

統計力學の諸問題

原島, 鮮
九州大學理學部

<https://hdl.handle.net/2324/12906>

出版情報 : 統計数理研究. 2 (1), pp.23-30, 1948-05-10. Research Association of Statistical Sciences

バージョン :

権利関係 :

15. M. H. Hansen and W. N. Hurwitz. The problem of non-response in sample surveys. J. A.S.A., 41 (1946), 517.
16. Ph. M. Hauser. The use of sampling in the census. J. A.S.A., 36 (1941), 369.
17. Ph. M. Hauser and M. H. Hansen. On sampling in market surveys. J. of Marketing, 9 (1944), 26.
18. W. G. Madow and L. H. Madow. On the theory of systematic sampling. I. Ann. Math. Statist., 15 (1944), 1.
19. J. Neyman. Contribution to the theory of sampling human population. J. A.S.A., 33 (1938), 101.
20. J. Neyman. On the two different aspects of the representative method; A method of stratified sampling and the method of purposive selection. J. R. S. S., New series, 97 (1934), 558.
21. J. F. Reed and J. A. Rigney. Soil sampling from fields of uniform and nonuniform appearance and soil types. J. Amer. Soc. of Agronomy, 39 (1947), 26.
22. J. A. Rigney. Some statistical problems confronting horticultural investigators. Proc. Amer. Soc. for Horticult. Sci., 48 (1946), 351.
23. F. F. Stephan, W. E. Deming and M. H. Hansen. The sampling procedure of the 1940 population census. J. A. S. A., 35 (1940), 615.
24. B. J. Tepping, W. N. Hurwitz and W. E. Deming. On the efficiency of deep stratification in block sampling. J. A. S. A., 38 (1943), 93.
25. A. Wald. Sequential method of sampling for deciding between two courses of action. J. A. S. A., 40 (1945), No. 5.
26. A. Wald. Sequential tests of statistical hypotheses. Ann. Math. Statist., 16 (1945), No. 2.

統計力学の諸問題

原 島 鮮

九州大学理学部

物質の性質をその原子的構成から理解しようとする試みで最初に取りあげられたのは、最も簡単な物質であるところの気体についてであつて、19世紀の中頃から、Clausius, Maxwell, Boltzmann 等によつて發展させられたものである。この理論では、古典力学に従つて運動し、互に衝突する非常に多くの分子についてこれを統計的に扱つて、気体の分子の速度の分布状態（速度成分の任意の微小區域に全體の分子のどれだけが入つているかの分布）がどのようなとき分子同志の衝突にもかゝらず分布が變化しないかという問題を論じ、又気体の状態方程式（壓力、溫度、體積の關係）を導き、更に気体の粘性、熱傳導、擴散等の所謂輸送現象を定量的に導こうとするものである。

気体運動論は發展して、気体のみでなく固體、液體の性質が原子乃至分子的構成をもとにして論

じられるようになった。そして2つの部門に分れて行つた。第一は、平衡状態にある物質の性質の理論で、第二は輸送現象、化學反應速度などを含む平衡にない場合の變化の速度に關する理論である。前の部門は屢々統計力學と呼ばれる部門で、本篇においてもその比較的最近の發展を述べようとするものである。

さて、統計力學は初期の一つの氣體を構成する分子に對する統計から、著目する體系のとり得る總ての状態をとる非常に多くの寫しの體系の集りを考え、これが力學の法則に従つて運動しているとして、この體系の集りについて統計をとる方法に進み、又その間、量子理論の發見と發達に伴つてこれを取り入れ、今日量子力學に基礎をおくところの統計力學が構成されているのである。

統計力學はその發達の初期から、その基礎に關して種々の問題を提供してきた。例えば Boltzmann の H -定理に對する Loschmidt の力學的不可逆性を根據としての反對、又同じ定理に對する Zermelo による、力學的再歸性を根據とする反對、或は所謂エルゴードの定理についての問題などである。前の問題については P. and T. Ehrenfest, 後の問題については Neumann, Koopman, Birkhoff などの數學者により解決されたり、内容を更に精密にして論じられたりしてきたのである。

本篇の目的とするところは全體最近の 10 年間位の間には物理學界でこの統計力學がどのような實際の現象に適用されてきたか、又その結果はどうであるかということであるが、以下項目を追つて、合金の相轉移の問題とこれに關聯する所謂協力現象の理論、液體の理論、 γ 彈性理論等について大體の傾向を御紹介したいと思う。

i) 協力現象の理論 これには合金の相轉移の問題、強磁性現象、表面吸着現象、或る場合における同體の異常比熱の現象、固體の融解の問題など非常に多くの現象が關係している。

この種の現象は物質内の原子又は分子の配列に關する統計を取り扱うものである。分子の配列にはその方向の配列も含むことがある。今、 A, B 2種類の異なる金屬からなりたつている合金があるとす。問題はこの2種の金屬原子の配列に關する統計を考えるのであるが、統計力學では全體系のもつているエネルギーが問題になる。2種の原子を3次元の格子點上に配置するのに色々の配置法が考えられる。例えば A, B が交互に整然と並ぶようにするとか、もつと亂れて A, A 同志又は B, B 同志隣り合うものが現われているとか色々あるわけである。この場合任意の2つの配列をとつて考える場合 $A-A$ 對、 $B-B$ 對又は $A-B$ 對の數が異ると原子間の相互作用にもとづくところの全體のエネルギーが異なるわけであるが、そのエネルギーを E_1, E_2 とすれば、この2つの配列の現われる確率は $\exp(-E_1/kT) : \exp(-E_2/kT)$ に比例している。こゝに T はこの體系のもつ絶對溫度であつて、 k は一般に體系が或る状態にある確率と、熱力學におけるエントロピーという量との間に存する普遍的な關係に現われてくるところの Boltzmann の常數と呼ばれるもので C. G. S. 單位で 1.38×10^{-16} という値をもつものである。

以上述べたように一つの配列の現われる確率はその配列に對するエネルギーを E とすれば $\exp(-E/kT)$ に比例することを頭において説明を續けることにしよう。エネルギー E が大きい程その状態は現われ難いわけである。さて、今 A, B が3次元的に正確に交互に並ぶ場合がエネルギーが最も低いとしよう。この場合 $E=0$ とすれば、我々の測定にかゝる程度の E の値をもつ他の配列は上の式で k が非常に小さな値をもつためにその現われる確率は $E=0$ の場合に比べて0とおいてよく、事實上この最低エネルギーの場合、即ち A, B が交互に並ぶ場合だけしか現われなないようにも思えるであらう。しかし、もう一つ我々の考えに入れなければならない事情がある。最低のエネルギーの状態は今の場合 A, B を交互に並べる場合であるから一通りしかないわけであるが、それよりエネルギーの高い状態の配列方法は多數あるであらう。最低エネルギーの場合 A 原

子の占める格子点を a と名付け、 B 原子の占める格子点を b とすれば高いエネルギーの配列ではいくつかの a 點上に B 原子が、又いくつかの b 點上には A 原子がくるのであろうが、そのときの $A-A$ 對、 $B-B$ 對、 $A-B$ 對の数によつてエネルギーが定まるわけである。これらの数を定め、エネルギーを定めておいても、配列方法は多数存在する。それ故に a 上に B が、 b 上に A がある数を与え、又エネルギーが例えば E であるような配列ならばどんな配列でもよいということにすればどれかの現われる確率は一つ一つの現われる確率に、場合の数（今の場合 A, B の入れかわつている程度と E を與えるような配列の数）を掛けたものによつて與えられる。即ちその配列の何れかが現れる確率は

$$g \exp(-E/kT) \quad (1)$$

但し、 g は状態の数
で與えられる。

g は原子が入れかわり E が増すと共に (1) の指數函數の因數の減少の度合を打消す程度急激に増すから (1) は $E=0$ の場合が最も大きいとは言えなくなる。 $T=0$ 、即ち、絕對零度では $E=0$ の場合 ($g_{r=0}=1$ として) (1) は 1 となり $E>0$ では 0 になるから、最もエネルギーの低い状態、即ち、 A, B が交互に並ぶ場合、言いかえれば完全に規則正しい場合が現われる。温度が高くなつて行くと (1) の指數函數の因數は次第に平らな函數となりエネルギーの差が確率にきく度合が弱くなると共に第一の因數 g が増してくるので (1) の極大になるような E の値は 0 より大きな値となる。即ち a 格子點の上に B 原子が、 b 格子點の上に A 原子がくるような幾分亂れた配列が現われるのである。温度が高くなればなる程この効果が著しく、エネルギーが高くなると共に配列法の多い配列、即ちより亂れた配列に移つてゆく。配列が亂れて行つて、 a 格子點の上に B 原子が、 b 格子點の上に A 原子が多數來るようになると、更に新に a, b 格子點の上にあつた A, B 原子が夫々正しくない位置、即ち、 b, a 格子點の上に来るに要するエネルギーは小さくなるのである。言いかえると、配列が亂れると正しい位置にあつた原子が更に亂れ易くなるのである。或る温度まではそれに相當する亂れ方で釣合うのであるが、上に述べた理由で秩序度の崩壊が速かに起つて温度が無限に高くならないでも或る有限の温度で全くの無秩序状態となり、 a, b 兩種の格子點を A 原子も B 原子も全く任意に占めるようになる。それ以上温度を上げては勿論無秩序状態を伴うだけである。この様に有限の温度で無秩序状態に達して其の温度附近に達すると秩序度が急激にくすれるためそれに要する熱量として比熱が異常に大きくなつてくる。それ故、上に述べた秩序から無秩序への移り變りの際に實驗的に比熱の異常が見出されている。又 A, B 兩種の原子が交互に並ぶのと、無秩序に並ぶのとでは X -線を散亂する模様が異なるのでその方からもこの秩序無秩序の轉移の直接の証明がなされているのである。

(1) 式のエネルギー E は $A-A$ 對、 $B-B$ 對、 $A-B$ 對の数によつて定まるものであり、 g は a, b 上の A, B 原子の数とこれらの對の数を與えたとき、格子點が兩種の原子によつて占められる方法の数であるが、この g を見出すのに數學的の困難があるため、色々の近似方法が用いられている。この種の研究は 1934 年の Bragg 及び Williams に始まつて、Bethe, Peierls, Kirkwood, Fowler, Guggenheim, Fokker 等によつてなされ、更に 2 次元の場合について最近 Onsager (1944) の研究がある。嚴密な取扱によつて近似をよくして行くことも勿論大切なことであるが、この種の理論を適用する對象となることの物理的現象を色々理想化して考えるので計算の近似をよくすることと共にどの位現象を理想化して了つているかを反省しながら理論を立てるのが望ましいと考えられる。物理的に言つて色々省略や理想化をして了つたような場合には、最も簡単な、近似の程度の低い Bragg 及び Williams の方法で大體の結果が得られる場合が多いので

ある。とにかく、以上述べたような秩序—無秩序轉移の理論は一方においてその適用される現象を擴張する努力がなされていると共に、他方において數學的基礎を嚴密に確立しておこうという研究が今日なされているということに注意しておいて話を進めることにしよう。

次に上の合金の秩序—無秩序轉移に似た現象に固體表面における氣體吸着の問題がある。例えば、Cockcroft (1928) の實驗によれば、銅の表面にカドミウムの蒸氣を當てる時、蒸氣流を一定にしておいて銅の溫度を下げて行くと或る溫度 (T_a とする) までは僅かしか附着しないが T_a 又はそれ以下になると急に著しく附着してしまうのである。この現象は、固體面上に氣體原子の附着し得る席を氣體原子が占めることに對する統計の問題である。固體面上に平面の格子を考え、その格子點に氣體原子が附着することができるものとする。固體表面上には單原子層が並ぶものとし、格子點が全部占められた場合に對する原子數を 1 としてこれに對する割合 θ によつて任意の吸着量を表わすことにする。原子は固體表面と力を及ぼし合う他に、相隣る格子點を占める 2 つの原子も相互に力を及ぼし合うとすれば、吸着された原子の體系のエネルギーは θ と相隣る格子點を占めている原子對の數 X とによつて定まる。 θ, X を與えても配置は一つには定まらないで、等しい θ, X に對する格子點上の原子配列法は幾通りもあるので統計的計算にはこの配列法で數を數えなければならないことは合金の場合と同様である。今の場合は更に原子が氣體から固體面について、後者から離れて氣體に戻つたりすることに對する統計もとらなければならないが、やはり固體面でのエネルギーと状態の數、氣體中でのエネルギーと状態の數を考え合せて釣合にある條件を求めて、平衡状態で、任意の溫度、氣體の壓力に對して θ の値がどれだけであるかが定まる。溫度が高いとき (又は壓力が低いとき) には非常に僅かしか吸着されていない (θ が小さい) が、溫度が低くなると (又は壓力が高くなると) θ が増して吸着量が増して来る。吸着量が増してくると吸着した原子相互の間の引力により、更に新に吸着されてくる原子を引張りその原子が吸着され易いように作用する。このように吸着の割合が増すことが、更に新に吸着しようとする原子を促がすことになり、或る溫度に達すると急に θ が殆ど 1 に近い程度まで吸着してしまうことになる。これらの現象に對する理論は 1936 年頃から主として英國の Fowler 教授等の手によつて發展され、色々の人の手により種々の物理的假定、例えば原子間の力が隣接のもの同志のみならず遠くのものにも及ぶ場合であるとか、統計法を精密にする場合であるとか、の問題について理論的にしらべられているのである。

次に固體内の分子廻轉による相轉移の問題に移ろう。固體内の分子は結晶格子點にある上に低溫ではエネルギーの低い位置をとるため、各分子がそれぞれ定まつた方向を向いているものである。溫度が高くなるにつれて、これらの分子は次第に激しく廻轉的振動を行うが、遂に一方向きに廻轉しただけ分子がでてくるであろう。これらの分子のエネルギーは大きいわけである。このような分子の數を與えるとき全體の分子の内どれが廻つているか色々の状態が存在するわけであり、この場合にもエネルギーと状態の數とが問題になる。更に既に廻つているものがあると、まだ廻轉的振動を行っている分子をも一方向きに廻轉運動に移り易くする効果をもつことになり、こゝに合金の場合と同様に、或る有限の溫度近くで急激に多くの分子が廻り出すようになり、その溫度以上では全部の分子がぐるぐる廻るといふ現象が現われるということになるのである。

このとき、分子が一方向きに廻轉する運動に移るとしないで、分子にはそのとり得る方向がいくつあつて、低溫で分子がこれらの方向の内一つを整然としてとり、高溫になると次第に亂れて、いくつかのとり得る方向を無秩序的にとるようになり、この場合にも亂れた状態の方がエネルギーは高いが状態數は多くなり、且亂れが更に亂れを誘うので或る有限の溫度で全體の分子の向きが許されるいくつかの方向内で全く無秩序になつてしまうのである。この種の取り扱い方法による理論

は阪大の永宮教授(1942以降)により NH_4Cl 其他色々の固体の廻轉相轉移の問題につき發展せしめられた。

ii) 液体の理論 氣體に対する理論が19世紀の後半においてすでに發達し、又今世紀に入つてから固体の構造及びその性質の理論が、實驗的には X 線による結晶原子の配列決定、理論的には量子理論の適用によつて、まだ色々とわからないところがあるといひながら、基礎的問題については既に立入つた理論がたてられているのに反し、液体に対する研究は、勿論以前から僅かながら取扱われていたのではあるが、相當盛に研究されて統計力学の一つの研究部門を形成するに到つたのは最近の約10年餘り以來のことである。氣體、固体に対する統計力学に對して、液体のそれが何故このように後れたかの理由は次の如くであると思われる。即ち、氣體の場合には分子が空間的に全く無秩序に分布して運動していることが統計をとるのに都合ならしめていたのであり、固体では分子或は原子が規則正しい格子點の上につてその附近で運動しているという事情がこれ又統計をとるのに都合のよいことであつたのである。又氣體や固体で理論的に解釋せられるべき現象、例えば氣體におけるボイル、シャルルの法則、氣體の比熱、固体の比熱、電氣傳導と溫度との關係等、氣體、固体について一般に行われ、その物質を作つている元素が何であるかにはよらないものが多く、従つて假りに理論で取り扱ひ易いように問題を簡單化するために、色々と模型的な構造を假定しても、實在の物質のもつ性質と等しい性質を導き出すことができるので、このため比較的簡單な理論で實驗とよく合う結果を得られたのである。これが氣體や固体の理論の發展を助けたことは大きいものであつたと考えられる。

ところが液体においては分子や原子の配列は固体におけるよりも不規則であり、しかし氣體におけるよりは秩序が遙に正しく、兩者の中間にあると考えられたため統計的な考え方を適用するのに困難を感じしめたのである。又 X-線による構造の決定も固体における程決定的な結果を與えず、研究對象になつた物質の種類も固体におけるよりは數が少く、研究された時期も遙におくれている。更に液体の理論には分子の間に働く力がどういふものであるかということが屢々必要になるのであるが、これに對する我々の知識も後れていて、たとひ或る構想を懷いても、これを實際に發展せしめて理論を作り上げるのに必要な材料に乏しくそのまま終らなければならなかつたということもあり得るのである。

この様な理由で液体論は發達が固体論、氣體論に比べて後れて了つたのであるが、1930年より少し以前から X-線による液体構造(液体内の分子の配列の有様)決定の實驗並びにこれに對する解釋がはじめられ、1930年頃からは分子間に働く力の本質が量子力学によつて明にせられ、又液体の場合にも用いることの出来る統計的方法が、例えば固体論における合金の秩序—無秩序理論のように、液体論以外の部門で發達し、統計力学におけるこの部門が發展し得る素地が醸成されたわけである。このような事情で1936-7年頃から液体に對する統計力学に關する論文が發表されるようになり、今日では特別な一つの研究領域を作つていると言つてよいまでになつていのである。

比較的近年までは、液体の構造を論ずるのに、氣體とは本質的に異ならないものと考えたり、氣體よりも密度が大きくなつていただけのものであると考えられてきた。そして壓力 p 、體積 V 、絶對溫度 T の間に、理想的な氣體の場合に成りたつ $pV=RT$ (R : 氣體常數と呼ばれる常數)を V が非常に大きいという特別の場合として含むところの $(p+r/V^2)(V-b)=RT$ (a, b は常數) という式(この式を Van der Waals の式という)が氣體液体を通じて成り立つと考えられてきた。しかしこの Van der Waals の式が成立するのは氣體でもあまり密度が大きくならない範圍に限られ液体の状態をこの式であらわすのは全く不可能である。

最近の液体の理論は、液体が氣體よりも固体に近い點が多いことを強調することからはじまつ

ている。これは、固體が融けて液體になるときの密度の變化が小さいことからみて分子間乃至原子間の距離はあまり變つていないことが察しられるし、又液體になつても固體に特有な比熱の値を保つているものが多いことから原子間に働く力の有様もあまり變つていないことが期待されるのである。更に X 線によつて分子や原子の配列状態を直度しらべた結果、固體に比べて相當くずれてはいるが或る程度の規則性を保つているということが明になつた。それで近年の液體論のはじめ頃の論文では原子が固體の場合と同じように釣合の位置のまわりに振動して、その振動の中心の位置が時間と共に次第にずれてゆくという像が屢々用いられていたのである。

固體の場合と、液體の場合とについて分子又は原子の配列状態を比較してみよう。現在理論的に扱われているのは取原子液體の場合だけであるから分子という言葉は用いないで原子の分布状態という言葉だけを用いるとしよう。固體の場合では3次元の格子點に原子が正確に配置されているのであるから遠く離れた2つの原子の位置の間に完全な相調があるのであるが、液體の場合においては、隣り同志又は一つおいて隣り同志ぐらゐの間には位置の間に相調があるのであるが、原子の距離が離れるに従つてこの相調關係が速に消えて了つて、遠くの原子の位置の間には全く相調關係がなくなつてしまうのである。たとえを言うならば、固體の場合は前後左右に正確に一定の間隔をおいて並んでいる學童の群と考えられよう。1人の學童の移動も遠くの方にいる學童の位置に影響を及ぼすのである。液體の場合には、これらの學童の整列状態が悪い場合にたとえられよう。學童の内から數人の群の範圍をとつて考えれば、どの群をとつても、その小さな範圍では大體一定の間隔を保つて並んでいるのであるが少し廣範圍にとつてみれば秩序は亂れていて、遠い2人の學童の位置の間には相調關係が全くないであらう。液體の場合には、狭い範圍の秩序はあるが、廣い範圍の秩序が全く缺けているという言葉でその分子配列の状態が言いあらわされている。

以上述べた液體內原子の位置の相調關係を理論的に導き出そうというのが現在の液體理論の一つの大きな問題である。位置が亂れれば原子の配列法は多くなるのであるが、エネルギーも増すと考えられる。固體に比べて状態の數は多くなるがエネルギーは増すのであるから、合金の場合と同様に $g \exp(-E/kT)$ の型の式が問題になつてくる。實際によく用いられるのは、上の原子の位置の相調關係を言いあらわす言葉として原子分布函数というものである。原子は熱運動を行つてゐるのであるが、いま一つの原子に着目してそれからみた他つ原子の分布状態を考えよう。あまり近くには原子間の斥力によつてこられないわけである。この斥力があるということは原子が或る大きさを持つてゐるという言葉でおきかえてもよい。即ち、2つの原子の中心の距離は直径に等しい距離以内に入ることにはできないわけである。直径に等しい距離附近には全體がかなり密にまつてゐることから考えて隣りになる原子が比較的多くくるであらう。それからしばらく他の原子が少し距離があつて更に第2番目の隣接原子が比較的に多い距離があるであらう。このように比較的近いところでは着目している原子と隣接原子との位置の間に相調關係があるのであるが、遠くなるに従ひこれが消えて了うのである。この一つの着目している原子のまわりの他の原子の分布をあらわす函数は X 線の方からも直接に求められるので最近 10 年間色々の理論的研究の對象となつたものである。エネルギーと状態の數とを考へて真正面に問題を解くことは非常に困難な問題であるので、一方において出来るだけ嚴密な基礎に立つて分布函数を導き出そうという試みがなされている (Kirkwood 1935, 1939, 1942 等)。一方、物理的な近似法として、液體內の原子の状態を模型的に理想化して取り扱い易い形にして比較的簡單な理論で實驗の一部と比較できるような結果を出し、液體內の原子の振動數とか運動の範圍とかを出してこれから熱力學的な量 (エントロピー等) を計算し、實驗と比較する方法が用いられている。例えば Wall (1938, 194) は各の原子がその運動範圍として許された球形の小さな體積内を自由に運動すると考へて、原子と原子との距離が R

と $R+dR$ の間に入る確率を求めているし、Coulson と Rushbrooke (1939) はこの原子が或る力場(作用)の下に運動していると、その力場による位置エネルギーを用い Boltzmann 因数 $\exp(-\text{位置エネルギー}/kT)$ によつて原子のあり得る位置に重率をつけて距離の分布を求めている。

iii) 液體ヘリウムの理論 液體ヘリウムは絶対温度 5 K 以下で存在するものであるが、大體 2.2°K のところで液體でありながら違つた状態に移りかわる。この點を λ 點という。 λ 點以上では普通の液體と大して變つた性質を示さないものであるが、この温度以下では著しく異常な性質をもっている。例えば、粘性は 0、熱傳導率は無限大とみてよく、器の中に入れておくと縁をはつて外に流れ出る。又液體中に温度勾配をつけてやると力學的の力を生じ流動しようとする。このような異常な性質は 1930 年代の後半期以後盛に研究されてきているものであつて、これを理論的に説明しようというのが現在の統計力学の一つの大きな問題である。上のような性質を超流動という。 λ 點以上を He I、以下の特異な液體を He II という。液體ヘリウムを氣體論的に議論する方法をとつたので、F. London (1933, 1939)、Fowler と Jones (1933) の理論がある。ヘリウムのように軽い粒子の場合には、その運動は量子論的に論じられねばならない。又その場合には分子は人が各々名前をつけて區別するように區別できないこと、従つて分子の交換によつて得られる色々の状態は別々の状態と数えることができないこと、更に一つの量子状態にある粒子の數に制限がないこと(電子の場合には一つの量子状態には 1 個しか入り得ない)、即ち所謂 Bose-Einstein 統計に従ふこと(電子の場合は Fermi-Dirac 統計)を考えなければならぬ。このように液體ヘリウムは Bose-Einstein 氣體であるとして London や Fowler 等は、温度を下げて行くときある温度から急に最低のエネルギー状態に落着いて了う粒子が多くなり、その温度(彼等はこれが實驗で得られる λ 點と考えた)以下では全體の粒子の内の相當の部分がこの最低の状態に凝縮してしまふと考えたのである。その後この理論はそのもつて色々の難點を除く努力も拂われてきたのであるが、最近 F. London (1945) は、He II の超流動と、金屬においてみられる超電氣傳導(金屬の電氣抵抗が非常に低い或る温度以下でなくなつてしまふ現象)とは共に量子論的流體力学と呼ばれるものによつて取り扱われるであることを指摘している。Bose-Einstein 氣體から近似を進めて議論する方針は今のところ大體行きづまつている感もするし、この新しい方針による將來の發展が期待される次第である。

iv) ゴム状態の理論 ゴムは普通の固體とちがつて非常によく伸び、しかし力を取り除けば元に戻る性質があるため、實用方面で色々な目的に用いられているものである。このゴムの弾性が何故に現われているかということは物性論の非常に興味のある問題である。その統計力學的理論は 1931 年頃から Guth や Mark 更に Kuhn 等がはじめた。其後次第に發展したが、特に此度の戦争によつて學界の交流が断たれているとき米國でも我國でも獨立に多くの論文が發表されていたのは興味あることと思われる。ゴムは非常に長い鎖形の分子が集つて作つていもので、これらの分子は活潑な熱運動を行つている。分子相互の間に聯絡がなければ伸ばしたとき互にするするとするだけで、力を取り去つた後元に戻るわけではないのであるが、ゴムの場合にはこれらの非常に長い分子のところどころの點が確率によつて互に結びつけられているのである。しかもこの結び目と結び目の間につながつている鎖は相當に長くたるんだ形になつていて活潑な熱運動を行つていられると考えられる(Guth, James 1941, 久保 1943 年以降)。即ちゴム分子は多くの繩が集つて方々で互に結び目をつくり網状をなしており、2 つの結び目の間の繩はたるんでいる形になつているものと考へてよいであろう。我々の問題はこのような體系が熱運動を行う場合の統計を行えばよいこととなる。ゴムが引張られて結び目の間に鎖がのびると、鎖のとり得る位置の場合の數が少くなり(これはエントロピーが小さいことに當る)、もつととり得る位置の數の多い、即ちエントロ

ビーの大きい状態、即ち縮んだ状態に戻ろうとするわけである。そのとき現われる張力はゴムの長さを縮めるとき鎖のとり得る位置の数がどの位急激に増すかを定めることによつて得られる。我國でもゴム弾性の研究は岡小天博士(1934)、坂井卓三教授(1943以降)、久保亮五氏(1943以降)等により特に近年物理學者の間で統計力學的研究が盛に行われている。
