第 4 章

平衡統計力学の基礎

これは、本書の一つの要(かなめ)となる章である。平衡統計力学の本質に関わることを全てこの章で述べ、もっとも役に立つカノニカル分布もこの章で導入する。遠回りを避け、視点とストーリーをできる限り簡潔に提示することを目指す。2 章で述べた「ゆらぎの小さな状況では、確率を使っても、決定的で定量的な予言ができる」という事実、3 章で見たマクロな系の状態数の特徴を踏まえて議論を進めるが、早く統計力学の核心に接したいという読者は、まずこの章から読み始めてもいいだろう。あるいは、基礎的な論点は後回しにして、ともかく「使える統計力学」に接したいという読者は、本章さえ読まず、次の 5 章から読み始めることもできる。様々な問題に応用した際の統計力学の圧倒的な威力を体験してから、本章に戻って、その成功の背景にある思想を学ぶのも悪くないだろう。

4.1 節では、マクロな系の平衡状態についての物理的な描像を明確にし、それをもとにして、確率モデルで平衡状態を記述するという戦略を一気に提示する。マクロな系での長時間にわたる時間発展の末に実現される平衡状態を、力学の時間発展についての情報をいっさい用いずに特徴付けられるという事実は驚くべきである。4.2 節でもっとも実用的なカノニカル分布を導出し、4.3 節でカノニカル分布のいくつかの重要な性質を議論する。

4.1　平衡状態の本質

平衡統計力学の対象になる平衡状態の本質を議論し、確率モデルを使った記述という統計力学の戦略を提示する。4.1.1 節で平衡状態についてのマクロな経験事実を整理し、それをもとに、4.1.2 節で平衡状態のミクロな描像についてのもっとも本質的な主張を述べる。4.1.3 節で等重率の原理という基本戦略を提示し、4.1.4 節で具体的な確率モデルであるミクロカノニカル分布を導入する。4.1.5 節で統計力学の位置付けを整理し、最後に 4.1.6 節で力学のみによって平衡状態を特徴付ける（未完成の）の試みの一端を紹介する。

4.1.1　平衡状態についてのマクロな経験事実

物理学は経験科学である。どのような問題を扱うときにも、可能な範囲で、様々なレベルでの経験事実を出発点にすべきである。統計力学の場合は、マクロな物理系についての豊富な実験事実・観察結果が経験的な基盤になる。特に、きわめて普遍的で、かつ定量的に厳密な熱力学の諸法則は、統計力学を構築するうえでの本質的な支柱である。簡単化しすぎることを恐れずに言い切れば、**マクロな視点に立つ熱力学の体系と整合するように、ミクロな視点に立つ（量子）力学の体系に確率を導入したのが、平衡統計力学**なのだ。

そこで、まず、統計力学にとって本質的な熱力学の事実をまとめておこう。簡単のため、単一の物質からなるマクロ（つまり、熱力学が成立する程度に大きな）系を考える。水、酸素ガス、金属の塊(かたまり)などからなる系を思えばいい。この系をマクロな視点から特徴付ける物理量として、体積 V と粒子数 N がある[*1]。さらに、**熱力学の第一法則** (the first law of thermodynamics) が教えるように、適切な工夫をすれば、マクロな手段だけを用いてエネルギー U を測定できる。エネルギーという以上は、(「力 $\times$ 距離」で決まる）力学的エネルギーと互換性のある保存量である。

このようなマクロな系を、V と N を一定に保ったまま、外の世界と物質やエネルギーをやりとりしない状況に置いて十分に時間が経つと、U も一定値を保ったまま、**熱平衡状態** (thermal equilibrium state) あるいは**平衡状態** (equilibrium state) に落ち着く（これを、「緩和(かんわ)する」という）ことが経験的に知られている[*2]。平衡状態とは、マクロに観測可能な時間変化や（物質やエネルギーの）流れのない、「バランス」した状態である。平衡状態では全系の温度は均一になる[*3]。さらに、上でみた**エネルギー U、体積 V、粒子数 N という、たった三つの量を指定すれば、（単一の物質からなる系の）平衡状態の性質が完全に定まる**ことも経験的に知られている。より正確に言えば、圧力、ある領域での密度[*4]などのマクロな物理量が、U, V, N だけに依存する確定値（熱平衡値）をとるということだ。

平衡状態でない状態を一般に非平衡状態と呼ぶ。同じ U, V, N をもつ非平衡状態は多

*1 通常、熱力学では物質量は「モル数」n などで測るが、ここではミクロな見方に足を半分つっこんでいるので粒子（分子、原子）の個数を使う。といっても、分子や原子を一個、二個の精度で正確に数えようと思っているわけではない。数えられなくても個数は決まっているとして話を進める。

*2 平衡状態というのは力学など様々な場面で用いられる一般的な言葉なので、熱平衡状態というほうが正確である。ただ、本書では熱平衡状態しか取り扱わないので、以下では単に平衡状態と書く。

*3 温度の均一性は、熱力学の変分原理（9.1.1 節、特に 310 ページ近辺の議論を見よ）から導かれる根本的な性質である。どのような複雑な構造をもった系であろうと、エネルギーのやりとりが許されるなら（一般相対性理論による微弱な効果を無視すれば）平衡状態での温度は均一になる。

*4 全系の粒子数密度は N/V という一定値しか取りようがないが、たとえば重力などの外力がかかった系の平衡状態では、密度や圧力は不均一になる。

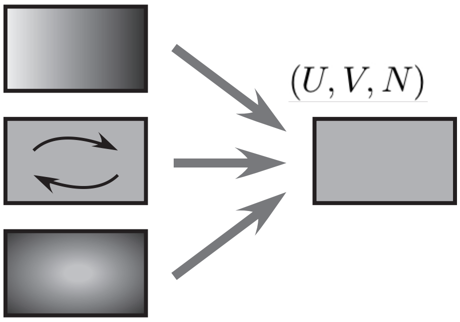

図 4.1: 全系のエネルギーが U、体積が V、粒子数が N という条件を満たす非平衡状態は、密度や温度が不均一なもの、流れがあるものなど、多彩である。しかし、系を孤立させて十分に長い時間が経てば、それらは全てただ一つの平衡状態 (U, V, N) へと緩和する。これは、マクロな系の平衡状態の普遍性についての驚くべき経験事実である。

彩だ。密度が偏った状態、温度が偏った状態、激しい流れのある状態、などなど、いくらでも列挙できる。しかし、どのような非平衡状態から出発しても、十分に時間が経てば、U, V, N だけで定まる同じ平衡状態に緩和するのである（図 4.1）。さらに、平衡状態は「作り方」によらないことも知られている。つまり、注目する系がより大きな系と接触してエネルギーを（あるいは、エネルギーと物質を）やりとりできる状況で全系を平衡状態に緩和させ、それから注目する系だけを切り出してきても、最終的な U, V, N の値が等しければ、やはり同じ平衡状態が得られるということだ。平衡状態はきわめて強い普遍性をもっていると言える。熱力学では、この普遍性を利用して、平衡状態を (U, V, N) のように三つのパラメターの組で指定し、マクロな物理量 M の熱平衡値を関数 $M(U, V, N)$ で表現する。さらに、平衡状態の性質を特徴付ける熱力学関数を定義し、また、外界からの操作による平衡状態のあいだの移り変わりを議論するのである。

以上はマクロな視点からの議論だった。統計力学ではこの同じ状況にミクロな視点からアプローチする。マクロには連続な物質の塊に見える物理系も、ミクロな視点からは、相互作用し合う無数の分子や原子からなり、(3.2.25) のようなシュレディンガー方程式で記述される量子系と捉えられる。このような系を（正確には、このように記述したマクロな系を）**マクロな量子系**と呼ぶ。また、この 4.1 節では、マクロな量子系の状態（正確に言えば純粋状態）を量子状態と呼ぶことにする。量子力学を学んだ読者はご存知のように、量子状態を一つ決めれば、任意の物理量（自己共役演算子）を測定した際の、測定結果の確率分布と期待値が定まる。

マクロな量子系の文脈で平衡状態について考えようとすると、二つの本質的な疑問が生じる。第一の疑問は、ミクロな視点に立ったとき**平衡状態とはいったい何なのか**であり、第二は、**なぜ全ての非平衡状態は時間が経過すれば平衡状態に緩和するのか**である。

これらの疑問を検討する前に、平衡状態についての本書での立場をはっきりさせておこう。われわれが実際に観察する平衡状態は、注目する物理系とその周辺の物理系の膨大な数の自由度が複雑にからみ合う時間発展の末に現れる。このような状態の生成の過程やミクロな詳細を明らかにするのは容易なことではない。しかし、本書で平衡状態の性質を議論する際には、そのようなミクロな詳細には踏み込まない。いくつかのマクロな物理量だけに着目し、それらの熱平衡値（平衡状態における値）だけを問題にするのだ。少し凝った言い方をすれば、平衡状態というものを、**着目するマクロな物理量の各々に対して定まった熱平衡値を対応させる「装置」**のようにみなすのだ。そして、統計力学によって、平衡状態の、このような「装置」としての側面を再現することを目指すのである[*5]。

4.1 節のこれから先で上の二つの疑問を検討する。結果を先取りすれば、第一の疑問については、「平衡状態の典型性」という考えに基づいて明解に答え、そこから統計力学の基本的な形式を導く。一方、第二の疑問は質の違う難問である。4.1.2 節で、やはり「平衡状態の典型性」に基づくもっともらしい説明を与えるが、これは最終解答とはほど遠い。実際、今日でも（私を含む）少なからぬ研究者がこの難問に頭を悩ませている。この問題が難しい原因の一つは、量子系の時間発展を定めるシュレディンガー方程式の「時間の向きを反転しても形を変えない」という性質だ。ミクロな世界の力学には、特定の「時間の向き」が存在しないと言ってもいい。にもかかわらず、現実のマクロな系では、「非平衡状態は必ず平衡状態に緩和する」という意味での、明らかな「時間の向き」がある。この一見すると矛盾した状況を整理し、ミクロな力学とマクロな世界での時間発展の関わりを解明しなくては、第二の疑問は解決されないのである。

4.1.2　平衡状態のミクロな描像

マクロな系の平衡状態がミクロにはどのように捉えられるのかについての考察を進めよう。ここでも、平衡状態がエネルギー U、体積 V、粒子数 N で指定される系を扱うが、同じ考えが一般の系にそのまま適用できる。

体積 V の領域に同種の粒子が N 個あるマクロな量子系を考えよう。V, N は変化しない。マクロな平衡状態 (U,V,N) がどのような量子状態に対応するかを考えたい。マクロに見てエネルギーが U ということから、エネルギー固有値が U にほぼ等しいエネルギー固有状態に注目すべきだろう[*6]。しかし、マクロな量子系の状態数についての 3.2 節の考

[*5] 熱力学において本質的に重要な役割を果たす、エントロピー $S[U,V,N]$ やヘルムホルツの自由エネルギー $F[T;V,N]$ などの完全な熱力学関数は、（力学的な）物理量の熱平衡値ではない。しかし、興味深いことに、統計力学の枠組みの中で、これらの量を簡明に表現できる。4.3.4 節、さらに 9 章を参照。

[*6] ここでは、**熱力学的なエネルギーが、マクロな量子系の（量子力学の意味での）エネルギーと対応する**ことを前提にしている。どちらのエネルギーも、たとえば力学的な仕事と互換性があり、また、適切な条件下では保存量としてふるまうものだから、両者を等しいとするのが考えうる唯一の対応付けであろう。

察からわかるように、エネルギー固有値が U にほぼ等しいエネルギー固有状態の個数はきわめて大きい。これら膨大な数の量子状態が、ただ一つの普遍的な平衡状態 (U, V, N) とどう関わるのだろうか？

数多くのエネルギー固有状態の中に、あるいはそれらの線形結合で作った量子状態の中に、平衡状態に対応するたった一つの特別な量子状態があるのだろうか？　もしそうならば、そのような特別な量子状態を選び出すための、何らかの原理があるはずだ。しかし、そのような都合のいい原理がマクロな物理学にあるとは考えにくい。さらには、平衡状態への緩和がおきるのだから、任意の初期状態が時間発展していったとき、最終的にその特別な量子状態に落ち着く必要がある。しかし、時間発展を記述するシュレディンガー方程式は、そのような「多くの量子状態が一つの量子状態に落ち着く」ような解は持ちようがないのだ。「平衡状態に対応する特別な一つの量子状態」という発想には明らかに無理がある。平衡状態の強い普遍性、つまり「平衡状態 (U, V, N) は、どのように作り、いつ観測しても、同じ性質を示す」という事実は、むしろ「特別な量子状態」などないことを示唆している。以下、（おそらくはボルツマンが最初に見出した）平衡状態の描像を、現代的な言葉で述べよう。

議論を進めるため、「マクロに見たエネルギーが U である量子状態」の集まりを定義しておこう。この集まりを**エネルギー殻** (energy shell) （あるいは、ミクロカノニカルエネルギー殻）と呼び、$\mathcal{H}_U$ と表わす。エネルギー殻の定義は一通りには定まらないが、不定性があっても最終的に得られる統計力学での計算結果には影響しないので安心していい。ここでは、小さな定数 $\delta > 0$ を固定して、（ミクロに見た）エネルギー E が $U - V\delta < E \le U$ を満たす量子状態すべての集まりをエネルギー殻 $\mathcal{H}_U$ としよう（エネルギーの範囲の決め方については 4.1.4 節で議論する）。

差し当たっては、上の大ざっぱな定義を念頭に先を読み進めれば十分だが、正確な定義も述べておこう。系のシュレディンガー方程式に基づいて、エネルギー固有値 E_i が $U - V\delta < E_i \le U$ という条件を満たすエネルギー固有状態すべてを列挙する。そして、これらのエネルギー固有状態のあらゆる線形結合から作られる量子状態の集まり（つまり、有限次元の線形空間）をエネルギー殻 $\mathcal{H}_U$ と定義する*[7]。

統計力学へのわれわれのアプローチの基盤になるのは、マクロな量子系の以下の性質である。

*7 進んだ注：エネルギー以外にも力学的な保存量があり、それが平衡状態で確定値をとるなら、エネルギー殻を定義する際に、この保存量の値を特定する必要がある。本書では、こういった扱いが必要になるような状況は取り上げない（実際問題として、別の保存量を考慮する必要があるのは、正確な回転対称性のある系で、たまたま初期状態の全角運動量がゼロでなかったために、全角運動量がゼロでない平衡状態が実現するときくらいである）。また、より進んだ話題だが、対称性の自発的な破れが生じる場合には、エネルギー殻の意味を再吟味する必要がある。447 ページの脚注 35 を見よ。

マクロな量子系の基本的な性質： エネルギー殻 $\mathcal{H}_U$ に属する量子状態のほとんど全てが [*8]、着目するマクロな物理量の測定値で比較する限り、ほとんどそっくりであり、実質的に区別できない。

つまり、あるマクロな物理量 $\hat{M}$ を測定すると、エネルギー殻 $\mathcal{H}_U$ の中のほとんど全ての量子状態からは、共通の値 $M^*(U)$（に極めて近い値）が得られるということだ。大多数の状態とは似ていない「少数派」の量子状態からは、$M^*(U)$ とは異なる多様な値が得られることになる（図 4.2）。

熱力学の対象となる系をモデル化したマクロな量子系では、上の性質が一般に成り立つと信じられている。実際、4.1.3 節で見るように、多くのマクロな量子系について、これが正しいことが（完成した統計力学の体系を利用して）確認されている。以下では、この性質が成り立つ系だけを念頭に置いて議論を進める。

さて、マクロな系がエネルギー U の状態にあるとしよう。ここで、U はマクロに見たエネルギーなので、系の量子状態はエネルギー殻 $\mathcal{H}_U$ に属するとしていいだろう。上の基本的な性質によれば、この系で物理量 $\hat{M}$ を測定すれば、よほど特殊な事情がない限りは、大多数の量子状態に対応する値 $M^*(U)$ が得られるはずだ。そのように普遍的に観測されるのは、まさしく平衡状態だった！　よって、次のように仮定するのが自然だ。

平衡状態の典型性： エネルギー殻 $\mathcal{H}_U$ の中の互いにそっくりな大多数の量子状態の一つ一つが、エネルギー U の平衡状態である。

前節の最後で、平衡状態を「マクロな物理量に対して熱平衡値を対応させる『装置』」と捉えることを述べた。ここでは、エネルギー殻 $\mathcal{H}_U$ に属する量子状態 ψ のほとんど全てが、そのような「装置」としては、熱力学での平衡状態と完全に同じ機能を果たすと主張している。そこで、このような量子状態 ψ それ自身を平衡状態と呼ぼうというわけだ [*9]。同様に、平衡状態とは異なったマクロな性質をもつ少数派の量子状態 ψ' は非平衡状態と呼ぶ。熱力学の視点ではたった一つしかない平衡状態 (U,V,N) に、無数の（$\mathcal{H}_U$ の要素

---

*8 進んだ注：$\mathcal{H}_U$ の次元を D とすると、$\mathcal{H}_U$ 上の規格化された状態の集合は D 次元複素空間の単位球面とみなせる。ここで「ほとんど全て」というのは、単位球面上の一様測度についてである。この先の脚注 *18 を参照。

*9 これは概念にこだわる読者のための注。平衡状態を「物理量に対して熱平衡値を対応させる『装置』」とする立場を厳格に貫くなら、ここでは「エネルギー殻 $\mathcal{H}_U$ の中の互いにそっくりな大多数の量子状態が共有する（『装置』としての）性質」こそが平衡状態だと宣言すべきだろう。その場合には、個々の量子状態やミクロカノニカル分布などの確率モデルは「平衡状態の具体的な表現」と捉える。

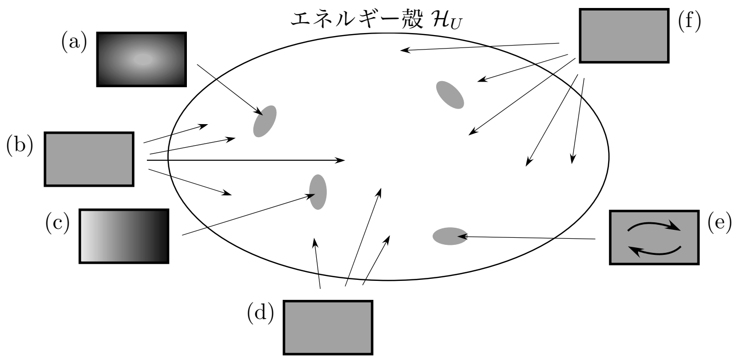

図 4.2: エネルギー殻の大ざっぱな描像。エネルギー殻の中の量子状態のほとんど全て（b, d, f）が、マクロに見ればそっくりである。これらの量子状態の一つ一つが平衡状態だ。灰色の領域の中にある少数派の量子状態（a, c, e）は、マクロに見て平衡状態とは異なった性質をもつ非平衡状態である。なお、これは高次元の線形空間を無理に描いた稚拙な図であること、また、少数派の量子状態は実際にはもっともっと少ないことに注意。

である量子状態としての）平衡状態 ψ が対応しているという点を強調しておこう[*10]。

「平衡状態の典型性」は、「平衡状態」という現実世界での対象と「エネルギー殻の中の量子状態」という理論的な対象を結びつける本質的な仮定である。われわれが統計力学を構築していくための基本的には唯一の仮定であり、前節で挙げた第一の問い「平衡状態とはいったい何なのか」への答えでもある。

平衡状態の典型性を認めれば、平衡状態が普遍的なのは当然である。つまり、**U, V, N を指定するだけでたった一つの平衡状態が定まるのは、エネルギー殻の中の（ほとんど）どの量子状態を見ても（ほぼ）同じ典型的なふるまいが観測されるから**である。平衡状態が普遍的なのは、それが「ありふれている」からなのだ[*11]。

平衡状態の典型性を認めると、第二の問い「なぜ全ての非平衡状態は時間が経過すれば平衡状態に緩和するのか」についても、一応、もっともらしい説明がつけられる（図 4.3)。

[*10] ただし、本書で、量子状態そのものを平衡状態と呼ぶのはこの部分だけである。本書の他の部分で平衡状態というときには、4.1.4 節で導入するミクロカノニカル分布のような確率モデルを指す。これら確率モデルも「装置」としては同じ働きをする。

[*11] 非平衡状態がエネルギー殻に占める割合は一般に $\exp[-(\text{定数}) \times N]$ のオーダーであり、粒子数 N が大きければ、まさに指数関数的に小さい。平衡状態はわれわれの感覚では把握できないほどに「ありふれている」といっていい。

非平衡状態がそれほどに稀少（きしょう）だとしたら、現実では、平衡状態を用意するには手間がかかり、また、平衡状態にある系も少し弄（いじ）ればたちまち非平衡になってしまうのは何故なのか — という疑問を抱くかもしれない。それは、われわれの暮らす世界が圧倒的に非平衡だからだ。孤立したマクロな量子系では平衡状態がありふれているが、周囲の環境の非平衡状態と接触することで、非平衡状態が選ばれるのである。ちなみに、生命活動を維持するためには強い非平衡の環境が不可欠である以上、われわれの世界が非平衡なのは必然である。

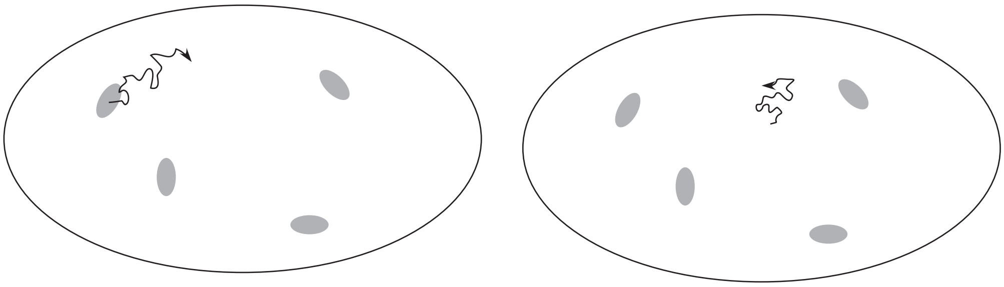

図 4.3: エネルギー殻の性質についての図 4.2 の描像にもとづく、平衡状態への緩和の解釈。(a) 非平衡状態から出発しても、少し時間が経つと圧倒的多数である平衡状態のいずれかに変化し、その後は少数派である非平衡状態をとることはほとんどない。(b) 平衡状態から出発した場合は、ほとんどの時間は大多数の平衡状態の間で変化を続ける。この様子をマクロな視点からみれば、まさに図 4.1 のような平衡状態への緩和になっている。

初め、系が非平衡状態にあったとする。気体分子が容器の左側半分だけに集まっていて右半分は空っぽになっているとか、気体分子のうちの半分の速度は非常に速く残り半分の速度は非常に遅い — というような量子状態だ。こういった非平衡状態も、エネルギーがほぼ U であれば、エネルギー殻 $\mathcal{H}_U$ に含まれている。ただし、これらは少数派の例外的な量子状態である。さて、時間が経過すれば系の量子状態は変化していくが、特別な事情がないかぎり、量子状態がずっと珍しいままということはないだろう。大多数のありふれた量子状態の一つ、つまり、平衡状態に移っていくはずだ。そして、いったん平衡状態に移れば、その後は（少数派である）非平衡状態をとることはほとんどないだろう。**例外的な量子状態である非平衡状態から出発した系は、ごく自然に、ありふれた量子状態 — つまり平衡状態 — へと変化していく**といえる。これは、マクロな系の平衡状態への緩和を、最小限の仮定だけで説明する簡明な描像である。**平衡状態への緩和がおきるのは、平衡状態が特別の「引き寄せる力」をもっているからでも、力学の時間発展のルールに特別な非対称性があるからでもなく、平衡状態がありふれているから**なのだ。

以上の説明はもっともらしいが、肝心の「非平衡状態はいずれは平衡状態に移っていく」という部分をミクロな力学に基づいて解明しなければ、意味のある説明とはいえない[*12]。すでに強調したように、この第二の問いは理論物理学の重要な未解決問題なのである。

[*12] 進んだ注：量子力学の言葉では、この状態変化は次のように（大ざっぱに）理解できる。平衡への緩和が生じるような量子系での非平衡状態は、数多くのエネルギー固有状態に絶妙の係数をかけて足し合わせた線形結合だろう。シュレディンガー方程式に従って状態が時間発展すると、各々の係数の位相が変化し、絶妙の重ね合わせは失われていくはずだ。

4.1.3　統計力学へ — 等重率の原理

平衡統計力学とは、**マクロな量子系の平衡状態を、系のミクロな力学の情報に基づいて、定量的に記述する理論的な枠組み**である。前節で議論した描像をもとに、どうすれば平衡統計力学が構築できるかを考えよう。

「平衡状態の典型性」によれば、エネルギー殻 $\mathcal{H}_U$ に属する量子状態のほとんど全ては平衡状態だ。よって、「$\mathcal{H}_U$ から虚心坦懐に量子状態 ψ を一つ選び、着目する物理量の ψ における期待値を計算する」という方針で統計力学が作れる。ただ、状態を選ぶ際に少数派である非平衡状態を選ばないことを保証するのは意外と難しい。ずっと簡単なのは「$\mathcal{H}_U$ の中の全ての量子状態についての平均をみる」という戦略だ。例外的な量子状態も平均に寄与してしまうが、それらはしょせんは少数派なので、結果に与える影響は無視できる。平均の取り方は色々あるが（そして、よほど特殊な方法以外はどれも有効だろうが)、もっとも単純なのは、エネルギー殻の中の量子状態すべてを対等に扱う次の方法だ。

- 「エネルギー殻 $\mathcal{H}_U$ の中の量子状態すべてが等しい確率で出現する」という確率モデルによって平衡状態を表わす。つまり、この確率モデルでのマクロな物理量の期待値が熱平衡値である。

この確率モデルも、「マクロな物理量に対して熱平衡値を対応させる『装置』」という意味で、熱力学での平衡状態と同じ役割を果たすということだ。エネルギー殻の中の量子状態すべてに同じ重みを与えるという上の方針は、**等重率の原理** (principle of equal weights) あるいは**等確率の原理** (principle of equal probabilities) と呼ばれる[*13]。

一般に、確率モデルでは、物理量の期待値だけでなく、物理量が期待値のまわりにどの程度ゆらぐかも議論できる。一般の（熱力学が適用できるような）マクロな量子系について、上の確率モデルでのマクロな物理量のゆらぎは（マクロな視点からは無視できる程度に）小さいと信じられており、一部のモデルについてはそれが厳密に示されている。2.2 節での確率論におけるゆらぎの役割についての議論を思いだせば、等重率の原理に基づく確率モデルを採用しても、マクロな物理量の値については決定的な予言ができると結論できる。

確率モデルでのゆらぎが小さいという事実は、R6 ページの「マクロな量子系の基本的な性質」で述べた、$\mathcal{H}_U$ の中のほとんど全ての量子状態で、着目するマクロな物理量はほとんど等しい値をとるという性質そのものであることにも注意しよう。つまり、等重率の

[*13] ここでの「原理」という言葉は、「自然を理解するための基本原理」というよりは、われわれが問題にアプローチするための「基本戦略」といった意味だと考えるべきだろう。われわれの立場で「原理」と呼ぶべきは、「平衡状態の典型性」である。

原理に基づく確率モデルでのマクロな物理量のゆらぎの解析を通して、「基本的な性質」が成立することが確認されるのである。

平衡状態は、マクロな系の十分に長い時間発展の末に実現されることを思い出そう。ところが、上の戦略では、系の力学的な時間発展についての情報をいっさい用いることなく平衡状態を特徴付けている。このような特徴付けがそもそも可能だという事実は、興味深いだけでなく、(実用にたえる統計力学を可能にしてくれるという意味で) 人類の自然の理解にとって本質的な意味をもっている。

以上で、平衡統計力学の背景にある考え方と、確率モデルを用いる戦略を完全に述べた。最後に強調しておきたいのは、ここで導入した**等重率の原理にもとづく確率モデルは、あくまで平衡状態を記述するための理論的な方便に過ぎない**ということだ。現実の平衡状態が、確率によって用意されているとか、等重率の原理に正確に従っているという風に考えるべきではない*14。われわれは平衡状態を「マクロな物理量に対して熱平衡値を対応させる『装置』」と捉えたわけだが、等重率の原理にもとづく確率モデルは、平衡状態のそのような側面だけを再現するように設計された「(理論的) 装置」と位置づけるべきなのだ。このような記述を可能にしているのは**「エネルギー殻のほとんど全ての量子状態がそっくり」というマクロな量子系の性質**であり、それはそのまま**「ゆらぎの小さい量については決定的な予言ができる」という確率モデルの性質**に反映されるのである。

4.1.4　ミクロカノニカル分布

等重率の原理にもとづく確率モデルを具体的に議論しよう。簡単のため、ここでも、体積 V の領域に同種の粒子が N 個ある系を考える。ハミルトニアンは特定しないが、たとえば (3.2.25) のような、粒子間に現実的な相互作用が働く系を念頭に置けばいい。3.1.2 節のように、この系のエネルギー固有状態すべてに $i = 1, 2, \ldots$ と番号をふり、対応するエネルギー固有値を E_i と書く。もちろん、(3.2.25) のような一般的なハミルトニアンについて、このような計算を正確に実行するのは不可能だが、仮にそういうことができたとして話を進める。

4.1.2 節での定義を復習すると、エネルギー殻 $\mathcal{H}_U$ は、エネルギー固有値 E_i が $U - V\delta < E_i \le U$ を満たす全てのエネルギー固有状態とそれらの線形結合の集まり（線形空間）だった。ここで、$\delta > 0$ はエネルギー密度の小さな幅である。体積 V と粒子数 N を（通常は密度 N/V を保ったまま）大きくする際も δ は変えないことにする。

先に進む前に、エネルギー殻を定義する際に予告したように、このような E_i の範囲の定め方について考えておこう。平衡状態 (U, V, N) を記述したいのだから、この範囲はも

*14 もちろん、何らかの事情で確率モデルが（ほぼ）正確に実現されることがあってもかまわない。カノニカル分布など、平衡状態を表現する他の確率モデルについても同様。

ちろん U を含むべきだ。それに加えて、

- その範囲に十分に多くのエネルギー固有値 E_i が入る程度に大きい。
- その範囲内のほとんど全ての量子状態が「マクロに見ればそっくり」になる程度に小さい。

という二つの条件を要求する。逆に言えば、これら二つが満たされれば、どんな範囲をとってもよい[*15]。われわれが採用した $U-V\delta<E_i\le U$ というエネルギーの範囲は、一つの（使い勝手のよい）例である[*16,*17]。

確率モデルを作る際に、U, V, N 以外に新たに δ というパラメターが加わったことに注意しよう。ただし、エネルギー幅を決める δ は「この幅の中の量子状態はほとんど全てがそっくり」であるように決めたパラメターだから、モデルの中身に現れるだけで、最終的な結果に決して顔を出してはいけない。実際、これから先の応用で見る熱平衡値の計算結果に δ は現れない（もし計算結果が δ に依存したら何かが間違っている）。

こうして、エネルギー殻 $\mathcal{H}_U$ の中の量子状態が全て対等に出現するという確率モデルを考えることになるのだが、ここで一つ重要な注意がある。確率モデルを作る際には、エネルギー殻に属する無限個の量子状態すべてを考慮する必要はなく、それらの代表として、エネルギー固有状態だけをとってやれば十分なのである。一般の量子状態はエネルギー固有状態の線形結合だから、エネルギー固有状態だけで十分な情報をもっていると思えばいい。この事実は、少し進んだ量子力学から示される[*18]。

---

*15 エネルギー幅 $V\delta$ に何らかの物理的な意味をつけようとした的外れな説明に出会うことがある。本書（あるいは、本書と同様に現代的な視点から書かれた文献）で学ぶ読者は気にしなくていいのだが、代表的な（的を外した）議論を紹介しておこう。

「孤立した系のエネルギーは保存されるが、本当に孤立した系などこの世にない。外界と弱く接触している系のエネルギーは徐々に変化するので、それに対応して、エネルギーに幅を設ける」というのが一つの定番の説明だ。マクロな物理系が通常は外界と接しているのは事実だが、それとエネルギー幅の選択は無関係である。実際、エネルギーが完全に保存する孤立系で、$\mathcal{H}_U$ 内の（エネルギーに幅のある）初期状態から時間発展させると平衡に緩和することが、数値計算で観察されている。

「われわれには、大きな系のエネルギーを正確に測定することはできない。よってエネルギーに幅を設ける」という説明もあるが、もちろん、確率モデルでのエネルギーの幅とわれわれの測定の技術は無関係だ。（技術が進歩してエネルギーの測定精度が上がれば δ を小さくするというのだろうか？）

*16 上界をちょうど U にとったのは単にこれからの話をきれいにするための方便である。たとえば、$U-V\delta/2<E_i\le U+V\delta/2$ という範囲をとっても、いくつかの式が少し汚くなるだけで、本質的には何も変わらない。（9.2.1 節で見るように、エネルギーの下界を設けず、$E_i\le U$ という範囲をとっても、平衡状態を表現できる。）

*17 進んだ注：われわれは、体積 V と粒子数 N には「幅」を設けず、これらが確定値をとるとしている。それが許されるのは、これらの量については、幅を 0 にとっても、上の二つの条件が満たされるからだ。もちろん、V と N に幅を設けてもよい（それで、答えは変わらない）のだが、特段のご利益（りやく）はない。

*18 進んだ注：$\mathcal{H}_U$ に属するエネルギー固有状態を（適当に名前を付け替えて）$\varphi_1,\ldots,\varphi_D$ とする。これらは規格化されており互いに直交する。一般の規格化された量子状態 $\psi\in\mathcal{H}_U$ は $\sum_j|c_j|^2=1$ を満たす D 個の係数 $c_1,\ldots,c_D\in\mathbb{C}$ によって $\psi=\sum_j c_j\varphi_j$ と書ける。量子状態 ψ における一般の物理量（自

結論として、平衡状態 (U,V,N) を記述するための、次のような確率モデルが得られる。

> **ミクロカノニカル分布：**系のエネルギー固有状態 $i=1,2,\ldots$ の中から、エネルギー固有値 E_i が $U-V\delta<E_i\le U$ を満たすものを全て列挙する。これらのエネルギー固有状態の全てが等しい確率で出現するというモデルがミクロカノニカル分布である。

具体的に数式で表すため、$p_i^{(\mathrm{MC})}$ をこの確率モデルにおいてエネルギー固有状態 i が出現する確率としよう[*19]。上の定義をそのまま書き直せば、

$$p_i^{(\mathrm{MC})}=\begin{cases}\dfrac{1}{W(U,\delta)}, & U-V\delta<E_i\le U \text{ が成り立つとき}\\ 0, & \text{それ以外}\end{cases} \tag{4.1.1}$$

となる。ただし、$W(U,\delta)$ は規格化定数であり、$U-V\delta<E_i\le U$ を満たす i の総数である。この定数は熱力学との関連できわめて深い意味をもつのだが、それについては、後に 9.2.2 節で議論する。(9.2.6) を見よ。

(4.1.1) で定まる確率分布[*20] $\boldsymbol{p}^{(\mathrm{MC})}:=(p_i^{(\mathrm{MC})})_{i=1,2,\ldots}$ を**ミクロカノニカル分布** (microcanonical[*21] distribution) または**小正準分布**と呼ぶ。同じものを指して**ミクロカノニカルアンサンブル** (microcanonical ensemble)、**小正準集団**ということもある[*22]。なお、当面は使わないが、確率分布 $\boldsymbol{p}^{(\mathrm{MC})}$ に関する物理量 $\hat{f}$ の期待値を $\langle\hat{f}\rangle_U^{\mathrm{MC}}$ と書く（詳しくは (4.2.15) を参照）。

ミクロカノニカル分布は、平衡状態についてのわれわれの描像をもっとも素直に表現した、基本的な確率モデルである。しかし、具体的な問題への応用という観点からすると、

己共役演算子）$\hat{A}$ の期待値は $\langle\psi,\hat{A}\,\psi\rangle=\sum_{j,k}c_j^*c_k\,\langle\varphi_j,\hat{A}\,\varphi_k\rangle$ である。任意の関数 $F(c_1,\ldots,c_D)$ について、全ての可能な $c_1,\ldots,c_D$ に関する平均
$\overline{F}=C\{\prod_j\int_{-\infty}^{\infty}d(\mathrm{Re}\,c_j)\int_{-\infty}^{\infty}d(\mathrm{Im}\,c_j)\}\,\delta(\sum_k|c_k|^2-1)\,F(c_1,\ldots,c_D)$ を定義する（規格化係数 C は $\overline{1}=1$ から決める）。対称性から明らかに、$\overline{c_j^*c_k}=\delta_{j,k}/D$ が成り立つ。よって期待値 $\langle\psi,\hat{A}\,\psi\rangle$ を全ての $\psi\in\mathcal{H}_U$ について対等に平均すると、$\overline{\langle\psi,\hat{A}\,\psi\rangle}=\sum_{j,k}\overline{c_j^*c_k}\,\langle\varphi_j,\hat{A}\,\varphi_k\rangle=D^{-1}\sum_j\langle\varphi_j,\hat{A}\,\varphi_j\rangle$ となり、エネルギー固有状態だけについての平均と一致する。

*19 つまり、エネルギー固有状態を、確率論での基本状態（2.1.2 節）として扱っている。

*20 この書き方については、(2.1.3) を見よ。

*21 canonical は、「聖典と認められた」とか「規範的な」といった意味をもつ形容詞。この場合には、「もっとも基本的で明瞭な」といった意味だろう。解析力学でも canonical coordinate, canonical transformation などで同様の意味で用いられる。ちなみに、対応する名詞の canon は、「教会の法規」、「規範」の他、音楽での「カノン」なども意味する。

*22 アンサンブル（統計集団）というのは、確率論と同じことを別の言葉で述べただけのものなので、特に気にする必要はない。

ミクロカノニカル分布はそれほど使いやすいとは言えない。本書では、具体的な応用計算には、より使いやすいカノニカル分布（4.2 節）やグランドカノニカル分布（8 章）を用いる。基礎的な理論においては、ミクロカノニカル分布は重要な役割を果たすのだが、それについては 9.2 節で改めて議論する。

4.1.5　統計力学の位置付け

以上で、平衡統計力学の基本的な思想と、具体的な確率モデルによる定式化を一通り説明した。先に進む前に、物理学の中での平衡統計力学の位置付けについて少し踏み込んだ議論をしておこう。

結論からいうと、「平衡状態の典型性」（R6 ページ）に基づいて確率モデルで平衡状態を記述するという統計力学の戦略は見事に成功している。

物理学としてもっとも重要なのはもちろん実験や観察による検証である。これまでの長い歴史の中で、統計力学は、古くから知られている気体のふるまい、量子論で記述される固体の性質、様々な極限状態での物質の性質、天体内部での物質状態、さらには、初期宇宙での電磁波のふるまいなど、きわめて広い範囲の問題に適用されてきた。問題によっては何をもって「理論と実験結果が一致した」とみなすか微妙な場合もあるものの、これまでのところ、統計力学の予言と実験や観測の結果は完全に整合していると考えられている。今日では、統計力学は、物性物理学をはじめとする物理学の諸分野を支える基礎の一つとして確立している。

理論的な側面に移ると、4.1.3 節で強調したように、統計力学の体系の基盤となる「マクロな量子系の基本的な性質」（R6 ページ）は単なる希望的な仮定ではない。様々な物理系のモデルに平衡統計力学を適用していく際に、マクロな物理量のゆらぎが実際に小さいと確認することで「基本的な性質」が成立することを検証できるのである。このように基本となる仮定を理論の内部でチェックできるのは、この理論体系の強みである。

さらに、理論面で重要なのは、統計力学と熱力学の整合性だ。熱力学に登場する種々の熱力学関数の間には精密な関係が成立するが、統計力学はこのような「熱力学的構造」を完全に再現するのである。この点については、本書でも 4.3.4 節と 9 章で議論する。さらに、熱力学は、外界からの操作による平衡状態から別の平衡状態への移り変わりについても、定量的で普遍的な制限を与える。このような操作に関わる結果も、完全とは言えないが、統計力学を出発点にして理解されている。

肯定的なことだけを述べたが、未解決の課題も多い。4.1.1 節の「第二の問い」である「平衡状態への緩和」の問題については、ボルツマン以来、いくつかの深い結果が得られているが、本当の意味での解決は将来の課題である。たとえば、なんらかの（現実の物理系のモデルとしてもっともらしい）条件を満たす一般的なマクロな量子系において、エ

ネルギー殻内の任意の量子状態 $\psi(0)$ を量子力学の法則に従って時間発展させた量子状態 $\psi(t)$ が、十分に時間が経った後のほとんどの時刻 t において（われわれが議論してきたマクロな意味で）平衡状態であることが証明される — というのが一つの理想である。もちろん、このような理論は夢のまた夢だし、このような命題が本当に成り立つのかもわからない。関連する話題を 4.1.6 節で取り上げる。

「平衡状態への緩和」の問題は、マクロな系の非平衡状態をミクロな物理学に基づいて理解しようという**非平衡統計力学** (nonequilibrium statistical mechanics) の課題の一つでもある。非平衡統計力学で特に成功しているのは、平衡状態からわずかにずれた状況を摂動的にあつかう、アインシュタイン、オンサーガー[*23]らに始まるアプローチである。平衡から大きく離れた状況を理解するのはきわめて困難で、未だに正しい研究の方向さえわかっていない。非平衡統計力学の建設は、二十一世紀になっても未開拓のまま残された重要なテーマであり、もっとも優れた科学的知性の挑戦を待っている研究分野だ。

われわれの直接の経験の対象にならないミクロの世界と目に見えるマクロな世界を結び付けることは、決して容易ではない。そこには、人類がまだまだ何世代にもわたって究明すべき驚くべきストーリーが潜んでいるに違いない。

4.1.6　長時間平均とミクロカノニカル平均

前節の最後で少し触れたが、力学法則だけを用いて平衡状態への緩和を示しかつ平衡状態を特徴付けようという試みは、未解決の（というより、答えがあるかどうかもわからない）難問である。少し簡単な（しかし、やはり難しい未解決の）問題として、物理量が熱平衡値へと緩和することは仮定した上で、ミクロカノニカル分布を正当化しようという試みがある。進んだ話題として紹介しよう[*24]。

注目するマクロな物理量 $\hat{A}$ の時刻 t での値（期待値）を $A(t)$ としよう。$A(t)$ は系の初期状態（時刻 $t=0$ での状態）と系の時間発展を記述する力学法則から定まる。初期状態がエネルギー殻 $\mathcal{H}_U$ の中にあれば、$A(t)$ は (U,V,N) に対応する平衡値 A_{eq} に緩和すると期待される。つまり、十分に時間が経った後のほとんどの時刻 t において $A(t)\simeq A_{\mathrm{eq}}$ が成り立つということだ[*25]。それなら、$A(t)$ を無限の時間にわたって平均しても、

$$A_{\mathrm{eq}} \simeq \lim_{\mathcal{T}\nearrow\infty} \frac{1}{\mathcal{T}} \int_0^{\mathcal{T}} dt\, A(t) \tag{4.1.2}$$

---

*23 Lars Onsager (1903–1976) ノルウェーに生まれ、後にアメリカに渡った理論物理学者。二次元イジング模型の厳密解の仕事も有名である（11 章参照）。現代の統計力学の世界で最も尊敬されている人物の一人。1968 年にノーベル化学賞。

*24 ここは飛ばして 4.2 節に進んでもまったく問題ない。

*25 孤立した系では、$A(t)$ がいったん平衡値に落ち着いても、きわめて長い時間の後にはそこから外れ、また緩和するということをくり返すので「ほとんどの時刻」という断りを入れた。

のように平衡値と一致するはずだ。右辺の長時間平均は（初期状態を決めれば）力学だけで完全に定まるというのが重要な点である。ここで、平均する時間間隔 $\mathcal{T}$ は、$A(t)$ が緩和するのに必要な時間よりも十分に大きくとりさえすればいいはずだが、緩和時間は一般にはわからないので、一気に $\mathcal{T} \nearrow \infty$ とした。これによって理論的な扱いが簡単になる。

ここから先の目標は、(4.1.2) の右辺の長時間平均がミクロカノニカル分布による期待値 $\langle \hat{A} \rangle_U^{\mathrm{MC}}$ と等しいと示すことである。これが成功すれば、$\hat{A}$ の平衡値がミクロカノニカル分布で与えられることが、力学の法則から裏付けられることになる。

古典力学系の場合 — エルゴード仮説

まず、様々な知見が蓄積している古典力学的な多粒子の系を考えよう。有限な領域の中に、N 個の粒子がある。粒子に $1, 2, \ldots, N$ と名前をつけよう。粒子 j の位置と運動量をそれぞれ $\boldsymbol{r}_j, \boldsymbol{p}_j$ とすれば、全系の状態は位置と運動量の組 $(\boldsymbol{r}_1, \ldots, \boldsymbol{r}_N, \boldsymbol{p}_1, \ldots, \boldsymbol{p}_N)$ で指定される。これらをまとめて $\Gamma = (\boldsymbol{r}_1, \ldots, \boldsymbol{r}_N, \boldsymbol{p}_1, \ldots, \boldsymbol{p}_N)$ と略記する。全ての Γ からなる集合（つまり、系の全ての状態を集めたもの）を相空間 (phase space) と呼び $\mathcal{P}$ と書く。状態 Γ のエネルギーを $H(\Gamma)$ とする。

古典力学系では、エネルギー殻を決める幅 δ を 0 にした極限でのミクロカノニカル分布を考えるのが便利だ。物理量 $\hat{A}$（相空間上の関数 $A(\Gamma)$）の期待値は、

$$\langle \hat{A} \rangle_U^{\mathrm{MC}} := \frac{\int d\Gamma\, A(\Gamma)\, \delta(H(\Gamma) - U)}{\int d\Gamma\, \delta(H(\Gamma) - U)} \tag{4.1.3}$$

である。$d\Gamma := d^3\boldsymbol{r}_1 \cdots d^3\boldsymbol{r}_N\, d^3\boldsymbol{p}_1 \cdots d^3\boldsymbol{p}_N$ は $6N$ 次元の相空間上の積分（ルベーグ測度）である。エネルギーが U に等しい状態の集合を $\Omega_U := \{\Gamma \in \mathcal{P} \,|\, H(\Gamma) = U\}$ と書こう。(4.1.3) の右辺での平均を定める Ω_U 上の測度をミクロカノニカル測度と呼ぶ。

系の初期状態を $\Gamma(0) \in \Omega_U$ とし、それが時間発展した状態を $\Gamma(t)$ とする。時刻 t での物理量 $\hat{A}$ の値は $A(\Gamma(t))$ である。また、エネルギー保存則により、任意の t において $\Gamma(t)$ は Ω_U の中にある。系の時間発展が十分に複雑なら、時間が経過すると、状態 $\Gamma(t)$ は相空間の中を複雑に動きまわり、Ω_U の全体を（ほぼ）くまなく訪れると期待できる。また、古典力学の時間発展は相空間での体積を保存するというリウヴィル[*26]の定理があるから、この期待が正しければ、目標だった長時間平均とミクロカノニカル平均の等式

$$\lim_{\mathcal{T} \nearrow \infty} \frac{1}{\mathcal{T}} \int_0^{\mathcal{T}} dt\, A(\Gamma(t)) = \langle \hat{A} \rangle_U^{\mathrm{MC}} \tag{4.1.4}$$

が成立しそうだ。これがボルツマンの着想に始まる**エルゴード仮説** (ergodic hypothesis) である。

[*26] Joseph Liouville (1809–1882) フランスの数学者。微分方程式の研究など、物理に関わる業績も多い。

このアイディアは、その後、主に数学の立場から精密に研究された*27。もしミクロカノニカル測度が力学の時間発展について**エルゴード的** (ergodic) であるなら、（ミクロカノニカル測度で測って）ほとんど全ての初期値 $\Gamma(0)$ について、任意の（マクロな物理量とは限らない）物理量 $\hat{A}$ に関する等式 (4.1.4) が成り立つことが証明されている。これは、バーコフ*28によるエルゴード定理*29の帰結である。具体的な力学の問題においてミクロカノニカル測度がエルゴード的になるかどうかを判定する（そして、そのことを示す）のはきわめて困難な問題だが、シナイ*30の先駆的な研究以来、いくつかの例でエルゴード性が示されている。また、近年の研究からカオス的な挙動を示す系はエルゴード性（あるいは、エルゴード性にかなり近い性質）をもつと予想されている。それが正しければ、平衡状態をミクロカノニカル分布で記述することへの理論的なサポートが得られる*31。

エルゴード性が満たされれば、マクロな系の性質を持ち出さずに、平衡状態への緩和が説明できるという（興味深いが、実は、うまくいかない）論法がある*32。簡単に紹介して、問題点をみておこう。エルゴード性 (4.1.4) は $\mathcal{T} \nearrow \infty$ の極限での等式だから、ここから、十分に長い時間 $\mathcal{T}$ について $\mathcal{T}^{-1}\int_0^{\mathcal{T}} dt\, A(\Gamma(t)) \simeq \langle\hat{A}\rangle_U^{\mathrm{MC}}$ がいえる。つまり、$\mathcal{T}$ 程度の時間に渡って物理量の値を平均すればミクロカノニカル平均 $\langle\hat{A}\rangle_U^{\mathrm{MC}}$ が得られるということだ。これで、$\mathcal{T}$ 程度の時間が経てば系が平衡状態に緩和したということが（ほぼ）

*27 統計力学の基礎という文脈を離れて、**エルゴード理論** (ergodic theory) と呼ばれる実りの多い数学の一分野が生まれた。数学のエルゴード理論は、統計力学への数理的なアプローチにも「逆輸入」されてきわめて強力な武器になっている。

*28 George David Birkhoff (1884–1944) アメリカの数学者。

*29 進んだ注：今の状況にあわせて、正確な命題を述べる。Ω_U 上の力学の時間発展が定まっているとする。Ω_U 上の不変測度（時間発展で形を変えない測度）$\mu(\cdot)$ がエルゴード的とは、時間発展について不変な任意の（$\mu(\cdot)$ で可測な）部分集合 $\mathcal{S} \subset \Omega_U$ が、$\mu(\mathcal{S}) = 0$ または $\mu(\mathcal{S}) = 1$ を満たすことである（ここで $\mu(\Omega_U) = 1$ と規格化している）。エルゴード定理によれば、もし $\mu(\cdot)$ がエルゴード的なら、$A(\Gamma)$ を（$\mu(\cdot)$ について）可測な任意の関数するとき、（$\mu(\cdot)$ で測った）ほとんどすべての初期値について (4.1.4)（の右辺を $\int d\mu(\Gamma)\, A(\Gamma)$ で置き換えた等式）が成立する。

言葉の問題だが、測度を固定し、時間発展がエルゴード的かどうかを問うことも多い。今の設定では、ここで述べたように、力学を一つ決めた上で、様々な測度（確率分布）を考える方が自然だろう。また、ミクロカノニカル測度が不変であることは、リウヴィルの定理の帰結である。

*30 Yakov Grigorievich Sinai (1935–) ロシアの数学者。確率論、力学系などで重要な業績を挙げた。数学的に厳密な統計力学にも貢献がある。1993 年にアメリカに移った。ちなみに、私はシナイ先生のプリンストンのお宅に夕食に招かれたことがある。

*31 進んだ注：デリケートな問題だが、等式 (4.1.4) は「（ミクロカノニカル測度で測って）ほとんど全ての初期状態 $\Gamma(0)$」について成立するのであり、「全ての初期状態 $\Gamma(0)$」について成立するわけではない、という点には注意が必要だ。実際、エルゴード性が成り立つカオス的な力学系にも、時間について周期的で、決して平衡状態に緩和しない解が必ずあることが知られている。

*32 過去には、エルゴード性を平衡統計力学の基礎に据えようという考えもあった。エルゴード仮説を着想したボルツマン自身がこの性質の必要性をどこまで感じていたのかは、はっきりしない。ボルツマンは、相空間を微小領域に分割した設定でエルゴード仮説を定式化している。これを、エーレンフェスト夫妻が連続な相空間上の議論に「整備」し直したことで、エルゴード仮説は（物理的にも、数学的にも）かえって的を外したものになったとの分析が [14] にある。

いえそうだ。しかし、$\mathcal{T}$ をどれくらい大きくとればいいのかという点に本質的な問題がある。エルゴード性の描像では「状態 $\Gamma(t)$ が Ω_U の全体をくまなく訪れる」という機構によって緩和が導かれるわけだが、、$\Gamma(t)$ が Ω_U 全体をくまなく訪れるのにかかる時間は、一般には、とてつもなく長いのである。例えば、一辺 10 cm の立方体の中をたった一つの粒子がくまなく旅するだけでも、少なく見積もっても、数年のオーダーの時間がかかってしまう[*33]。

もちろん、$\hat{A}$ がマクロな物理量なら、$A(\Gamma(t))$ はもっとずっと速く平衡値に緩和する。それは、エルゴード性ではなく、「エネルギー殻の中のほとんどの状態はマクロに見ればそっくり」という性質に基づく緩和の機構（図 4.3）が働くからだ。一方、物理量 $\hat{A}$ が、マクロな量でなく、力学の詳細に依存するミクロな量[*34]であっても、（系がエルゴード的なら）等式 (4.1.4) は成立する。この場合、$A(\Gamma(t))$ が平衡値に緩和するにはもちろん非現実的に長い時間が必要になる。エルゴード性のみによる緩和の説明は、マクロな物理量とミクロな物理量を区別しないので、少なくとも統計力学の設定では、的を外しているということだ。

量子力学系の場合 — エネルギー固有状態熱平衡仮説 (ETH)

量子力学系でも、(4.1.2) 右辺の長時間平均を解析する試みがある。

任意の初期状態 $\psi(0) \in \mathcal{H}_U$ をとり、脚注 *18 と同様に、規格化されたエネルギー固有状態によって $\psi(0) = \sum_j c_j\varphi_j$ と展開する。時刻 t での量子状態は $\psi(t) = \sum_j c_j\, e^{-iE_jt/\hbar}\,\varphi_j$ である。ここで、エネルギー固有値に縮退がないこと（$j \neq k$ なら $E_j \neq E_k$）を仮定すると、期待値 $\langle\psi(t),\hat{A}\,\psi(t)\rangle$ の長時間平均について、

$$\lim_{\mathcal{T}\nearrow\infty}\frac{1}{\mathcal{T}}\int_0^{\mathcal{T}} dt\,\langle\psi(t),\hat{A}\,\psi(t)\rangle = \sum_j |c_j|^2\langle\varphi_j,\hat{A}\,\varphi_j\rangle \tag{4.1.5}$$

という等式が示される[*35]。

十分に複雑なマクロな量子系では、エネルギー殻 $\mathcal{H}_U$ に属するエネルギー固有状態の**全て**がマクロには区別がつかない（よって、平衡状態である）という予想がある。これは R6 ページの「マクロな量子系の基本的な性質」と似ているが、ずっと強い主張で、**エ**

---

*33　「くまなく」という意味の解釈も難しいが、たとえば、立方体を一辺が 10^{-7} m の小立方体に分割し、粒子がこれら 10^{18} 個の立方体の全てを訪れるとする。粒子は最低でも、$10^{18}\,10^{-7}$ m $= 10^{11}$ m の距離を移動する必要がある（実際には、そんなに能率的に動きまわるはずはないので、桁違いに長い距離を移動する必要がある）。仮に 1000 m/s の速さで進んだとしても、この距離を移動するのに要する時間は 10^8 s、つまり三年くらいになる。

*34 例えば、相空間の中に小さな領域 $S \subset \mathcal{P}$ をとり、$\Gamma \in S$ なら $A(\Gamma) = 1$、$\Gamma \notin S$ なら $A(\Gamma) = 0$ とする。

*35 進んだ注：$\langle\psi(t),\hat{A}\,\psi(t)\rangle = \sum_{j,k} e^{i(E_j-E_k)t/\hbar}c_j^* c_k\langle\varphi_j,\hat{A}\,\varphi_k\rangle$ だが、縮退がないことから、$j \neq k$ の項は振動し長時間平均をとるとゼロになる。この等式は（マクロな物理量とは限らない）任意の物理量 $\hat{A}$ について厳密に成り立つ。

ネルギー固有状態熱平衡仮説（多くの文献では、**固有状態熱化仮説**） (energy eigenstate thermalization hypothesis, ETH) と呼ばれている。ETH が正しければ、任意のマクロな物理量 $\hat{A}$ について、(4.1.5) の右辺で $\langle\varphi_j, \hat{A}\,\varphi_j\rangle \simeq \langle\hat{A}\rangle_U^{\mathrm{MC}}$ が成り立つということになり、

$$\lim_{\mathcal{T}\nearrow\infty}\frac{1}{\mathcal{T}}\int_0^{\mathcal{T}} dt\,\langle\psi(t), \hat{A}\,\psi(t)\rangle \simeq \langle\hat{A}\rangle_U^{\mathrm{MC}} \tag{4.1.6}$$

が得られる。ねらい通り、エネルギー殻の中の任意の初期状態 $\psi(0)\in\mathcal{H}_U$ について、長時間平均がミクロカノニカル平均と一致することが示されることになる。ここで、(4.1.6) はマクロな物理量 $\hat{A}$ のみについて期待される性質であることを強調したい。エルゴード性 (4.1.4) が任意の物理量 $\hat{A}$ についての命題であるのとは対照的である。

ETH は、古くはフォンノイマン[*36]の着想にまで遡るが、今世紀になって主に数値計算によって研究が急激に進み、多くのマクロな量子系で成立すると考えられている。とはいえ、この方向で平衡統計力学の基礎的な理解がどこまで進むか未だわからない。今後の研究の進展を待とう。

[*36] 78 ページの脚注 30 を見よ。