数理解析研究所講究録
第405巻 1980年 1-11

統計力学における二三の基礎的な問題

東大理学部　　久保 亮五
(現在 京大基礎物理学研究所)

1. 等重率原理とエルゴード定理

いうまでもなく，平衡系の統計力学は等重率原理をその基礎としている。すなわち

熟成した孤立系においては，そのミクロ状態の一つ一つは等しい確率をもつ。

ことさら熟成(aged)などと変った言葉を使ったのは，平衡という言葉を少し注意して使い分けるためである。等重率原理を認めれば，確率モデルとして microcanonical ensemble が設定され，種々の物理量の平均値，もっと一般にはそれらの確率法則をこれから導びくことが統計力学の課題となる。ミクロ状態の集合を $\mathcal{M}$ とし，その要素を P とする。ある力学量 f の ensemble average は

$$\langle f \rangle = \sum_{\mathcal{M}} f(P) \Big/ \sum_{\mathcal{M}} 1 \qquad (1)$$

である。古典的にはエルゴード面上での平均

$$\langle f \rangle = \int \frac{f(P)\, d\sigma}{|\mathrm{grad}\, H|} \Big/ \int \frac{d\sigma}{|\mathrm{grad}\, H|} \qquad (2)$$

量子的にはPは系の量子状態のひとつひとつである。

等重率原理の証明はエルゴード定理によって与えられると考えられている（そう考えない人々もいる）。~~古典論~~でいうとエルゴード定理は，ある位相関数 $f(P)$ について

$$\bar{f} = \langle f \rangle \tag{3}$$

のように表現される。こゝに $\bar{f}$ は長時間平均で，

$$\bar{f} = \lim_{\tau \to \infty} \bar{f}_\tau \tag{4}$$

ただし，$\bar{f}_\tau$ は時間 τ にわたる時間平均

$$\bar{f}_\tau = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau f(P, t)\, dt \tag{5}$$

Pは $t=0$ での位相点，そこから出発した運動を P_t とし，

$$f(P, t) = f(P_t) \equiv f_t \tag{6}$$

と記す。$\bar{f}_\tau$ はPによるが，$\bar{f}$ はPによらない（Birkoffの第1定理）。

ふつう，$\bar{f}$ が f の観測値だという。しかし物理的な測定に要する時間がいつもそんなに長いわけではない。対象を相手にしている時間を観測時間 T_{obs} と呼んで，測定時間とは区別する。測定時間を T_m とし，T_m は充分短かく，T_{obs} の間には何回も測定ができ，f_t の変化を追跡することができると考える。測定される f_t の値は厳密には f_t そのものでなく

T_m についての時間平均

$$\hat{f}_t = \frac{1}{T_m}\int_t^{t+T_m} f_{t'}\,dt' \qquad (7)$$

であろう。これは時間についての粗視化である。このような粗視化は統計力学において本質的な意味をもっているが，こゝではしばらく措く。

(7) の $\hat{f}_t$ も，ひとつの位相関数であるから，一般に位相関数 f_t としてこういうものも含めておく。熟成した系で，f_t の時系列をひとつの確率過程とみなそう。f_t の functional として

$$F[f_t, \xi, P] = \exp\left\{ i\int_0^\infty \xi(t') f(P, t+t')\,dt' \right\} \qquad (8)$$

を考える。こゝに $\xi(t')$ は任意の関数，P は初期位相である。これもまたひとつの位相関数である。これについてエルゴード定理

$$\overline{F[f_t, \xi, P)} = \langle F(f_t, \xi, P) \rangle \qquad (9)$$

が成立つとすれば，確率過程 f_t は定常であり，等重率原理による初期集団から出発して力学系の運動によって生成されることになる。

エルゴード性は一般には，力学系の性質とともに，考える位相関数の性格に依ってもよいことである。もし，位相関数をあまり限定することなく，一般的に (9) までを含めたエル

ゴード定理が証明されるならば、それは等重率の原理の証明として受取ってよさそうに思われる。

2. エルゴード的な時間

さて、エルゴード性は再帰性に関係している。もし再帰性がなければ $\mathfrak{M}$ の集合の一部は aged system では実現されていないことになる。もちろん、再帰の概念は、位相空間の各点に賦与すべき近傍 $\varepsilon(P)$ の定義によるが、然るべき定義をしたとして再帰時間を $T_{rec.}$ としよう。また

$$\overline{f_\tau} \sim \overline{f} \qquad \tau > T_{erg} \tag{10}$$

であるような時間 T_{erg} をエルゴード的な時間 ergodic time と呼ぶことにしよう。エルゴード定理が再帰性と分ち難いものならば

$$T_{erg} > T_{rec.} \tag{11}$$

と考えなければなるまい。

ところで、マクロな系については、$T_{rec.}$ は恐ろしく長い筈である。たとえば、箱にはいった気体分子 N 個が、$t=0$ ではその一部分にかたまっているなど、著しく不均一な状態にあったとしよう。時間の経過とともに気体は均一な平衡状態に向う。この変化に要する時間は緩和時間 $T_{relax.}$ である。これはもちろん、系の性質、不均一性によるが、ともか

く物理的な時間である。再帰定理によれば，不均一な初期状態へも必らず再帰する。ただその再帰時間は宇宙の生命よりももっともっと長いから，平衡への非可逆的な進行しか経験されない。不均一な状態の集まりは非平衡に対応する部分集合 $\mathcal{M}_{noneq.}$ を形成し，均一な状態は平衡に対応する集合 $\mathcal{M}_{eq}$ をつくる。

$$\mathcal{M} = \mathcal{M}_{eq} + \mathcal{M}_{noneq} \tag{12}$$

であるが，$\mathcal{M}_{eq} \gg \cdots \gg \mathcal{M}_{noneq.}$，$\mathcal{M}$ のうちの圧倒的な大部分は平衡状態で占められている。したがって aged の状態では殆んど確実に平衡状態が実現されているのである。しかし，$\mathcal{M}_{eq}$ に属するミクロ状態の再帰時間は，平衡 → 非平衡の時間と同程度以上に長い。すなわち，マクロな系においては一般に Poincaré の再帰時間 $T_{rec.}$ は現実とは全くかけ離れた長さである。したがって，このような再帰性に結びついたエルゴード定理は物理学とは関係がない話といわなければならない。

$T_{rec.}$ がそのように長いとすれば観測時間 T_{obs} のあいだに $\mathcal{M}$ の中で訪されるミクロ状態は実はその中のごくごく小さな一部分にすぎない。とすれば，等重率原理の意味は何だろうか。もともとは，$\mathcal{M}$ のそれぞれのミクロ状態が等しい確率で実現される，というのであるが，実際にはそんなこ

とはあり得ない。一方，aged system が平衡にある，というのはミクロ状態に等重率を与えればこそである。ここには一つのジレンマがある。

このジレンマを解く鍵は，物理的な系のもつ高い対称性にあると思われる。同種の粒子は本質的に indistinguishable である。古典的には N 個の粒子系の位相空間は $N!$ 重の重なりをもっていて，ミクロ状態は distinguishable の場合の $1/N!$ に減らされる。これは明らかに T_{rec} をずっと短かくする。

しかし，これだけではまだ足りない。多分，$T_{obs} \sim T_{relax}$ くらいの時間のあいだに実現され得る（許され得る）$\mathcal{M}$ の部分集合 $\mathcal{M}_1$ は $\mathcal{M}_{eq}$ の良いミニアチュアになっているものと思われる。もしそうであれば，$\mathcal{M}$ 全体に等重率原理を仮定することはすくなくも結果としては正しい答を与える。なぜならば $\mathcal{M}$ は実質的に $\mathcal{M}_{eq}$ と同等であるからである。

体積 V の箱に隔壁をつくり V/n の小室にこれを区分し，各々に N/n の分子をいれる。この操作によって，粒子の不均一な分布に対応する非平衡状態は，$\mathcal{M}$ の中から大幅に除かれてしまう。一つの小室に閉じこめられた気体のミクロ状態の集合を $\mathcal{M}_1$ とすれば

$$\mathcal{M} \supset \mathcal{M}_1 \times \mathcal{M}_1 \times \cdots \times \mathcal{M}_1$$

この差は非平衡状態である。$\mathcal{M}_1$ は $\mathcal{M}_e$ の縮刷版であるが，

N/n が大きい限り，似たものである。$\mathcal{M}_1$ にエルゴード性を成立たせる時間が，物理的な時間 T_{obs} であればジレンマは解消する。

合金の問題などを考えるのに，試料の端から端まで観測時間のあいだに原子が migrate してゆかなくてもよい。等重率原理は fictitious ではあるが，平衡系を考える限りにおいてそれは正しい。

しかし，こう考えてくると，エルゴード定理を統計力学の基礎とするためには，あまりに抽象的な力学系でのエルゴード性では意味がないように思われる。多粒子系の漸近的性質としてこれを証明しなければならないのであろう。そのとき，物理的な系のもつ高い対称性，問題にする物理量の性格を含め，$T_{erg.}$ が物理的な時間をもつことを示さなければなるまい。

物理的な approach としてはこの観点は別に新しいわけではない。実際の多粒子系について，古典力学，あるいは量子力学の運動方程式から出発し，何らかの方法でこれを確率化することはたえず行なわれている。しかし，それらはそれぞれに妥当な近似を求めているので，エルゴード定理が元来目指したようなすっきりした一般性はもっていない。果してそのような一般性をもって多粒子系の統計力学の基礎を再び確

めることが可能かどうか、私にはたいへんむつかしい問題のように思われる。

3. 断熱定理と量子状態 熱力学第3法則

エルゴード定理のもう一つの役割は断熱定理の証明である。自由度が小さい多重周期系ならば、古典的にも量子的にも断熱定理ははっきりした意味をもっているが、多体系ではそう簡単ではない。ハミルトニアン H がパラメタ a の関数であり、a がきわめて徐々に Δa だけの変化を行い、この過程においてエネルギー E が ΔE だけ増したとすれば、

$$\int_{H(a)<E} d\Gamma = \int_{H(a+\Delta a)<E+\Delta E} d\Gamma \qquad (13)$$

すなわち位相体積が不変量である、というのが周知の古典的断熱定理である。この証明には

$$\frac{\partial H}{\partial a} = -A \qquad (14)$$

に対して (3) の形のエルゴード定理が必要になる。

問題はふたたび、T_{erg} である。Δa の変化を行なわせる時間 T_{ad} は、$T_{ad} \gtrsim T_{erg}$ でなければならない。T_{erg} がバカバカしく長いのでは困る。常識的に $T_{ad} \sim T_{relax}$ について断熱定理が成立つ。そのためには (14) に対するエル

ゴード定理がこのような物理的時間について成立たねばならない。

熱力学的な意味ではこれは trivial のようにも思える。もしAが熱力学的な量であるならば，aged system において A は殆んど確実に平衡値をもつ。$\mathcal{M}$ の中の $\mathcal{M}_e$ において，もちろんそのゆらぎはあるが，ゆらぎは小さく，ほとんど一定値をもつ。ミクロ状態はまた，確実に $\mathcal{M}_e$ の中にあるから，その時間的発展においても A の値はほとんど一定である。したがって(3)が成立つ。

しかし，量子系において，~~量子数~~が断熱的不変だ，という小数自由度系での定理を，多体系に持ちこむことはできない。これは本質的に $T_{erg.}$ がミクロな意味では unphysical に長いからである。

多体系の状態密度 $\Omega(E)$ は粒子数(自由度) N が大きい時

$$\Omega(E) \sim \frac{1}{\varepsilon_0} \exp\left\{N\phi\left(\frac{E}{N\varepsilon_0}\right)\right\} \qquad (15)$$

のような形をもつ。こゝに ε_0 はその系を特徴づけるあるエネルギーである。N をマクロな数とすれば，$\Omega(E)$ はひじょうに大きく，

$$\hbar/\delta E \sim \hbar\Omega \qquad (16)$$

はひじょうに長い。$\hbar/\delta E$ はあい隣る量子状態のエネルギ

一差で，(16)は古典的には $T_{rec.}$ に当る。 $T_{rec} \gg \gg T_{obs}$ ということは，観測時間が物理的な長さである限り，マクロな多体系における個々の量子状態は全く unphysical なものであることを意味している。

孤立系のミクロ状態の一つ一つを，系全体の量子状態の一つ一つということは方便であって文字通り受取るべきではないであろう。あるエネルギーの幅 ΔE の中にある量子状態のすべては，あるヒルベルト空間を定義しているだけである。

マクロな多体系については，その基底状態もやはり unphysical であろう。エネルギー最低の量子状態が唯一つ存在する，といってみたところであまり意味はない。熱力学第3法則が量子法則であるにはちがいないが，$S = k \log W$, $W = 1$ だから $S = 0$ というのは本当の証明にはならない（しかし，むつかしいことをいうと初学者を迷わすので，私もそうは書いたが，本当はいけないのだと思う）。

その意味では，熱力学第3法則には証明がない。理想的なフェルミ粒子，ボーズ粒子系についてはもちろん証明は容易であるが，相互作用のある系について一般的な証明はどうしたらよいのであろうか。最低状態というよりも，最低状態とその付近について粒子数 N が大きいところでの漸近的性質をしらべ，$T \to 0$ で

$$S(T)/N \to 0$$

であることもいわなければならない。これもまた，統計力学の基礎として残された問題である。

統計力学はもう100年を越えた。この半世紀，四半世紀の間に面目を一新した進歩があった一方，残っている問題はいつまでも残っている。それも本当に基礎的なところである。そういうことは物理では必ずしもめずらしくはなく，「証明」がなくても確かなことは間違いない。しかし間違いはなくても，その意味がわかっているだろうか。量子力学的観測の問題なども似た例である。

こゝでは，マクロな系の大きさに関連する問題を取上げてみた。統計力学の基礎づけとしては，大きさについての漸近的性格に正面から取組まないと本当ではないのではないか，ということである。話は平衡系に限ったが，非平衡系でも同じことであろう。非平衡系には平衡系の場合のような一般的原理はない。かろうじて線型応答理論のようなものが，限られた範囲でこれに当るが，これは平衡系統計力学を基礎とするところに一般性の根拠があるのである。

結局，考えはまとまらないが一つの心覚えとしてこれを書いた。大変おそくなったことをお詫びする。1980. 9. 22