2001 年情報論的学習理論ワークショップ
2001 Workshop on Information-Based Induction Sciences (IBIS2001)
Tokyo, Japan, July 30 - August 1, 2001.

熱力学、統計力学、そして、量子論

Thermodynamics, Statistical Mechanics, and Quantaum Mechanics

田崎 晴明*
Hal Tasaki

Abstract: We present a conceptual (and hopefully close-to-self-contained) review of thermodynamics and statistical physics from a unified and modern point of view. (The title suggests that I am also going to discuss quantum mechanics, but I am afraid I won't have enough time and/or space for that.)

We first describe the essence of thermodynamics placing main emphasis on the role of entropy and entropy principle. Then we discuss how one gets thermodynamics for systems under constant-temperature environment starting from that for systems in an adiabatic environment. It turns out that the Legendre transformation appears naturally from a physical consideration.

We then introduce statistical physics. Our logic is considerably different from those found in textbooks, but we believe that our description is not very far from the original ideas of Boltzmann, the founding father of statistical physics. We introduce the microcanonical and the canonical ensembles, and describe their relations to thermodynamics. We finally discuss equivalence between these two ensembles, and see that this equivalence is perfectly consistent with the Legendre transformation in thermodynamics. The topic is related to the mathematics of large deviation.

1 はじめに

ここでは、熱力学と統計力学について、どちらかというと概念的な解説を試みる。詳しい予備知識を仮定せずに、熱力学と統計力学の本質的な部分を概観し、そこから読みとれるひとつの理論的なストーリーを伝えることを目指した。

前半では熱力学を議論する。まず、従来の「熱」を主役にした熱力学を離れ、断熱操作を軸にした現代的な熱力学の定式化を紹介する。エントロピーとエントロピー原理が理論の主役になる。次に、断熱系の熱力学から出発し、それを温度一定の環境下での熱力学に書き換えることを試みる。この際、ごく自然に Legendre 変換という数学の手法が現れることをみる。

後半では、統計力学を議論する。ここでは Boltzmann の原理 (とわれわれが呼ぶもの) を出発点にした統計力学の導入を解説する。これは、多くの教科書に見られる導入とは相当に異なっているが、少なくとも精神的には、統計力学の父である Boltzmann の抱いていた思想とも共通するのではないかと私は考えている。通常のミクロカノニカル分布とカノニカル分布を導き、それらと熱力学の関係を議論する。さいごに、これら二つの分布がいかなる意味で同値なのかを議論し、その同値性が熱力学の Legendre 変換と完全に整合していることを確認する。これは、large deviation (大偏差原理) の数理にもつながっていくテーマである。

タイトルには、欲張って、三つ目の「量子論」の項目を付け加えた。これは、筆者が、ミクロとマクロを等しく視野に入れ、量子力学の解釈問題から、熱・統計物理学の基礎づけの問題までを統一的に議論できるような物理が今世紀の間に現れることを夢想しているからだ。もし量子論についてお話しできるとすれば、その夢の序章を語ることになるだろうが、解説では (そして、おそらく、講演でも) そこまでの余裕はないので、量子論については、ごく簡単な問題意識だけを述べるに留めた。

*学習院大学理学部、〒 171-8555 豊島区目白 tel. 03-3986-0221, e-mail hal.tasaki@gakushuin.ac.jp,
Department of Physics, Gakushuin University, Tokyo 171-8588, Japan

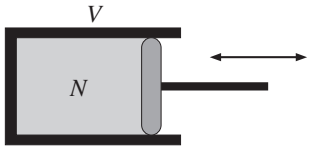
2　熱力学

熱力学とは、マクロな世界 (つまり、われわれが直接触れる世界) で見出されたエネルギー移動と状態の間の移り変わりについての厳格で美しい法則を体系化したものである。これから述べる熱力学の定式化は、最近の Lieb-Yngvason の公理論的アプローチ [1, 2] に影響を受けたもので、旧来の「熱」を中心にした熱力学に比べるとはるかに明快である。

以下の定式化とは異なっているものの、やはり [1] を踏まえて書かれた現代的な熱力学の教科書として [3, 4] がある。

2.1　熱力学系の平衡状態

まず、平衡状態の概念からはじめよう。



基本的な例として、上の図のように、体積 V を制御できる容器のなかに、 N モルの単一の物質が入った系を思い浮かべる。V と N は、この系の示量変数と呼ばれ、理論で中心的な役割を果たす。以下では、簡単のため、これらを合わせたものを $X = (V, N)$ と書く。こうしておけば、理論の一般化の際にも便利である。

このような系を、 V を一定に保ち、外といっさいの交渉をしない状況に置く。「外との交渉がない」というのは、外との物質のやりとりをしないことだけでなく、外といかなる形でのエネルギーのやりとりもしないことを意味する。日常的な系では、外とエネルギーのやりとりをさせないつもりでいても、「熱」の形でエネルギーが移動してしまう。よって、ここでは、熱エネルギーの移動を完全に遮断するような断熱壁で系を囲っておく必要がある。

こうして、エネルギー・物質のやりとりのないまま、十分長い時間がたてば、もはやマクロな立場からは、時間変化が観察されない状況が訪れる。これを平衡状態と呼ぶ。経験によれば、上のような系の平衡状態は、系全体のエネルギー[1] U と示量変数の組 X を決めれば一意に定まる。そこで、平衡状態を、 (U, X) のようにパラメターの組として表現する。

こうして、熱力学を数理的に論じる枠組みができた。

2.2　断熱操作

平衡状態 (U, X) にある系を断熱壁で囲む。これは、「熱」としての外とのエネルギーのやりとりを禁じるということである。エネルギーの出入りがあるとすれば、純粋に力学的な手段によることになる。

このような状況で、外部の操作者が、系に対して好き勝手な操作を行なうことを考える。操作としては、ピストンを動かして体積を変化させること、新たな壁を挿入して系を分離したり既存の壁を抜いたりすること、撹拌など、系の外から力学的に制御できるものなら何でも許されるとする。

操作の後、系を断熱壁で囲んだまま時間が経つと、系は新たな平衡状態 (U', X') に落ち着く。このような過程を

$$(U, X) \to (U', X') \tag{1}$$

と表わし、(一般の) 断熱操作と呼ぶ。(以下では、つねに示量変数の組 X から、何らかの操作によって X' に到達できるものとする。一種類の物質の場合なら、 X と X' で物質量 N が共通ということ。) ちなみに、断熱操作において、系のエネルギー変化 $U' - U$ と操作者が行なった仕事が等しいというのが、脚注 1 で触れた熱力学第一法則の主張である。

仮に断熱操作 $(U, X) \to (U', X')$ が可能なとき、それを逆向きにした断熱操作 $(U', X') \to (U, X)$ は可能だろうか[2]？古典力学の世界では、ある操作をそっくりそのまま逆向きにたどる操作はつねに可能だとされる。しかし、熱力学の世界では、そのような逆の操作が可能なこともあれば、そうでないこともある。たとえば、手と手をこすり合わせれば、「熱」が発生して手が暖かくなる。しかし、その動作を逆にたどることで、「熱」を消滅させ手の温度を下げることはできない。

2.3　エントロピーとエントロピー原理

つまり、熱力学の世界には、できることと、できないことがある。そして、この「できることと、できないことの区別」を定量化するのが、エントロピーである。

経験事実に基づいてエントロピーをじっくりと導出することに興味のある読者は、[3, 4] などをご覧いただきたい。ここでは、「天下り」にエントロピーのもっとも本質的な性質を述べる。実は、それが、熱力学の数理的な構造の本質を語ることにもなる。

エントロピー $S[U, X]$ は、 U, X について上に凸な関数であり、U についての増加関数である。また $S[U, X]$

[1] 系のエネルギー U は、純粋に力学的な手続きにより知ることができる。それが、熱力学第一法則の主たる内容である。(1) 直後の説明を参照。

[2] より一般に、二つの状態 (U, X) と (U', X') を勝手に選んだとき、これらを結ぶ断熱操作 $(U, X) \to (U', X')$ は可能かと問うてもよい。エントロピー原理は、このより一般的な問にも答えてくれる。

は示量性

$$S[\lambda U, \lambda X] = \lambda\, S[U, X] \tag{2}$$

をもち(λ は任意の正の実数) また平衡状態 (U, X) に壁を挿入して二つの平衡状態 (U_1, X_1) と (U_2, X_2) に分けたときには、相加性

$$S[U, X] = S[U_1, X_1] + S[U_2, X_2] \tag{3}$$

が成り立つ。

そして、エントロピーの、おそらくもっとも重要な性質は、以下のエントロピー原理である。

> エントロピー原理 : $(U, X) \to (U', X')$ という断熱操作が可能なための必要十分条件は、$S[U, X] \leq S[U', X']$ となることである。

つまり、どのような断熱操作可能で、どのような断熱操作が不可能かについての情報を、エントロピーというたった一つの状態量に完全に「書き込む」ことができるのだ。このように「できることと、できないことの区別」を状態量をとおして表現しうることこそが、熱力学の一つの本質なのである。これは熱力学第二法則の一つの表現にもなっている。

また、上のような性質をもつエントロピーは、定数倍や定数の足し引きといった自明な不定性を除けば、ただ一つしかないこともわかっている。

2.4 完全な熱力学関数としてのエントロピー

エントロピー $S[U, X]$ には、熱力学系の平衡状態についてのすべての情報をもった完全な熱力学関数という側面もある。具体的には、たとえば、系の温度 $T(U, X)$ と圧力 $p(U, X)$ は、それぞれ、

$$T(U, X) = \left(\frac{\partial S[U, X]}{\partial U} \right)^{-1} \tag{4}$$

$$p(U, X) = T(U, X) \frac{\partial S[U, X]}{\partial V} \tag{5}$$

のようにして求めることができる。

これらの関係から、断熱環境での熱力学的な系の種々の性質を議論することができるのだが、ここではそういった応用には立ち入らないことにする。

2.5 変分原理

エントロピー原理を用いて、実用上重要であり、かつ、これからのこのノートの展開にとっても本質的な変分原理を導く。

今度は、二つの系の平衡状態 (U_1, X_1) と (U_2, X_2) を考える。それぞれの系でのエントロピーを、$S[U_1, X_1]$, $S[U_2, X_2]$ とする。

二つの系の平衡状態 (U_1, X_1), (U_2, X_2) をあわせたもの全体を断熱壁で囲み、そこで任意の操作をおこなう。この際、ふたつの系は、(「熱」を含む) 様々な形でエネルギーをやりとりできるとする。この結果、それぞれの系の状態が、(U_1', X_1'), (U_2', X_2') になったとしよう。

比較的簡単な考察により [4]、この状況にもそのままエントロピー原理を拡張することができる。つまり、上のような操作が可能であるための必要十分条件は、

$$S[U_1, X_1] + S[U_2, X_2] \leq S[U_1', X_1'] + S[U_2', X_2'] \tag{6}$$

が成立することなのである。

さて、ここで、二つの系をあわせて断熱壁で囲み、示量変数 X_1, X_2 は固定したまま、単に平衡状態 (U_1, X_1), (U_2, X_2) を接触させることを考える。これも、ふたつの系についての操作の (特殊な) 一例である。この際には、全系のエネルギーはいっさい変化せず、ふたつの系の間だけでエネルギーのやりとりがある。これは、力学的に関知できないから、「熱」としてのエネルギー移動と分類される。よって、このような接触の操作を「熱的接触」とも呼ぶ。

熱的接触の後に達成される平衡状態を (U_1^*, X_1), (U_2^*, X_2) としよう。外とエネルギーのやりとりがないので、エネルギー保存則から、

$$U_1 + U_2 = U_1^* + U_2^* \tag{7}$$

が成り立つ。エントロピー原理 (6) より、

$$S[U_1^*, X_1] + S[U_2^*, X_2] \geq S[U_1, X_1] + S[U_2, X_2] \tag{8}$$

が、(7) を満たす任意の U_1, U_2 に対して成立する。

同じことをいいかえれば、熱的接触の後に達成されるふたつの系の平衡でのエネルギー U_1^*, U_2^* を決定するための変分原理

$$\begin{aligned} &S[U_1^*, X_1] + S[U_2^*, X_2] \\ &= \sup_U \{ S[U, X_1] + S[U_{\mathrm{tot}} - U, X_2] \} \end{aligned} \tag{9}$$

が得られる。ただし、$U_{\mathrm{tot}} = U_1^* + U_2^*$ は、(つねに保存される) 全系のエネルギーである。

(9) のような物理法則の定式化からは、「物理系が何をやっているか」について、直感的にわかりやすい描像が得られる。この場合には、ふたつの系は、互いにエネルギーをやりとりしながら、全エントロピーをできるだけ大きくすることを「目指して」いると解釈できる。様々なエネルギー配分 U, $U_{\mathrm{tot}} - U$ を試してみて、そのなかで全エントロピーを最大にするのが、「正解」の U_1^*, U_2^* という配分だというわけである。

なお、温度の表式 (4) を思い出せば、変分原理 (9) が、

$$T(U_1^*, X_1) = T(U_2^*, X_2) \tag{10}$$

を意味することがわかる。熱的に接触しているふたつの物体の温度が等しい、というお馴染みの事実である。

2.6 温度一定の環境にある系 — 実用の熱力学へ

これまで、断熱壁で囲まれ外の世界と熱のやりとりをしない熱力学系だけを考察してきた。このような系は、理論的な取り扱いには適しているが、実際の応用を考えれば、現実的ではない。われわれのまわりにある熱力学的な系 (たとえば、目の前のコップの中の水) は、通常は、より大きな温度一定の熱力学的な系 (たとえば、部屋の中の空気) に接している。そういった実用的な状況を扱う熱力学の形式があれば便利であろう[3]。

実用性とは別に、このような形式の熱力学を探ることによって、**Legendre** 変換によって同じ理論の別の表現を構成するという数理的にみても重要な方法が浮かび上がってくる。さらに、これは、統計力学における分布の同値性の問題の物理的な動機付けともなる。そういう意味で、この節の考察は、この解説の主要なテーマに関わるものといってよい。

示量変数 X の熱力学系を考える。そのエントロピーを $S[U, X]$ とする。これが、(実質的には) 一定の温度 T を保つような、より大きな系 (部屋) と熱的に接触しているとする。大きな系のエネルギーを U' とし、そのエントロピーを $S_{\rm room}(U')$ と書く。本当は、大きな系にも制御可能な示量変数 (たとえば、部屋の体積) があるはずだが、ここでは、そんなものを変える気はないので、明示はしない。大きな系の温度は一定としたから、それが成立するような範囲では、(4) より、

$$S_{\rm room}(U') = S_0 + \frac{U'}{T} \tag{11}$$

と書ける。S_0 は、定数だが、どう選んでも後の話には影響しない。

さて、ここで、われわれの注目する系と、大きな系が、熱的に接触して平衡に達した際のエントロピーを求めよう。全系のエネルギーを $U_{\rm tot}$ とすれば、平衡での全エントロピーは、変分原理 (9) より、

$$\begin{aligned} S_{\rm tot}(T; X) &= \sup_U \{S(U, X) + S_{\rm room}(U_{\rm tot} - U)\} \\ &= \sup_U \{S(U, X) + S_0 + \frac{U_{\rm tot} - U}{T}\} \\ &= S_0 + \frac{U_{\rm tot}}{T} - \frac{1}{T} \inf_U \{U - T\, S(U, X)\} \end{aligned} \tag{12}$$

のように表される。この場合の全エントロピーは、エネルギーと X の関数ではなく、外から与えたパラメターである温度 T と X の関数になっていることに注意。(T と X を ; で区切った意味については、[4] を参照。)

(12) で inf が達成されるエネルギー U を、$U^*(T; X)$ と書こう。これは、温度 T の環境下で平衡に達したとき、系がもつエネルギーに他ならない。これによって、平衡状態での種々の量を、T と X の関数として表現することができる。たとえば、今までの表示で $A(U, X)$ と書かれるような何らかの熱力学的な量があったとする。このとき、同じ量を T と X の関数として表したものを、(いささか記号の濫用になるが)

$$A(T; X) = A(U^*(T; X), X) \tag{13}$$

により定義する。

2.7 Helmholtz の自由エネルギー

もう一度、われわれが注目する系と大きな系 (部屋) が平衡に達したときの全エントロピーの表式 (12) を吟味しよう。ここで、$S_0 + U_{\rm tot}/T$ というのは、見るからに大きな系の性質だけを反映したものだし、そもそも、われわれが制御する X に依存しない定数である。よって、物理的に重要なのは、X に依存する残りの部分であろう。そこで、この残りの部分から、エネルギー U と同じ次元と符号をもった量を抜き出して、

$$F[T; X] = \inf_U \{U - T\, S(U, X)\} \tag{14}$$

と書く。$F[T; X]$ は、**Helmholtz** の自由エネルギーと呼ばれる。

Helmholtz の自由エネルギー $F[T; X]$ の定義 (14) をみると、「 大きな系 」についての情報は、単に温度 T のみを通じて入っている。これは、$F[T; X]$ が、温度 T の環境におかれた熱力学的な系のふるまいを記述する関数であることを示唆する。

たとえば、(13) の意味で定義される平衡状態での圧力 $p(T; X)$ を考えよう。(5) と (14) を出発点にして、少し評価すると、

$$p(T; X) = -\frac{\partial F[T; V, N]}{\partial V} \tag{15}$$

を示すことができる。

2.8 Legendre 変換

われわれは、Helmholtz の自由エネルギーの定義式 (14) を純粋に物理的な考察から導いた。おもしろいこ

[3] 実際には、温度と圧力がいずれも一定の状況がもっとも実用的である。たとえば [4] を見よ。

とに、この表式は、まさに、エントロピー $S[U,X]$ を U について Legendre 変換した形になっている。すると、Legendre 変換の一般論[4]から、 (14) の逆変換である

$$S[U,X] = \inf_T \left\{ \frac{U - F[T;X]}{T} \right\} \qquad (16)$$

が成立することがわかる。

つまり、 エントロピー $S[U,X]$ から自由エネルギー $F[T;X]$ が導けるだけでなく、 $F[T;X]$ から $S[U,X]$ を導くこともできるのだ。これは、自由エネルギー $F[T;X]$ がエントロピー $S[U,X]$ とちょうど同じだけの情報を担っていることを示している。

すでに述べたように、エントロピー $S[U,X]$ は、問題にしている熱力学系の平衡状態の情報をすべて担った完全な熱力学関数であった。そこで、上の議論から、**Helmholtz** の自由エネルギー $F[T;X]$ もまた完全な熱力学関数であると結論できる。

2.9 数学的構造のまとめ

以上の筋書きをまとめておこう。以下、 $X = (V,N)$ と明示する。

- 平衡状態は、パラメターの組 (U,V,N) で指定できる。
- 断熱された系の平衡状態の諸性質は、完全な熱力学関数であるエントロピー $S[U,V,N]$ にすべて書き込まれている。
- 温度 T 一定の環境にある平衡状態の諸性質は、完全な熱力学関数である Helmholtz の自由エネルギー $F[T;V,N]$ にすべて書き込まれている。
- 温度 T 一定、圧力 p 一定の環境にある平衡状態の諸性質は、完全な熱力学関数である Gibbs の自由エネルギー $G[T,p;,N]$ にすべて書き込まれている[5]。
- 上の三つの状況それぞれでの完全な熱力学関数は、(自明な自由度を除けば)一意的である。これら、異なった表現での完全な熱力学関数は、互いに Legendre 変換で結ばれている。

2.10 物理のまとめ — 熱力学の心

断熱操作における「できることと、できないこと」の区別の数理的表現を探ることで、熱力学が構築される。それは、幅広い対象に対して普遍的に成立し、定量的に厳密な予言を与える現象論的な理論体系である。

[4]初等的な解説としては [4] の付録 H を参照。

[5]もちろん、これは議論していないが、話がどうつながっていくかを示すために書いておいた。

3 平衡統計力学

平衡統計力学 (あるいは、統計物理学) とは、われわれには直接触れることのできないミクロな原子・分子の存在を認めた上で、マクロな系の平衡状態の具体的な表現を論じる理論体系である。平衡統計力学の基礎的な部分の理解は未だに完全ではない。それ以上に、基礎についての誤解が広く蔓延しており、多くの教科書に混乱した、あるいは、物理的本質を外した記述がみられる。ここでは、マクロ系の平衡状態の普遍性という重要な経験事実を出発点にして、もっとも自然と思われる導入を素描する。

ミクロカノニカル分布とカノニカル分布の同値性の議論が、この節のもう一つの目標である。

3.1 Boltzmann の原理

マクロな系が膨大な数の分子から構成されていることを認めると、平衡状態が (U,V,N) といった少数のパラメターで記述できるという熱力学的な経験事実は、驚くべきものに感じられてしまう[6]。たとえ、エネルギー U、体積 V、物質量 N を固定したとしても、そのマクロな情報とつじつまがあうようなミクロな状態は無数にあるはずだ。「平衡状態が一つに決まる」という経験事実は、これら無数のミクロな状態のうちのたったひとつだけが特権的に選び出されることを意味するのだろうか？しかし、そのような選択を可能にするような原理は、(マクロ系のミクロな力学法則を記述するはずの) Newton 力学や量子力学には、ない。そもそも、無数のミクロ状態のなかから、ひとつだけを選ぶというような自然法則があってよいものだろうか？

この問題について、Boltzmann は、まったく別の考え方をした。マクロに見たとき平衡状態が一つに決まるのは、ミクロ状態の選択が行われたからではない、むしろ、なんら特別な選択が行われなかったからだ、というのが彼の思想の核心にあるアイディアである (と私は考えている)。そして、選択がないにもかかわらず、平衡状態が一意的に定まるのは、以下の理由によるとする。

> **Boltzmann の原理**[7]: マクロな系において、与えられたマクロな変数 (今の場合は U, V, N) に対応する無数のミクロ状態のほとんど

[6]より広く、われわれがマクロな日常で経験する世界の安定性にも驚くべきなのだろう。世界が無数の分子からできていて、膨大な力学的な自由度をもっているにもかかわらず、このように安定に存在する理由を、われわれは未だ完全には知らない。

[7]ここでの「Boltzmann の原理」という呼び名は筆者独自のもので、これが適切かどうかはこれから検討する必要がある。ここでいう内容は、Boltzmann's sea というキーワードにまとめられることが多い。また Boltzmann の原理といって、Boltzmann の公式 (26) を指すことも少なくない。

> すべては、マクロに見れば、ほぼ完全にそっくりである。これら、ほとんどすべてのミクロ状態に共通なマクロな性質こそが、熱力学でいう平衡状態である。

つまり、熱力学でいう平衡「状態」は、ミクロな視点では、単一の状態に対応するのではなく、「ほとんどすべて」のミクロ状態の共有する性質に対応していると考えるのである。

これによって、平衡状態の一意性は、ごく自然に説明できる。目の前にあるマクロな系が、(体積やエネルギーについての)マクロな制約の範囲内で、虚心坦懐にミクロ状態をひとつ選べば、それは、ほぼ確実に「ほとんどすべて」のミクロ状態の集合に属しているだろう。よって、われわれは、熱力学的な平衡状態を観測することになる。

Boltzmann の原理を認めれば、いわゆる「不可逆性の問題」にも答えることができる。たとえば、箱のなかに仕切の壁を入れ、その片側に気体をいれ、もう片側は真空にする。そして、ある瞬間に壁を取り除けば、系は平衡からかけ離れた遠い状態にあることになる。これは、Boltzmann の原理に抵触することではない。「ほとんどすべて」に入らなかった「例外的な」ミクロ状態が、たまたま実現されてしまったということである。さて、そのような状況から、系が(外界から孤立したまま)時間発展すると、どうなるだろうか？系のミクロ状態は、マクロな制約を満たした範囲で変化するが、特別な事情がない限りは、ある程度の時間の後には、(ほぼ確実に)「ほとんどすべて」のミクロ状態のいずれかになると思っていいだろう。これは、マクロな視点から見れば、まさに平衡状態への緩和がおきたことを意味している。

Boltzmann の原理は、熱力学的な経験事実といくつかの系での計算をもとに提唱された仮説に過ぎない。一般の多体系について、この原理を数理的に定式化し、なんらかの形で導出することは、圧倒的な難問ではあるが、科学として実行可能な問題である。

3.2 統計力学の基本的なアイディア

Boltzmann の原理を認めれば、統計力学をいかに構築すべきかが自然に見えてくる。

マクロな平衡状態の性質を知るためのミクロな表現を作るのが統計力学の目標である。Boltzmann の原理によれば、与えられたマクロ変数に対応するミクロ状態の「ほとんどすべて」がこのような表現になりうるのである。よって、われわれは、許されるミクロ状態の膨大な集合の中から、単に「例外的でない」ミクロ状態を拾い出してきてやればよいということになる。

実際、実験家がシリンダーの中に気体を封入するときには、まさに、「『例外的でない』ミクロ状態をひとつだけ[8]拾い出してきて」いるのだ。そういう意味で、これは、日常茶飯のたやすい仕事だといえる。しかし、ひるがえって理論を構築することを思うと、「『例外的でない』ものを一つ拾い出す」というのは至難の技である。そもそも、ミクロ状態を一つ虚心坦懐に選ぶアルゴリズムなど、そう簡単には思いつかない。より本質的なこととして、仮に、ミクロ状態を一つ選び出す何らかの手続きを決めてしまうと、(手続きが作れたという、まさに、その理由で)選ばれた状態が何らかの意味で「例外的」なものになっている可能性がきわめて高い。そういう意味で、「『例外的でない』ものを一つ拾い出す」という戦略は、少なくとも理論には、不向きである。

理論的に「例外的でない」ミクロ状態を拾うためのひとつの有効な方法は、確率を使うことである。マクロな制約を満たすミクロ状態の(膨大な)集合に、適切な確率を導入し、それに従って、ミクロ状態を選ぶ。そうすれば、よほど運が悪くない限りは、「例外的でない」ミクロ状態を選び出すことができるはずだ[9]。これが、統計力学が、確率による記述を用いる理由である。

ここで、留意しておかなくてはならない点が二つある。

確率による記述は、単に「ほとんどすべてのミクロ状態」が共有している性質を抽出し数理的に記述するための理論的な方便にすぎない。よって、マクロな系の熱力学的な測定の結果に確率が関係ないのとちょうど同じように、統計力学の最終的な予言にも、確率的な要素が入り込んではいけないのである[10]。これは、一見、矛盾するようにみえるが、そうではない。系がマクロであることによって、たとえ確率的記述を用いようとも、大数の法則のおかげで、最終的なマクロ物理量のふるまいの予言には、確率は介入してこないのだ。詳しくは、たとえば、[5] を見よ。

また、マクロな平衡状態のミクロな表現は、一意的とはかぎらない。むしろ、「ほとんどすべてのミクロ状態」の共有する性質を調べさえすればよいのだから、無数の異なった(しかし、最終的に同値な)方法があるのが自然である。実際、このノートでもみるように、統計力学では、いくつかの異なった分布(アンサンブルとも呼ぶ)が使われていて、これらは、互いに等価である。しかし、このように名前がついていて実際に使われている

[8] ここで「ひとつだけ」と言い切ってよいかどうかは微妙である。実際、われわれが見るマクロな状態が、単一のミクロ状態に対応しているのか否かは、おそらくは永遠に答のでない難問である。

[9] 統計調査で、ランダムサンプリングで標本を選ぶのに似ている。

[10] 進んだ注：「ゆらぎ」の理論についても、大きな系の中の数多くの部分系が見せる「ゆらぎ」という定式化をすれば、確率 1 の命題だけで記述することができるはずだ。

分布は、無数の表現のうちの、特殊な、ごく一部にすぎないと考えるべきだ。

3.3 マクロ系の量子論

マクロ系の平衡状態の統計力学による表現を議論するために、マクロな系の量子力学の基本を簡単に述べておく。

話を具体的にするために、熱力学のときと同様、体積 V の容器に、 N 個の分子[11]が封じ込められた系を考える。さらに、分子の質量や、分子間の相互作用を決めれば、量子力学を用いて、この系のいくつかの本質的な性質を解析することが(少なくとも、原理的には)できる。特に重要なのは、

- 系の定常状態 (エネルギー (ハミルトニアン) の固有状態ともいう)のすべてに、名前をつけ、$i = 1, 2, 3, \ldots$ のように列挙することができる。
- 各々の定常状態に対応するエネルギー E_i $(i = 1, 2, 3, \ldots)$ を求めることができる。(ここで、番号付けを工夫して、 $E_{i+1} \geq E_i$ としておく。)

という点である[12]。

系がマクロであることの一つの現れとして、エネルギー準位の間隔 $E_{i+1} - E_i$ は、われわれの日常的なエネルギースケールに比べて圧倒的に小さい。そこで、エネルギー準位をそのまま解析するのでなく、状態数

$$\Omega_{V,N}(E) = \max\{i | E_i \leq E\} \tag{17}$$

を通してみるのがよい。$\Omega_{V,N}(E)$ は、(固有) エネルギー E_i が E 以下であるような定常状態の総数である。$\Omega_{V,N}(E)$ は、定義からして、階段状に増加していく微分不可能な関数だが、多くの物理系において、ある程度、細かいところを「ならして」みれば、E のなめらかな関数とみることができる。

よって、(そのような「ならした」状態数を使って)状態密度

$$\rho_{V,N}(E) = \frac{\partial \Omega_{V,N}(E)}{\partial E} \tag{18}$$

を定義すれば、エネルギー準位の間隔に比べれば大きく、マクロなエネルギースケールからみれば小さな ΔU について、

$$\begin{aligned} W_{V,N}(U) &\equiv \Omega_{V,N}(U + \Delta U) - \Omega_{V,N}(U) \\ &\simeq \rho_{V,N}(U)\, \Delta U \end{aligned} \tag{19}$$

が成り立つ。ここで、 $W_{V,N}(U)$ は、 U より大きく $U + \Delta U$ 以下のエネルギーをもつ定常状態の総数である。

たとえば、分子の間に相互作用のない理想気体については、状態数や状態密度をあからさまに計算することができる。体積と粒子数が多いとき、状態密度は、

$$\rho_{V,N}(E) \simeq \left\{ \alpha \left(\frac{V}{N}\right) \left(\frac{E}{N}\right)^{3/2} \right\}^N \tag{20}$$

となる。(α は定数。)

より一般に、通常の多体量子系では、体積と粒子数が多いとき、 ϵ と v について上に凸な二変数関数 $\sigma(\epsilon, v)$ を用いて、状態密度を

$$\rho_{V,N}(E) \approx \exp[N\, \sigma(\frac{E}{N}, \frac{V}{N})] \tag{21}$$

のように書くことができる。

3.4 ミクロカノニカル分布 — 断熱系の表現

では、3.2 節で述べた基本方針を具体的な設定に適用してみよう。

断熱壁で囲まれた単一の熱力学的な系を想定して、外界から孤立したマクロな量子系を考える。体積は V、分子数は N であり、さらに、マクロな測定により、エネルギーが U であるとわかっている。Boltzmann の原理に従って、このようなマクロな制約に従うミクロ状態の集合を考えてみよう。

エネルギーが U であるという制約を文字通りに取ってしまうと、話がまったく進まないことに注意しよう。マクロなエネルギーが正確に U に等しいとすると、その制約に従うミクロな定常状態 i は、 $E_i = U$ を満たす。E_i が離散的である以上、こんな等号が成り立つのは特殊な場合で、ほとんどの U について、問題の集合は空集合になってしまう。

しかし、この困難は何ら本質的なものではない。われわれの基本姿勢は、ランダムサンプリングを利用して、「ほとんどすべての」ミクロ状態が共有する性質を見抜くことだったのだ。このためには、標本の数をある程度多くしておく必要がある。そこで、マクロスケールからみれば十分小さい ΔU というエネルギー幅をとり、「マクロな制約に従うミクロ状態の集合」として、エネルギーが

$$U < E_i \leq U + \Delta U \tag{22}$$

を満たす定常状態の集まりをとる。このような定常状態の総数は、(19) で定義した $W_{V,N}(U)$ である。

こうして、マクロ系の平衡状態のふるまいを記述するための一つの確率モデルが得られた。このモデルは、ミクロカノニカル分布と呼ばれる。まとめれば、

[11] 熱力学では、 N は物質量 (モル数) だった。ここでは、記号をいささか濫用して、同じ文字で分子数を表す。

[12] これは、あくまで、原理的にである。実際には、こういった列挙が (人類の数学能力では) 不可能な場合も多い。そういう場合にも、統計力学をある程度は使うことができる。

ミクロカノニカル分布:エネルギー U の平衡状態においては、(22) を満たす $W_{V,N}(U)$ 個の定常状態すべてが等しい確率 $p = 1/W_{V,N}(U)$ で現れる。

この確率モデルを認めれば、種々の具体的な物理系において、平衡状態での物理量のふるまいを議論することができる。

ここで、エネルギー幅 ΔU に何らかの「物理的な」意味はないのか、という疑問を検討する。たとえば、エネルギーの測定値の不確定や、測定誤差、あるいは、情報の不完全さ、など、何らかの意味づけが可能にみえる[13]。こういった意味を気楽に想定することは悪いことではない。しかし、その意味を文字通りにとって深く考えすぎるのは健全ではない。マクロなエネルギー測定に限界があるのは事実だが、われわれは、その事実を積極的に利用して統計力学を作ろうと言っているのではない。統計力学の基盤は、あくまで自然のありように求めるべきであって、人間の無知や不正確さにその根拠を求めるのは誤った思想である。統計力学の根幹にあるのは、マクロな平衡状態の普遍性という経験事実であり、その解釈である Boltzmann の原理なのだ。そして、3.2 節で述べた基本方針に従って、平衡状態の性質を抽出するための具体的な処方としてエネルギー幅 ΔU が導入されたのである。(よって、理論の予言のなかに ΔU が露骨に顔を出すことがあり得ないことを注意しておこう。)

3.5 Boltzmann の公式 — ミクロカノニカル分布とエントロピー

さて、理想気体については、(19) と (20) により、$W_{V,N}(U)$ の具体的な関数形がわかっている。それを用いて、計算すると、

$$\frac{\partial \log W_{V,N}(U)}{\partial U} = \frac{3}{2}\frac{kN}{U}, \quad \frac{\partial \log W_{V,N}(U)}{\partial V} = \frac{kN}{V} \tag{23}$$

が得られる。ところで、熱力学的な経験によれば、理想気体のエネルギー U と圧力 p は、

$$U = \frac{3}{2}NkT, \quad p = \frac{NkT}{V} \tag{24}$$

を満たす。($k \simeq 1.38 \times 10^{-23}$ J/K は Boltzmann 定数。) これらを (23) に代入すれば、直ちに

$$\frac{\partial \log W_{V,N}(U)}{\partial U} = \frac{1}{kT}, \quad \frac{\partial \log W_{V,N}(U)}{\partial V} = \frac{p}{kT} \tag{25}$$

が得られる。

[13] というより、多くの教科書が、かなり無理な意味づけを試みている。意味づけをしなければ論理が通らない、という誤解があるからだろう。

ここでは、紙幅の都合上、理想気体でデモンストレーションをしただけだが、(25) の関係は、より一般の系において成立することが確かめられる[14]。そこで、(25) と熱力学におけるエントロピーの性質 (4), (5) を見比べると、 $k \log W_{V,N}(U)$ という量が、まさにエントロピーとそっくり同じ性質をもっていることがわかる。こうして、エントロピーのミクロな表現 (のひとつ) である **Boltzmann** の公式

$$S[U, V, N] = k \log W_{V,N}(U) \tag{26}$$

が得られる。この表式は、純粋にマクロな考察から得られた左辺のエントロピーと、ミクロな量子論の状態の個数に関わる右辺の量が正確に結びつけられているという意味で、ふたつの全く異なったスケールの物理を結ぶ重要な役割を果たしている。

3.6 カノニカル分布 — 温度一定の環境下の系の表現

既に述べたように、マクロな平衡状態の統計力学的な表現は、数多くある。特に、実用の意味で重要なのが、温度一定の環境にある系を扱うカノニカル分布である。

熱力学でいえば 2.6 節に相当する状況を想定しよう。そして、注目する量子系がより大きな量子系と弱く結合しているという状況に、3.2 節の方針を適用する。導出は省略する (たとえば、[5] を参照) が、ここから、以下のようなカノニカル分布が得られる。

カノニカル分布 : 温度 T が一定の環境での平衡状態においては、各々の定常状態 i が確率

$$p_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z_{V,N}(\beta)} \tag{27}$$

で現れる。ここで $\beta = (kT)^{-1}$ は逆温度と呼ばれ、規格化の因子

$$Z_{V,N}(\beta) = \sum_i e^{-\beta E_i} \tag{28}$$

は分配関数と呼ばれる。

これが、統計力学の応用でもっとも多く用いられる確率モデルである。

ミクロカノニカル分布における Boltzmann の公式 (26) に対応して、カノニカル分布においても、分配関数 $Z_{V,N}(\beta)$ と熱力学関数が

$$F[T; V, N] = -\frac{1}{\beta}\log Z_{V,N}(\beta) \tag{29}$$

[14] 基本的な話の筋は以下のとおり。温度の表現については、ふたつの系を組合せた系について (9) に相当する変分原理を示す。圧力については、量子力学における「断熱定理」から直接表現を求める。

のように関係づけられる。ここで、ちょうど同じ設定の熱力学での主役である Helmoholtz の自由エネルギーが現れたことは注目に値する。これは、無論、偶然ではない。

3.7 分布の同値性

こうして、急ぎ足に、熱力学と統計力学の大枠を外観してきたわけだが、今までの筋書きをていねいにたどると、一つの理論的な疑問が生じるだろう。仮に、ある具体的な量子系の Helmoholtz の自由エネルギー $F[T;V,N]$ を知りたいとして、その統計力学的計算を試みるとする。このとき、以上の解説を読んだだけでも、以下の二通りの計算法が考えられる。

1. カノニカル分布を用い、(29) によって直接 $F[T;V,N]$ を求める。
2. ミクロカノニカル分布を用い、(26) によってエントロピー $S[U,V,N]$ を求める。次に、これを Legendre 変換 (14) によって $F[T;V,N]$ の情報に焼き直す。

一見したところ、これら二つの方法が同じ $F[T;V,N]$ を与える単純な理由はなさそうである。(実際、小さな系では、二つの方法で求めた $F[T;V,N]$ は異なっている。)しかし、もし二つの方法が、異なった熱力学関数を導いてしまうのなら、われわれが素描してきた熱力学 + 統計力学の体系は、内部に矛盾を含んだ無用のものということになってしまう。それでは、困る。

実際には、系の大きさが大きい極限で、上の二つの方法で求めた $F[T;V,N]$ は完全に一致することが知られている。これは、統計力学では、「分布の同値性」(「アンサンブルの同値性」ということも多い) と呼ばれる重要な結果である[15]。分布の同値性の解析から自然と Legendre 変換が導かれることは、数学でいう large deviaion の考え [6, 7] へとつながるテーマである[16]。

状態密度について (21) の仮定が成り立つような一般の量子系を考える。Boltzmann の公式 (26) と (19) から、 N が大きいときに、エントロピーを

$$S[U,V,N] = k\log\{\rho\,\Delta U\} \simeq k\,\sigma(\frac{U}{V},\frac{V}{N}) + S_0 \qquad (30)$$

と表すことができる。ここで、$S_0 = k\log\Delta U$ は、ほとんどどうでもいい定数である。示量性の式 (2) で $\lambda = 1/N$ とすると、$S[U,V,N]/N = S[U/N, V/N, 1]$ が得られる。ここで、 $N\to\infty$ で $S_0/N\to 0$ となるように ΔU を選んでおく。すると、(30) より

$$S[u,v,1] = k\,\sigma(u,v) \qquad (31)$$

が得られる。ただし、 u, v は、それぞれ、U/N と V/N の極限値。

ここから、二つ目の方法に従って Helmholtz の自由エネルギー $F[T;V,N]$ を求めてみる。Helmoholtz の自由エネルギーについては、示量性の関係は、$F[T;V,N]/N = F[T;V/N,1]$ となるので、(14) と (31) を用いて、

$$\begin{aligned} F[T;v,1] &= \inf_u\{u - T\,S[u,v,1]\} \\ &= \inf_u\{u - \frac{\sigma(u,v)}{\beta}\} \end{aligned} \qquad (32)$$

となる。

では、カノニカル分布と分配関数 (28) を用いる一つ目の方法で、どのような Helmholtz の自由エネルギー $F[T;V,N]$ が得られるのかをみよう。分配関数 (28) を状態密度を用いて書き直せば、

$$\begin{aligned} Z_{V,N}(\beta) &\simeq \int dE\,\rho(E)\,e^{-\beta E} \\ &\simeq \int dE\,\exp[N\,\sigma(\frac{E}{N},\frac{V}{N}) - \beta E] \\ &= N\int du\,e^{N\{\sigma(u,v)-\beta u\}} \end{aligned} \qquad (33)$$

となる。ここで $u = E/N$ という変数変換をした。

N が大きくなるとき積分 (33) を漸近評価したい。明らかに、積分に主要な寄与をもつのは、 $\sigma(u,v)-\beta u$ が大きくなるような u である。よって、

$$Z_{V,N}(\beta) \approx \exp[N\sup_u\{\sigma(u,v) - \beta u\}] \qquad (34)$$

という評価を得る。ここで (29) を用いれば、 $N\gg 1$ について、

$$\begin{aligned} F[T;v,1] &= -\frac{1}{\beta N}\log Z_{V,N}(\beta) \\ &\simeq -\frac{1}{\beta}\sup_u\{\sigma(u,v) - \beta u\} \\ &= \inf_u\{u - \frac{\sigma(u,v)}{\beta}\} \end{aligned} \qquad (35)$$

となる。つまり、一つ目の方法で求めた Helmholtz の自由エネルギーは、二つ目の方法で求めた (32) と、 $N\to\infty$ の極限で、めでたく一致することがわかった。

こうして、熱力学と統計力学は、すっきりと整合した体系をなしていることが見えた。より一般に、以上の考察をまとめると、次のようになる。

- 熱力学には、系のおかれた環境に応じて、自然な変数の選択がある。それぞれの変数の選択につい

[15] 以下の議論を、かなり一般の物理系について厳密化することができる。たとえば [8] を見よ。

[16] ただし、分布の同値性そのものは、large deviation でいう Varadhan の補題に対応し、large deviation そのものではない。統計力学における large deviation の意義を見るには、少なくとも、分布についての large deviation を考察する必要がある [7]。

て、ひとつ、平衡状態についてのすべての情報を担う完全な熱力学関数がある。これら異なった表示は、互いに Legendre 変換で結ばれる。

- 統計力学には、系のおかれた環境に応じて、自然な分布がある。それぞれの分布の母関数は、対応する熱力学の完全な熱力学関数と簡単な関係で結ばれている[17]。異なった分布は互いに同値であり、それは、熱力学における Legendre 変換と完全に整合している。

4 量子論

これまで、駆け足で、熱力学と統計力学の姿をひとつの理論的な視点から概観した。マクロな世界での経験を抽象した美しい理論体系と、ミクロを出発点にした体系が、見事に整合している様のいったんが伝えられたなら、筆者としては望外の喜びである。

しかし、これですべてが満足に収まったというわけではない。少なくとも、以下の二つの大きな不満が残っている。

- 平衡統計力学の基礎づけが完全ではない。Boltzmann の原理という、楽観的な仮設に依存したままである。

- 平衡統計力学は熱力学を再現するといわれるが、実は、それは完全ではない。この解説でみたように、平衡状態を記述する熱力学関数については、統計力学的にミクロな表現を与えることができる。しかし、エントロピー原理にみるように、熱力学の守備範囲には、平衡と平衡を結ぶ任意の (いかに荒々しく平衡から遠くてもよい) 過程が含まれている。こういった非平衡の過程における時間発展は、もちろん、平衡統計力学で扱えるものではない。

これら二つの不満を解消するには、熱力学と統計力学の枠組みを越えなくてはならないだろう。その際、われわれが頼りにすべきなのは、物理系の時間発展を支配している (と信じられている) 量子力学に違いない[18]。そこで、マクロ系の時間発展を記述する量子力学を出発点にして、平衡統計力学の基礎付けや、(非平衡過程についての) エントロピー原理の導出を論じるという問題設定が浮かび上がってくる。もはやここで解説する余裕はないが、こういった方向での (おそらく) 意味のある研究もいくつか行なわれている。しかし、系がマクロな自由度と複雑な相互作用をもっていることを積極的に取り入れた真に力強い理論は、今のところ夢物語でしかない。こういった問題の研究は一朝一夕では進展しないが、これから、少しずつでもわれわれの知見が広がっていくことを願う。

さいごに、このような、マクロな世界の物理学とミクロな量子論の関連を論じる研究が必ずしも「すべての現象をミクロな機構で説明する」という素朴な還元主義を意味しないことを指摘しておこう。実際、熱力学の第二法則 (エントロピー原理) は、単に量子力学の時間発展ルールだけからは導けないだろうと多くの研究者が感じている。筆者も同感である。しかし、そういったことを科学として主張するには、まず、量子力学と第二法則はどの程度まで整合しているのか、また、前者から後者はどの程度まで「導けて」正確にどういうところが「導け」ないのか、を明確にする必要があるだろう。多体量子系についての真に力強い理論が構築され、こういった論点が明快に理解されて、はじめて、第二法則に代表されるマクロ世界の法則が、ミクロな法則に「還元」しうるものか否かという点をしっかりとした科学の問題として議論できるようになるのではないだろうか。

[17] 具体的には、Boltzmann の公式 (26) と Helmholtz の自由エネルギーと分配関数の関係 (29) を指す。

[18] ただし、多くの粒子からなる系のミクロな力学が量子力学で記述される、というのは、大胆な仮説に過ぎないことを注意しておく。大自由度の系については、初期条件の制御も、詳細な測定も、理論的な計算も、すべて実際問題として不可能であり、実験と理論を比較して基礎法則を検証するという方法論は使えそうにない。ここで論じているマクロな法則のミクロからの「導出」は、ある意味で、大自由度系についての量子力学の検証のプログラムの一つと見ることもできる。

参考文献

[1] E. H. Lieb and J. Yngvason, Physics Reports **310** (1999) 1-96.

[2] リーブ、イングヴァソン「エントロピー再考」パリティ 2001 年 8 月号

[3] 佐々真一「熱力学入門」(共立)

[4] 田崎晴明「熱力学 — 現代的な視点から」(培風館)

[5] 田崎晴明、数理科学 1999 年 4 月号 p. 53
http://www.gakushuin.ac.jp/~881791/pdf/statphys.pdf

[6] A. Dembo and O. Zeitouni, *Large Deviations Techniques and Applications*, Springer, 1998.

[7] Y. Oono, Prog. Theor. Phys. **99** (1989) 165.

[8] D. Ruelle, *Statistical Mechanics*, W. A. Benjamin, 1974.