quad (4-15-1)$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j(j \neq i)} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j(j \neq i)} \quad (4-15-2)$$

となる。(4-15-2)は、独立変数の組み合わせが変わっても μ_i は同じであることを意味している。これは、さらに Legendre 変換を行って、 $G \equiv G(T,P,n_i)$ 、 $H \equiv H(S,P,n_i)$ に至っても同じであるので、結局、

$$\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_j(j \neq i)} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j(j \neq i)} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j(j \neq i)} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j(j \neq i)} \quad (4-16)$$

が成立する。結果として化学ポテンシャルは、どの独立変数の組でも同じであるので、通常は実験変数として扱い易い T, P の組を採用して、実用的な立場から、

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j(j \neq i)} \quad (4-17)$$

と理解し、これを使う。

(4-9)に対応する

$$\frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\partial F}{\partial x_i} \right) = \frac{\partial^2 F}{\partial x_j \partial x_i} = \frac{\partial^2 F}{\partial x_i \partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\partial F}{\partial x_j} \right)$$

による二階の偏微分係数の等式は、U の場合と同じく、

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right) = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right), \quad (4-18-1)$$

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right) = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right), \quad -\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right) = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial V} \right) \quad (4-18-2)$$

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} = \frac{\partial \mu_j}{\partial n_i} \quad (i \neq j) \quad (4-18-3)$$

である。

次は、 $F \equiv F(T,V,n_i) \rightarrow G \equiv G(T,P,n_i)$ への Legendre 変換、そして、さらに、 $G \equiv G(T,P,n_i) \rightarrow H \equiv H(S,P,n_i)$ の Legendre 変換から、G, H が導出できる。

$$dU(S,V,n_i) = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dF(T,V,n_i) = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dG(T,P,n_i) = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dH(S,P,n_i) = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

の完全微分式が得られる。それぞれの完全微分式，一階の偏微分係数の等式，二階の偏微分係数についての等式が得られる。

基本式（完全微分式， $dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$ ）

$U \equiv U(S,V,n_i) \rightarrow$ 一階，二階の偏微分係数の等式

↓

Legendre 変換（旧変数 $S \rightarrow$ 新変数 T ）

↓

完全微分式（ $dF = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$ ）

新熱力学関数 $F \equiv F(T,V) \rightarrow$ 一階，二階の偏微分係数の等式

↓

Legendre 変換（旧変数 $V \rightarrow$ 新変数 P ）

完全微分式（ $dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$ ）

新熱力学関数 $G \equiv G(T,P) \rightarrow$ 一階，二階の偏微分係数の等式

↓

Legendre 変換（旧変数 $T \rightarrow$ 新変数 P ）

↓

完全微分式（ $dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$ ）

新熱力学関数 $H \equiv H(S,P) \rightarrow$ 一階，二階の偏微分係数の等式

以上，準静的無限小変化に対する熱力学基本則の概略をのべた。熱力学の第一，第二法則により，内部エネルギーに対する完全微分式が， $dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$ と与えられる。この完全微分式の性質と Legendre 変換を用いて，異なる変数組で熱力学関数が新たに定義され，新関数に対する完全微分を順次求めて行く。可能な変数対が網羅され，個々の実験データの取得を考えて，その中で最も実用的な表現式が利用される。通常は H と G が使われる。

5) 熱力学関数と正準変換の母関数の対応

熱力学関数は、正準変換の母関数の考え方と対応している。力学が熱現象も含むように拡張された結果が熱力学であるから、そのような対応は当然であろう。ただし、一定物質量（例えば1モル）に対する熱力学関数の次元は[エネルギー]であるのに対し、正準変換の母関数 W は作用量であり、その次元は[エネルギー・時間]である。次節で述べるように、この違いは重要であるが、この違いは次節までは不問にしよう。

正準変換の母関数 W は何を変数にするかにより、4つのタイプが現れた。ここで論じた熱力学関数も、 $U \equiv U(S, V, n_i)$, $F \equiv F(T, V, n_i)$, $G \equiv G(T, P, n_i)$, $H \equiv H(S, P, n_i)$ も四種類であった。 $dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i$ とその Legendre 変換で、 $(\mu_i dn_i)$ の対は入れ変わらず、入れ替わりは $(TdS \text{ or } SdT) \times (PdV \text{ or } VdP)$ の4つの場合になっており、この数だけ熱力学変数が考えられている。

正準変数 $(q_i, p_i) \rightarrow (Q_i, P_i)$ の変換、

$$q_i = q_i(Q_k, P_k, t), \quad p_i = p_i(Q_k, P_k, t)$$

により、 (Q_i, P_i) も正準方程式を満足することを考えている。その結果が、

$$dW_1(q_i, Q_i, t) = \sum_{i=1}^f p_i dq_i - \sum_{i=1}^f P_i dQ_i + (H' - H) dt$$

である。従って、正準変換とは、変分原理が与える微分式

$$\sum_{i=1}^f p_i dq_i - \sum_{i=1}^f P_i dQ_i + (H' - H) dt$$

がある関数の完全微分式となるような変換であると言える。そのある関数が母関数 $W_1(q_i, Q_i, t)$ である。この母関数は、熱力学の内部エネルギー (U) に対応し、変分原理からの上記微分式は、熱力学の第一、第二法則が与える完全微分式

$$dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i$$

に対応する。 $(TdS \text{ or } SdT) \times (PdV \text{ or } VdP)$ の場合に対応して U, F, G, H の熱力学関数が存在するように、 $(p_i dq_i \text{ or } q_i dp_i) \times (P_i dQ_i \text{ or } Q_i dP_i)$ の4つの場合に対応して4つの母関数が考えられる。熱力学の微分式での $\sum \mu_i dn_i$ は Legendre 変換で変

化しない。これは、母関数の微分式の $(H'-H)dt$ も同じである。

このように、正準変換の母関数 W は、完全微分式と Legendre 変換で与えられる熱力学関数を思い浮かべると、少しは理解し易いように思う。

以上の議論の中で重要なのは、**力学の変分原理や熱力学の第一、第二法則が直接的に完全微分式を与え、Legendre 変換はその完全微分式が与えられた後に力を発揮することである。**力学の原理や熱力学法則は無数の実験結果や観測結果の総括であり、単なる思考の産物ではない。人類は、物体の運動に関する総括結果として変分原理（正準方程式）を承認するに至った。また、人間はその欲望から発して永久機関を幾度となく追い求めたが、そのような永久機関は全て否定せざるを得なかった。その総括結果が、熱力学の第一、第二法則である。物体の運動、物質変化の総括結果が、数学者が考えた抽象的記述方法”完全微分式”，”Legendre 変換”を使用して表現されている。

数学者が考えた抽象的記述方法が、自然の法則を全く適切に記述してしまうことに驚かざるを得ない。微分法なしに Newton 力学はない。虚数 i なしに量子力学もない。人間の純粹思愉による数学者の言明が、結果として、実在世界の支配原理にぴったりと対応しているのは不思議であり、驚きである。数学者が実験や観測を熱心にやって来たとはとても思えないからである。この点で、マルコム、E. ラインズ著（青木 薫訳、2004）「物理と数学の不思議な関係、遠くて近い二つの科学」、ハヤカワ文庫 NF295）は面白い読み物である。

6) [エネルギー・時間] の次元を持つ母関数 W : 量子力学との関連

正準変換の母関数 W の次元は [エネルギー・時間] で作用量であるが、熱力学関数の次元は [エネルギー] であり、両者の次元は明らかに違う。[エネルギー・時間] の次元は、プランク定数 h あるいは h を 2π で割った \hbar の次元と同じであることに注意しよう。

以下、少し先取りした議論をのべる。 $W_2(q_i, P_i, t)$ なる母関数を考えると、
$$p_i = \frac{\partial W}{\partial q_i}, \quad Q_i = \frac{\partial W}{\partial P_i}, \quad H' = H + \frac{\partial W}{\partial t}$$
 の三点セットが得られることは既に述べた。

さらに、この母関数が $H'=0$ である正準変換と考える。 $H'=0$ である正準方程式は、 $\dot{Q}_i = \frac{\partial H'}{\partial P_i} = 0$, $\dot{P}_i = -\frac{\partial H'}{\partial Q_i} = 0$ であるから、 Q_i, P_i は定数である。従って、 $W_2(q_i, P_i, t) = W(q_i, t)$ と書く。また、三点セットの第二式は無視して、第一、第三式、 $p_i = \frac{\partial W}{\partial q_i}$, $\frac{\partial W}{\partial t} = -H(q_i, p_i, t)$ を一つにして、

$$\frac{\partial W}{\partial t} + H\left(q_i, \frac{\partial W}{\partial q_i}, t\right) = 0 \quad (6-1)$$

が得られる。 (6-1) は (q_i, t) を独立変数とする母関数 W についての偏微分方程式で、Hamilton-Jacobi の偏微分方程式と呼ばれる。詳しくは、次章で議論するので、ここでは $H'=0$ とする特別な母関数との感覚的理解で十分としよう。

$W(q_i, t)$ は \hbar と同じ次元を持つ。だから、 (W/\hbar) は無次元量になる。そして、とりあえず何も考えずに、

$$\phi(q_i, t) \propto \exp\left(\frac{i}{\hbar} W(q_i, t)\right) \quad (6-2)$$

とおいてみる。これを時間で偏微分すると、

$$\frac{\partial \phi(q_i, t)}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} \frac{\partial W(q_i, t)}{\partial t} \exp\left(\frac{i}{\hbar} W(q_i, t)\right) = \frac{i}{\hbar} \frac{\partial W(q_i, t)}{\partial t} \phi(q, t)$$

である。 (6-1) を使うと、

$$\frac{\partial \phi(q_i, t)}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} \frac{\partial W(q_i, t)}{\partial t} \phi(q, t) = -\frac{i}{\hbar} H\left(q_i, \frac{\partial W}{\partial q_i}, t\right) \phi(q, t)$$

となる。両辺に $i\hbar$ を掛けて、

$$i\hbar \frac{\partial \phi}{\partial t} = H\left(q_i, \frac{\partial W}{\partial q_i}, t\right) \phi(q, t) \quad (6-3)$$

である。一方、 $\frac{\partial W}{\partial q_i} \exp\left(\frac{i}{\hbar} W(q_i, t)\right) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_i} \left\{ \exp\left(\frac{i}{\hbar} W(q_i, t)\right) \right\}$ であるから、これは

$$p_i = \frac{\partial W}{\partial q_i} \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_i} \quad (6-4)$$

の対応関係を意味している、正準量子化のことである。

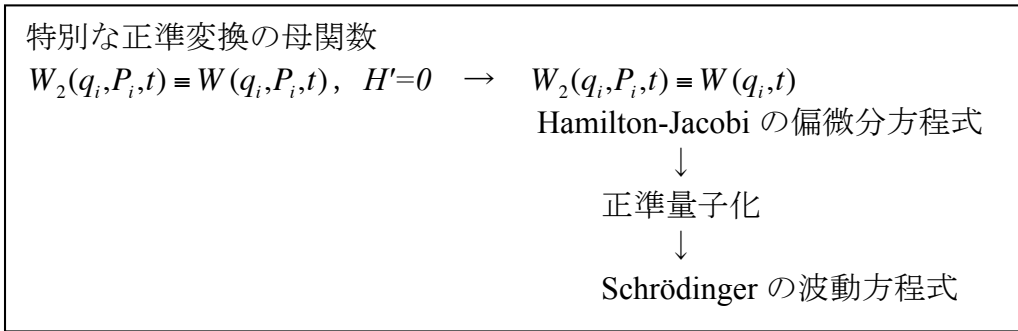
従って、 (6-4) により (6-3) は、

$$i\hbar \frac{\partial \phi(q_i, t)}{\partial t} = H(q_i, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_i}, t) \phi(q, t) \quad (6-5)$$

である。 H に演算子 $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_i}$ が入って来たから、 H も演算子に変わるので、 \hat{H} と書いて、

$$i\hbar \frac{\partial \phi(q_i, t)}{\partial t} = \hat{H} \phi(q_i, t) \quad (6-6)$$

である。これは、Schrödinger の波動方程式で、(6-2)の $\phi(q_i, t) \propto \exp(\frac{i}{\hbar} W(q_i, t))$ は Schrödinger 方程式の波動関数である。



Euler の公式 $\exp(i\theta) = e^{i\theta} = \cos\theta + i\sin\theta$ からすると、(6-2)での W は、

$$\theta = W(q_i, t)/\hbar = 2\pi W(q_i, t)/h \quad (6-7)$$

である。母関数 W をプランク定数 ($\hbar = h/(2\pi)$) で割ったものは、波動の位相(関数)となっている。このように、(6-1)の母関数 W についての Hamilton-Jacobi の偏微分方程式が、正準量子化を経て Schrödinger の波動方程式となる。正準変換の母関数の議論は、量子力学を胚胎した”母体”の議論でもある。

波動関数は、最初にこれを提案した Schrödinger 自身も良く判らなかつた代物で、結局は、Max Born の確率波の解釈でうまく行くことになった。しかしながら、現在でも波動関数は多くの物理学者を悩ましている。Einstein が「神はサイコロを振らない」と言ったという話や、Schrödinger が述べた「生きているのか死んでいるのか判らなくなる箱の中の猫」の話 (Schrödinger の猫のパラドックス)、などにつながる問題である。並木美喜雄 著「量子力学入門」、岩波新書、1992 にやや詳しい解説がある。だから、我々が、「母関数 W には”もやもやし

たもの”がつきまどっている」と感じるのは当然で、むしろ健全な感覚であるように思う。