

ブラウン運動と非平衡統計力学

田崎 晴明

水の中に浮かんだ小さな粒子が示す「もによもによ」とした不規則な運動を調べることで、目に見えない分子の個数を数えることができる — これが、アインシュタインが1905年に発表した「ブラウン運動の理論」だ。ミクロな世界とマクロな世界のかかわりについての深い洞察にもとづく美しい理論である。ここでは、この理論をできるだけわかりやすく解説する。さらに、アインシュタインの理論がその後の（今日までつづく）非平衡統計力学の研究に本質的な影響を与えたことにも触れる。

1 はじめに

1.1 ブラウン運動

私の大学には、一年半ほど前にできたばかりの生物物理学の研究室がある。理学部棟の地下の無塵室に据えられた頑丈な台の上に、この研究室の売り物である、真新しい顕微鏡と光ピンセットのシステムが組み上げられている。この装置を使って進められているわくわくする研究 — 地球上の最小のモーターである、細胞内の分子モーターの回転機構を物理的に解き明かすこと — について語りたい気持ちはやまやまだが、それは別の機会に譲るしかない。今回、私はこの高級な装置を使って、ブラウン運動を実際に見せてもらったのだ。

顕微鏡のレンズの下にあるのは、二枚の薄いガラス板に挟まれた厚さ 0.05 mm ほどの水の層。ただし、水の中には、直径 $1 \mu\text{m}$ のポリスチレン製の球（ビーズと呼ばれる）が数多く漂っている。顕微鏡を覗くと（顕微鏡の画像を映し出すモニターを見ると）ビーズたちが、休みなく、もによもによもによと、怪しげに動き回っているのが見える。どちらかに向かって動いていくのでもないし、円運動や振動をするのでもない。一つ一つのビーズが勝手に、もによもによとでたらめに動いていく。これが、ブラウン運動だ² (図 1)。

いったい、ビーズたちは、何の動力で動いているのか？ 本当はそれについてじっくり考えることでブラウン運動をめぐる素晴らしい物語を始めたいのだが、ここでは、せっかちにも答えを最初から書いてしまおう。顕微鏡を覗いてもビーズのまわりには何も見えないが、もちろん、そこには小さな水分子がたくさんある。

¹物理学会主催 2004 年度科学セミナー「アインシュタインと 21 世紀の物理学」テキスト (2004 年 7 月)。単行書「アインシュタインと 21 世紀の物理学」(日本評論社、2005 年) 収録にあたり若干の修正と加筆をおこなった。なお、web での本稿の公開については、出版社の了解を得ている。

²十九世紀前半にブラウンが詳しく研究した。ブラウンは、偉大な植物学者で、植物の細胞の核の発見者(かつ命名者)であり、また、ダーウィンの助言者の一人であった。ブラウン運動の歴史やその意義については、[1, 2]をおすすめする。

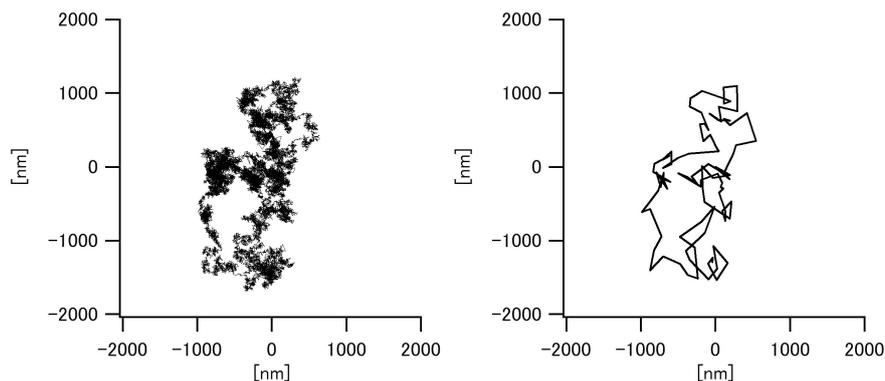


図 1: ビーズのブラウン運動の軌跡。同じ 3.3 秒間の運動について、左は 1/8000 秒ごと、右は 1/30 秒ごとの位置を線で結んだもの。(学習院大学西坂研究室提供)

水分子の直径はおおよそ 3×10^{-10} m だから、ビーズの直径の約一万分の三。そして、(私たちにとっては、小さな) ビーズが占めるのと同じ体積のなかの水分子の数は、およそ百七十億個³。想像を絶する数だ。これら水分子の一つ一つは、室温では平均でおおよそ 500 m/s という高速で⁴あらゆる方向に動き回っていると信じられている。それが次から次へとビーズに衝突する — 大ざっぱにみつると 1 秒間に 10^{19} 回ほど⁵。個々の衝突で水分子がビーズに与える影響はごくわずかだが⁶、衝突がこれほど無数にくり返せば、その影響が積み重なってビーズが動き出すということがあってもよい。それが、私がみせてもらった「もによもによ」だ。そして、この不可思議なビーズの運動こそが、ミクロな原子分子の世界と、マクロな世界を結び付ける鍵となり⁷、原子論や統計力学の確立のために本質的な役割を果たしたのである。

1.2 原子論、統計力学、そして、アインシュタインの理論

十九世紀に完成された**熱力学**は、マクロな世界での種々の物質のふるまい、とくに、熱や仕事によるエネルギーの授受を記述する、きわめて普遍性が高く、実

³水の分子量と、水の比重と、アボガドロ数を知っていれば、計算できる。

⁴エネルギー等分配則より平均速度を $v = \sqrt{2kT/m} = \sqrt{2RT/M}$ とみつもった。 k はボルツマン定数、 $R \simeq 8.31$ J/(K mole) は気体定数、 $M \simeq 18$ g は水 1 モルの質量である。

⁵ビーズの半径を a とする。すべての水分子が同じ速度 v で同じ方向に動いているとすると、時間 t のあいだに、 $\pi a^2 vt$ の円筒状の体積の中にある水分子が (静止した) ビーズに衝突する勘定になる。水分子が等方的に飛び回っている場合も、衝突数はほぼ同じだろう。

⁶ビーズの質量はおおよそ 6×10^{-16} kg。ビーズの質量に対する水分子一個の質量の比はほぼ 5×10^{-11} だ。

⁷私たちの目に見える大きさをマクロ (macroscopic)、目に見えない大きさをミクロ (microscopic) という。ブラウン運動するビーズは、顕微鏡で辛うじて見えるが、水分子の影響も直接に受けるから、マクロとミクロの狭間にあるといえる。

用的で、かつ、数理的にも美しい理論体系である。熱力学は、マクロな系の「中身」がどうなっているかを問うことなく、そこに見いだされる普遍的な関係を論じる体系だった。それだから、既に完成されていた力学を用い、熱力学の背後にある「からくり」を理解し、より強い予言能力をもった物理の理論を作ろうという動きが現れたのは必然的な流れだったろう。それが統計力学である。すべての物理系は目に見えない小さな原子や分子から構成されていること、そして、これら原子・分子は力学の法則に従うことを前提にして、(熱力学を含む)マクロな世界の法則や現象を導き出すための視点と方法が開拓されたのである。

平衡状態と呼ばれる「すべてがバランスした」状態を記述する**平衡統計力学**の体系は、十九世紀の終わりから二十世紀のはじめにかけて、ボルツマンやギブスによって完成された。アインシュタインも「奇跡の年」に先立つ1902年と1903年に平衡統計力学の基盤に関わる論文を発表している。これらは、現代から見ても、統計力学の核心をつく本質的な仕事である。アインシュタインは、その研究生生活のごく初期から、ミクロな世界とマクロな世界の論理的関連を見いだすことに深い関心を持っていたのである⁸。

さて、二十世紀のはじめ、平衡統計力学の体系が整備され関連する研究が発展しても、一つの本質的な問題が残されていた。それは、統計力学の前提になる、原子・分子の存在についての証拠が完全ではなかったことだ。「原子などギリシャの昔から知られていたはず。相対論のような現代的物理が生まれる時期になって、いったい何を言っているのか？」と思われるかもしれない。しかし、つねに経験事実と照らし合わせることで、理論的命題の信憑性と必然性を厳しく判定すべしという現代科学の精神に立てば、目に見えず触れることも数えることもできない分子や原子の存在を認めることは自明とはほど遠いのである⁹。

アインシュタインは、まさに、この点を深く深く考え抜いた。そして、(ビーズのような)微少な粒子の水中での運動を観察すれば、水分子の存在についての決定的な証拠がつかめるという理論を1905年の論文で発表したのである。アインシュタインにブラウン運動についての詳しい知識はなかったという。「分子の存在を検

⁸せっかくなので、少しスペースを割いて、アインシュタインの初期の業績を振り返ってみよう。彼の第三論文から第九論文までのタイトルと投稿の日付を列挙すると、3 熱平衡と熱力学第二法則に関する運動論 (1902/6/26), 4 熱力学の基礎についての一つの理論 (1903/1/26), 5 熱に関する一般的な分子理論 (1904/3/29), 6 光の発生と転換に関する一つの発見的な見方について (1905/3/17), 7 分子の大きさの新しい測定法 (学位論文) (1905/4/30), 8 静止液体中に浮遊する小さな粒子における、熱の分子運動論から要求される運動について (1905/5/11), 9 運動する物体の電気力学について (1905/6/30) となっている (ちなみに、第一と第二論文は、どちらかというと習作的な仕事とされている)。驚異的とか奇跡的といった言葉でも表しがたい創造力を発揮していることは今さら言うまでもないが (そもそも、上のリストでは「奇跡の年」1905年の半ばまでしか来ていない! この年には、このあとも論文を書いているのだ)、相対論の9を除いたすべての論文が「ミクロとマクロの関連」をテーマにしていることに注意したい。特に3, 4, 5は統計力学についての論文であり、光量子仮説の6も基本的には統計力学を基調としている。そして、学位論文の7とこの解説のテーマである8が、分子の実在を中心課題にした論文なのだ。

⁹先にあげた書名「誰が原子をみたか」は冗談でもシャレでもない。科学に接する者が今日でも厳しく自分に問うてみるべき問いなのである。

証すべし」という課題を突き詰めた結果、ブラウン運動の（理論からの）再発見をおこなったといってもよいだろう。

アインシュタインが、ブラウン運動の理論において、平衡統計力学の枠を越え、粒子の流れのある非平衡の問題を扱っていることも注目に値する¹⁰。実は、百年以上前に完成された平衡統計力学とは異なり、非平衡系を扱う統計力学は二十一世紀の今日に至っても未完成なのだ。ミクロな世界の原子・分子の存在はもはや疑うべくもないし、一方で私たちがマクロな世界に生きているのも変えようのない事実だ — それも、平衡からはおそろしく隔たった世界に。私たちがこの世界を真に理解するには、ミクロとマクロを（非平衡の現象も含めて）論理的に結びつける統計力学は必須だといえる。非平衡系をあつかう統計力学の建設は、基礎物理学のきわめて重要な未解決課題なのである。そして、驚くべきことだが、百年前に作られたアインシュタインのブラウン運動の理論には、（来たるべき）非平衡統計力学がもつべき一つの本質がすでに現れているとさえ考えられている。この点については、本稿のさいごで簡単に議論したい。

本稿では、アインシュタインのブラウン運動の理論 — ビーズの「もによもによ」を観察することで、水分子の個数を数えられるという驚くべき理論！ — をできるだけ初等的に解説する。理科系の大学初年級レベルの知識があれば（時間さえかければ）理解できることを目指した。アインシュタインの1905年の論文の精神を伝えることも心がけたが、何カ所かで、議論をスムーズにするため（その後の物理の発展を踏まえ）現代的な「優等生的」論法を使ってしまったことをお断りしておく。本稿を読まれた後、原論文（英訳も邦訳もある）を繙き、アインシュタインと共に悶え悩みながら、同じストーリーをたどり直すのは、すばらしい知的体験になるだろう。

2 自由なブラウン運動と拡散方程式

2.1 外力のない一粒子の問題 — モデルの枠組

外力（水分子からのランダムな力以外の重力などの力）の働かない状況でのブラウン運動について、考えうるもっとも簡単なモデルをつくろう。ブラウン運動する粒子（たとえば、ビーズ）を以下では単に粒子とよぶ。

現実には、粒子は水中を三次元的に動きまわっているが、ここでは、粒子は一つの方向だけに一次的に動くとしよう。力学でよくやるように、本来の三次元的な運動を一方向に射影したと考える。今後は次元のことにはほとんど触れないが、これからの議論は（最後の節の「お話」も含めて）すべて三次元の問題に拡張できる。

現実の時間は連続に流れていく（ようだ）が、ここでは（アニメーションのよ

¹⁰これから具体例で議論するが、マクロな変化がいつさいなく、マクロな流れもないのが、平衡状態である。平衡状態でない状態は、まとめて、非平衡状態と呼ばれる。

うに) 時間が短い間隔 τ に区切られているとしよう¹¹。時間が τ たつごとに、水分子の衝突によって、粒子が「ポンと跳ぶ」チャンスがめぐってくる。これも話を簡単にするため、粒子は右ないしは左に定まった距離 a だけ動いて、そこで止まるとする¹²。さらに水分子の速度はバラバラだろうから¹³、このような「跳び」はまったくランダムに生じると仮定しよう。具体的には、あるパラメーター p があり、時間間隔 τ が経過するごとに、粒子は、1) 確率 p で右へ a だけ移動、2) 確率 p で左へ a だけ移動、3) (残りの) 確率 $1 - 2p$ で動かない — とする。さらに、この「意志決定」は毎回まったく独立におこなわれるものとしよう (図 2)。

パラメーター p は $1/2$ 以下の任意の値に固定する。たとえば $p = 1/6$ なら、粒子は、それぞれ $1/6$ の確率で右か左へ跳び、 $2/3$ の確率で動かない。これを実現するには、六つの面が完全に対等なサイコロを用意し、たとえば、「1が出たら右」、「2が出たら左」、「3から6が出たら休み」という双六のルールを決める。そして、時間 τ ごとに順番がまわってくるので、毎回、新たな気持ちでサイコロをふり、出た目に従って駒 (粒子) を動かせばよいのだ。

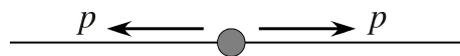


図 2: 時間が τ 経過するごとに、粒子は確率 p で右へ a 、確率 p で左へ a だけ進む。

2.2 確率を用いることについての少し長い注意

ブラウン運動についての話を進めたいところだが、確率の考えが登場したので、少し立ち止まって、確率についてページを割こう。この節では物理に確率を用いる意味について考え、次の節では数学的な確率の扱いを述べる

上では、「水分子の速度がバラバラなので確率を使う」と簡単に宣言した。しかし、どういう物理的過程が確率で記述できるのかは決して簡単な話ではない。たとえば、(理想的な) サイコロをふったとき、1から6の目がそれぞれ確率 $1/6$ で出るとされる。これは、正確には、何を意味しているのだろうか？

「1から6のどの目がでるかを、われわれが事前にまったく知らなければ、すべ

¹¹これは、数学的な扱いを簡単にするための仮定で、ここに何か本質があるわけではない。実際、間隔 τ を十分に短くとれば、これは (まさに、アニメーションの場合と同様) ほとんど問題にならない。

¹²粒子の移動距離がつねに一定というのは明らかに不自然な仮定である。この点を修正したモデルでも、実は、大きなスケールでの粒子の運動は、今のモデルと同じになることが示される。これは、系のマクロなふるまいが、ミクロの詳細には依存しないという普遍性の好例である。

¹³正確にいうと、非常に近距離にある水分子はある程度いっしょに動いているので、水分子の速度が完全にバラバラとはいえない。しかし、粒子の表面で少し離れた点にぶつかる水分子たちの集団の動きは独立と見ていいだろう。時間的にも、きわめて短い時間を隔ててぶつかる分子の速度は相関しているが、これも、ある程度の時間をおいて見ればバラバラになるのだろう。この点については、以下ではいちいち断ることはしない。

て1/6の確率で出るとすればよい」という説明がある。一見、もっともらしいが、私たちが「知らない」ということを確率による記述の根拠にするのは無茶な話だ。たとえば、私たちは知らないだけで、サイコロに仕掛けがあり、いつでも1の目が出るということもあろう。それなら、確率での記述はただの誤りである。実際、この場合には、データをしばらく取ってみれば、確率1/6で各々の目が出るのではないことは容易に発見できる。つまり、

- 何度も何度も、くり返し観測したとき、1から6の目がほぼ等しい割合で出現する

のでなければ、確率による記述は意味がないということである¹⁴。

この基準だけでは十分でない。サイコロの目が何らかの（単純な）規則に従って機械的に決められている可能性もある。1から6が均等にでるような規則（たとえば、2,6,4,5,3,1を何度もくり返す）を採用していれば、上の基準は満たされてしまう。しかし、この場合にも、出る目の系列を調べれば、確率的な要素がないことがわかるだろう。よって、確率による記述を正当化するには、さらに

- くり返し観測したとき、1から6の目が、なんの規則性もなく出現する

ことが必要だといえる¹⁵。

よって、この節の冒頭の問いに答えれば、「理想的なサイコロを虚心坦懐に投げたとき1から6の目が確率的に現れる」というのは、以上の二つの基準が満たされているという主張なのだ。そして、経験によれば、それらは確かに満たされているのである。

これも考えてみれば不思議な話だ。サイコロといえども、その運動は力学の法則（ここでは量子効果や相対論効果は問題にならないからニュートン力学の法則）に従っているはずだ。だから、初期条件 — 投げ出す瞬間の位置、向き、速度、回転速度 — が定まれば、その後、空間をどう飛んで、机の上にどう着地し、どう転がって、どの面を上にして止まるかも、一通りに決まるべきである。実際、宙を飛んでいくサイコロ全体の運動（重心の運動）が高校物理で学んだ一様重力中の放物運動を（ほぼ正確に）再現することは、サイコロを投げてみればわかる。そして、ほどほどのコントロール力があれば、サイコロを机の上のねらった場所に着地させることもできる。これに対して、サイコロの回転運動（これこそが、どの目が出るかに大きく関わってくる）の方はそう易々とコントロールできるものではない。サイコロを投げ出すときに回転がはじまり、宙を飛ぶ間にくるくると何回転もするから、机に最初に接触するのがサイコロのどの部分かを予測するのさえほぼ不可能だ。さらに机に接した後のサイコロの運動は、どの角がどのよ

¹⁴2.3節で述べる大数の法則を参照。また、一般には、1から6の目がでる確率が等しい必要はない。 i の目がでる確率が p_i というサイコロの場合は、くり返し観測したとき、1,2,...,6の目が出る回数の比は p_1, p_2, \dots, p_6 の比に近づいていく。

¹⁵深く考えると、与えられたデータが「なんの規則性も持たない」というのが何を意味するかはきわめて難しい問題なのだが、ここでは、この点に深入りするのはやめておこう。

うに机にぶつかったか、といったきわめてデリケートな要素に大きく左右されるため、より一段と複雑かつ制御困難になる。そのため、最後にサイコロのどの面が上になるかは、実際問題として予測不能になる。また、六つの面それぞれが表になる割合は均等になるだろう。このようにして確率的なふるまいが生じていると考えて間違いない。

以上をまとめよう。サイコロの運動は、力学によって記述されるのだが、それは、

1. われわれに予想・制御しうる部分（空中での重心の運動）
2. 一般には、予想も制御もできない複雑な運動（回転運動の詳細や着地後の運動）

の二つの階層 — 私たちの「手に負える」部分と「手に負えない」部分といってもよい — に分離できる。そして、「手に負えない」後者については、力学による記述よりも、確率による記述がふさわしいのである。

ブラウン運動に話を戻そう。粒子の運動も無数の水分子の運動も、おそらくは、何らかの力学の法則に厳密に従っているのだろう¹⁶。だが、粒子に衝突してくる水分子の速度に注目すれば、サイコロのときと同様、いや、サイコロなどよりもはるかに明確に、私たちの「手に負える」部分と「手に負えない」部分へと分離できる。具体的には、

1. 衝突する水分子の集団の平均の速度やエネルギーは、水の（流体としての）流れと温度を通じて、測定・制御できる
2. 衝突する水分子一つ一つの速度はバラバラで、測定も制御も予測もできない

ということである。これが、粒子の運動を確率的に記述することの根拠になる。

2.3 確率の言葉についての簡単なまとめ

これから用いる確率の言葉や性質を簡単にまとめておこう。必要なのは、ごく初歩的な確率の知識だけである。

確率的に記述しうる物理系（たとえば、サイコロ）がある。系の「手に負えない部分」のふるまいを反映する物理量を**ランダム変数**と呼ぶ。たとえば「サイコロの目の値」は典型的なランダム変数だ。通常の変数 x, y, \dots と区別するため、ランダム変数にはハット (^) をつけて \hat{x}, \hat{y}, \dots のように書こう¹⁷。

\hat{x} をランダム変数とする。 \hat{x} そのものは確定した値をもたないが、確率的に x_1, x_2, \dots, x_n の n 通りの値のいずれかを取りうる（サイコロの目ならば、1, 2, 3, 4, 5, 6 の六通り

¹⁶ただし、分子の運動が正確に力学に従うことを実験で確かめるのは不可能だ。ブラウン運動の観測や、種々の統計力学の予言の検証は、その間接的な確認とみることができる。

¹⁷数学や情報理論の文献では、ランダム変数を X, Y, \dots のように大文字で表すことが多い。物理の文献ではそもそもランダム変数という考えが表に出ないことが多い。

の値)。 $i = 1, 2, \dots, n$ の各々について、ランダム変数 \hat{x} が値 x_i を取る確率を p_i とする。確率 p_i としては、不等式 $0 \leq p_i \leq 1$ を満たし、規格化条件 $p_1 + \dots + p_n = 1$ を満たす数なら、なんでも許される。

ランダム変数 \hat{x} の期待値 (平均値) $\langle \hat{x} \rangle$ を

$$\langle \hat{x} \rangle = x_1 p_1 + x_2 p_2 + \dots + x_n p_n \quad (1)$$

と定義する。ランダム変数 \hat{x} が平均としてどのような値をとるかの目安だ。たとえば \hat{x} が理想サイコロの目を表すなら、 $\langle \hat{x} \rangle = 1(1/6) + 2(1/6) + \dots + 6(1/6) = 3.5$ となる。

任意の二つのランダム変数 \hat{x}, \hat{y} について和の規則

$$\langle \hat{x} + \hat{y} \rangle = \langle \hat{x} \rangle + \langle \hat{y} \rangle \quad (2)$$

が成り立つ。また、 \hat{x}, \hat{y} が互いに独立、つまり互いに何ら影響を及ぼし合わないときには、次の積の規則が成り立つ。

$$\langle \hat{x} \hat{y} \rangle = \langle \hat{x} \rangle \langle \hat{y} \rangle \quad (3)$$

同じランダム変数 \hat{x} を、 N 回くり返して測定することを考える。異なった測定が互いに独立 (つまり、ある測定結果が別の結果に影響を及ぼさない) であるなら、測定回数 N をどんどん大きくしていったとき、以下のような**大数の法則**が漸近的に成り立つ。1) N 回の測定について \hat{x} の測定結果の算術平均をとると期待値 $\langle \hat{x} \rangle$ に一致する。2) N 回の測定の内で x_i が観測された回数は $N p_i$ に一致する。これらは、「確率」や「期待値」についての私たちの直感とよく一致する¹⁸。

2.4 外力のない一粒子の問題 — ブラウン運動の特性

(長い) 準備がおわったので、ブラウン運動のモデルに話を戻そう。

空間の座標を x と書く。はじめ、時刻 $t = 0$ で粒子は原点 $x = 0$ にいる。そして、2.1 節の確率ルールに従って運動する。時間刻みが N 回経過した時刻 $t = N\tau$ における粒子の位置を $\hat{x}(t)$ と書こう。 $\hat{x}(t)$ は (N を固定したとき) ランダム変数である。

$\hat{x}(t)$ は、各々の時間ステップでの粒子の左右への移動が積み重なったものだから、

$$\hat{x}(t) = \hat{e}_1 + \hat{e}_2 + \dots + \hat{e}_N \quad (4)$$

¹⁸サイコロを一回投げたとき 3.5 が出ると「期待」する人はいない。だが、サイコロを何万回も投げて、出た目の算術平均をとれば、きわめて 3.5 に近い値が期待される。同様に、理想的なコインを二回投げたときちょうど一回だけ表がでるというものではないが、二万回投げればほぼ一万回表がでるだろう。

と書ける。 \hat{e}_i は i 番目の時間ステップでの粒子の動きを表すランダム変数である。具体的には、2.1 節のルールに従って、

$$\hat{e}_i = \begin{cases} a & \text{確率 } p \\ -a & \text{確率 } p \\ 0 & \text{確率 } 1 - 2p \end{cases} \quad (5)$$

とする。よって期待値は

$$\langle \hat{e}_i \rangle = ap + (-a)p + 0(1 - 2p) = 0 \quad (6)$$

である。また、 $\langle (\hat{e}_i)^2 \rangle$ の期待値も以下のように求められる。

$$\langle (\hat{e}_i)^2 \rangle = a^2 p + (-a)^2 p + 0(1 - 2p) = 2pa^2 \quad (7)$$

粒子の運動を調べる。まず位置 $\hat{x}(t)$ の期待値を求めよう。位置 $\hat{x}(t)$ を \hat{e}_i の和として表した (4) と期待値の和の規則 (2) を (くり返し) 用い、(6) を代入すれば

$$\langle \hat{x}(t) \rangle = \langle \hat{e}_1 \rangle + \langle \hat{e}_2 \rangle + \cdots + \langle \hat{e}_N \rangle = 0 \quad (8)$$

となる。粒子の位置の期待値が 0 とわかったが、だからといって、粒子が動かないわけではない。単に、粒子が右向きにも左向きにも同じ確率で動きうるので、平均すれば正負がキャンセルして 0 になるというだけの話だ。これは、計算しないでもわかる。

粒子の移動距離を知るため、位置座標の二乗 $\langle (\hat{x}(t))^2 \rangle$ の期待値を調べてみよう。この量はつねにゼロ以上なので正負がキャンセルすることはない。まず (4) から、

$$(\hat{x}(t))^2 = (\hat{e}_1)^2 + (\hat{e}_2)^2 + \cdots + (\hat{e}_N)^2 + 2\hat{e}_1\hat{e}_2 + 2\hat{e}_1\hat{e}_3 + \cdots + 2\hat{e}_{N-1}\hat{e}_N \quad (9)$$

のように展開できる。最初の N 項は $(\hat{e}_i)^2$ という形の対角項であり、残りの $N(N-1)/2$ 項は $2\hat{e}_i\hat{e}_j$ ($i \neq j$) という形の非対角項である¹⁹。後者の期待値は積の規則 (3) と (6) より $\langle 2\hat{e}_i\hat{e}_j \rangle = 2\langle \hat{e}_i \rangle \langle \hat{e}_j \rangle = 0$ である。よって (7) を用いて、

$$\langle (\hat{x}(t))^2 \rangle = \langle (\hat{e}_1)^2 \rangle + \cdots + \langle (\hat{e}_N)^2 \rangle + \langle 2\hat{e}_1\hat{e}_2 \rangle + \cdots + \langle 2\hat{e}_{N-1}\hat{e}_N \rangle = 2pa^2 N \quad (10)$$

であることがわかる。ここで定数 D (後に拡散定数と呼ばれるようになる) を

$$D = \frac{pa^2}{\tau} \quad (11)$$

と定め、 $t = N\tau$ だったことを思い出すと、(10) は次の形に書ける。

$$\langle (\hat{x}(t))^2 \rangle = 2Dt \quad (12)$$

¹⁹一般の和の扱いに不慣れな読者は、 $N = 2, 3$ で試されるとよい。

$(\hat{x}(t))^2$ は粒子の移動距離の二乗だから、その期待値 $\langle(\hat{x}(t))^2\rangle$ の平方根をとれば、移動距離の大まかな目安が得られるだろう。(12)によれば、移動距離はおおよそ $\sqrt{2Dt}$ 、経過時間 t のルートに比例するのだ。いうまでもなく、ゼロでない速度で動くものの移動距離は時間 t に比例する。移動距離が \sqrt{t} に比例するのは、通常の意味での「速度」をもたない、奇妙な運動である。とくに時間 t がどんどん大きくなるときには、(普通の運動に比べると) ちっとも動かない、きわめてゆっくりした運動になる。これが、ビーズの「もによもによ」とした怪しい動きの本性だったのだ (図3)。

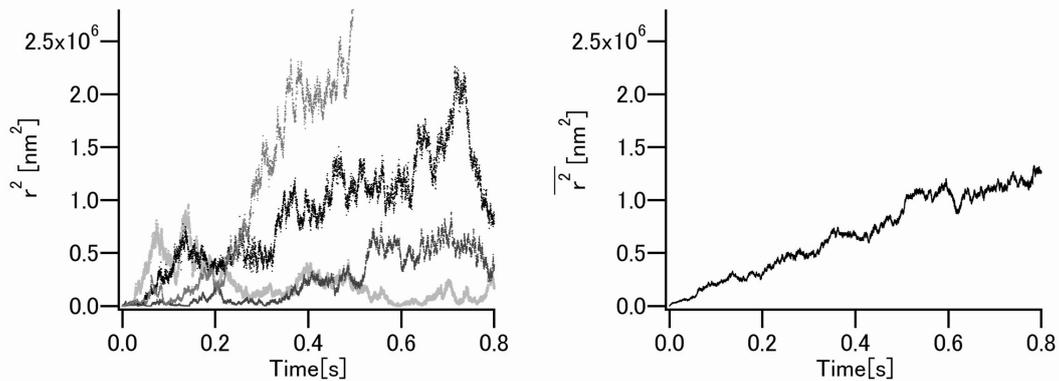


図 3: 実際のブラウン運動の (二次元的) 移動距離の二乗の時間依存性。左は四つの典型的なデータ。右は、それらを含む九つのデータについての平均。平均のふるまいは、かなり直線に近くなっている。(学習院大学西坂研究室提供)

2.5 外力のない多粒子の問題 — 拡散方程式

前節では単独の粒子の運動をみたが、ここでは、同じ粒子が数多く集まった状況を扱う。一つ一つの粒子は、独立に、これまでと同じランダムな運動をしよう²⁰。これは、水中に、たくさんのビーズやコロイド粒子が浮いている状況に対応する。

個々の粒子の動きを追うのはやめて、どの場所にどのくらい粒子がいるかに着目する。 $\rho(t, x)$ を時刻 t における場所 x での粒子数の密度とし、 $\rho(t, x)$ の時間変化を調べよう。

位置 x のまわりの幅 a の区間に着目する。時刻 t には、この区間の中に $a\rho(t, x)$ 個の粒子がある。時間刻み τ が経過すると、確率の規則に従って、これらの内の

²⁰独立に運動するということは、粒子どうしがぶつかっても何もおきずに「すり抜けて」しまうことを意味する。これは明らかに非現実的だ。ちゃんと衝突がおこるようなモデルについては、4.2節で簡単に触れる。

$pa\rho(t, x)$ 個が右に a だけ跳び、 $pa\rho(t, x)$ 個が左に跳ぶ²¹。同じように、この区間に向かって、右どなり（つまり、右に a だけ離れた）区間からは $pa\rho(t, x+a)$ 個の粒子が跳んできて、左どなりの区間からは $pa\rho(t, x-a)$ 個の粒子が跳んでくる。以上の粒子数のやりとりを式で表すと、

$$a\rho(t+\tau, x) = a\rho(t, x) - 2pa\rho(t, x) + pa\rho(t, x-a) + pa\rho(t, x+a) \quad (13)$$

となる。ここで $\rho(t, x)$ は t と x のなめらかな関数だとして²²。そして Taylor 展開

$$\rho(t+\tau, x) \simeq \rho(t, x) + \tau \frac{\partial \rho(t, x)}{\partial t}, \quad \rho(t, x \pm a) \simeq \rho(t, x) \pm a \frac{\partial \rho(t, x)}{\partial x} + \frac{a^2}{2} \frac{\partial^2 \rho(t, x)}{\partial x^2} \quad (14)$$

を (13) に代入し、さらに a^2/τ を一定に保ったまま、 $a \rightarrow 0$, $\tau \rightarrow 0$ とする極限をとる。これは、私たちが人工的に導入した時間刻み τ と粒子の一步の幅 a を見えないくらい小さくするということだ。物理的にもっともな極限だといえる。極限での式を整理すると、

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(t, x) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} \rho(t, x) \quad (15)$$

というきれいな偏微分方程式が得られる。ここで定数 D は (11) である。

(15) は **拡散方程式** というよく知られた方程式であり、（たとえば熱のような）保存する量が空間の中でじわじわと「散らばっていく」状況を記述するときにはいつでも登場する。定数 D は拡散の度合いを表す定数なので、**拡散定数** と呼ばれる。たとえば、 N_0 個の粒子が $x=0$ から拡散していく様子を表す (15) の解は次のようになる。

$$\rho(t, x) = \frac{N_0}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left[-\frac{x^2}{4Dt}\right] \quad (16)$$

粒子の移動距離の評価 (12) と拡散方程式 (15) には、モデルを定義する「生の」パラメータの a, τ, p は直接には顔を出さない。最初に述べたように、私たちのモデルは多分に人工的で、パラメータ a, τ, p に物理的な意味があるとは言いがたい。他方、系をある程度大きなスケールから眺めたときのふるまいを表す (12) や (15) に現れた拡散係数 D は、現実には測定できる量であり、明確な物理的な意味をもっている。興味深いことに、モデルのミクロな定義を細々と修正しても²³、移動距離の評価 (12) と拡散方程式 (15) の形はまったく変わらないことが示される。その場合にも、物理的に意味のある拡散係数 D は、新しいモデルのパラメータの組み合わせで表されるのだ。これは、ある程度大きなスケールでの物理系のふるまいがミクロの詳細に依存しないという **普遍性** の一例である。

²¹ここで、 $a\rho(t, x)$ が十分に大きいとして、大数の法則 (2.3 節の最後を参照) を用いた。

²²このあたりの数学がかなり乱暴だと感じる読者もいらっしゃるだろう。実際には、注意深く論理を組めば、数学的に厳密な議論も可能である。

²³たとえば、決まった距離 a ではなく、様々な距離を跳べるようにする、あるいは、もう少し高級な数学を使って、時間も空間も連続にする、などなど。

3 外力下でのブラウン運動 — 流れと平衡

3.1 外力下の一粒子の問題 — 終端速度の導出

再び一次元での一粒子のブラウン運動を考えるが、ここで物理的な状況を変える。粒子に x 軸負の方向の一定の外力 $f > 0$ (たとえば、電場による力や重力) がかかるとする²⁴。ただし、周囲の水は、今まで同様、動かない (流れない) としよう。

周囲に水がなければ、一定の外力を受ける粒子は (高校の力学で学んだように) 等加速度運動し、その速度はどんどん増していく。しかし、水中では、水による抵抗が働き、粒子の平均の速度は一定値 (すなわち、終端速度) に落ち着くだろう。

前のモデルに最小限の修正を加えて、このような状況を記述しよう。時間が τ 刻みに進むこと、粒子が左右に距離 a ずつ跳ぶこと、などは、そのままにする。よって、粒子の位置 $\hat{x}(t)$ は、(4) のように各ステップの移動 \hat{e}_i の和として書き表される。ただし、各ステップでの左右に跳ぶ確率に差をつけて、

$$\hat{e}_i = \begin{cases} a & \text{確率 } p - ag \\ -a & \text{確率 } p + ag \\ 0 & \text{確率 } 1 - 2p \end{cases} \quad (17)$$

とする。ここで、新しいパラメータ $g > 0$ が外力の効果を表す。 g は外力 f の何らかの関数のはずだが、その具体的な形は (今のところは) わからない。確率のずれを単に g とせず ag としたのは後の式の形をきれいにするためだが、跳ぶ距離が小さければ外力の効果も小さくなるだろうから、これは、もっともな書き方だ。

ランダム変数の期待値の定義 (1) に基づいて、新しい \hat{e}_i の期待値を計算すると、

$$\langle \hat{e}_i \rangle = a(p - ag) + (-a)(p + ag) + 0(1 - 2p) = -2a^2g \quad (18)$$

となる。再び (4) より、粒子の位置 $\hat{x}(t)$ の期待値は

$$\langle \hat{x}(t) \rangle = \langle \hat{e}_1 \rangle + \langle \hat{e}_2 \rangle + \cdots + \langle \hat{e}_N \rangle = -2a^2gN = -ut \quad (19)$$

となる。 $t = N\tau$ の関係に注意して粒子の平均の速さ u を次のように定めた。

$$u = \frac{2a^2g}{\tau} > 0 \quad (20)$$

こうして左右に跳ぶ確率を非対称にしたモデルでは、粒子はランダムに動きつつも、平均すると速度 u で外力の向きに動いていくことがわかった。とはいえ、力を加えればそちら向きに動いていくのは当たり前だし、 g という量が外力 f とどう関係するかわからない以上、(20) の表式から意味のある物理を汲み取ることは (まだ!) できない。

²⁴重力下の問題であれば、水による浮力も f に取り入れる。

3.2 外力下の一粒子の問題 — 平衡状態の考察

つづいて、上のように非対称な運動をする粒子が数多く集まった系を考えよう。2.5節と同様にして、密度 $\rho(t, x)$ のふるまいを決める方程式を書くことができる。計算の方針は前とまったく同じなので、結果だけを書くと、

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(t, x) = u\frac{\partial}{\partial x}\rho(t, x) + D\frac{\partial^2}{\partial x^2}\rho(t, x) \quad (21)$$

となる。(11) と (20) を用いた。これも、 a^2/τ を一定に保ったまま $a \rightarrow 0, \tau \rightarrow 0$ とした極限での結果である。以前に求めた拡散方程式 (15) と比較すると、右辺第一項の u に比例する項が新たに加わった。当然だが、この偏微分方程式は、粒子の集団が平均速度 $-u$ で動きながら拡散していく様子を表している。(16) に相当する解は次のようになる。

$$\rho(t, x) = \frac{N_0}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left[-\frac{(x + ut)^2}{4Dt}\right] \quad (22)$$

さて、これまでは粒子が運動する空間は無限に広いことを暗に仮定してきた。ここで、モデルに小さな変更をほどこし、粒子は $x \geq 0$ の半無限領域だけを運動できるようにしよう。物理的にいえば、 $x = 0$ の位置に壁があって粒子はそれより左に行くことはできないということだ。あるいは、 x 軸を鉛直方向に取り、力 f を重力だと思えば、 $x = 0$ に「底」があり、粒子はそれより「下」には「落ちられない」。系の境界条件を変更したわけである。

この一見ささやかな変更によって、実は、系のふるまいは本質的に変わってしまう。これまで、粒子たちは無限の空間をひたすら「落ち」つづけたのだが、「底」を作ったことで流れがせき止められ、粒子たちは「底」の近辺にタプタプと「たまる」ようになる。そして、十分に長い時間の後には、マクロな性質が時間変化せず、さらに粒子のマクロな流れもない、**平衡状態**が実現する。「すべてがバランスした」状態だ。どんな初期状態から出発しても、長い時間の後には同じ一つの平衡状態が得られることは直感的にわかるだろう。この事実は、もちろん (21) と境界条件から示される。

「底」のない問題では、つねに粒子のマクロな流れがあり、平衡状態は決して実現しないことに注意しよう。このように、境界条件（「底」の有無）を変更しただけで、系のふるまいが本質的に変わってしまうのは、外力の下にある系ならではの性質である。

平衡状態での粒子集団の密度を $\rho_{\text{eq}}(x)$ 求めてみよう（添え字 eq は equilibrium=平衡を意味する）。密度の時間変化がないことから (21) の左辺を 0 として、

$$u\frac{d}{dx}\rho_{\text{eq}}(x) + D\frac{d^2}{dx^2}\rho_{\text{eq}}(x) = 0 \quad (23)$$

という方程式が得られる。これは標準的な二階の常微分方程式なので、未知の定数 α を使って解の形を $\rho_{\text{eq}}(x) = (\text{定数}) \times \exp(-\alpha x)$ と仮定して解く。 $\alpha = 0, u/D$

の二つの解が得られるが、全粒子数が有限の解がほしいので $\alpha = 0$ は不適。求める密度は、

$$\rho_{\text{eq}}(x) = \rho_0 \exp\left[-\frac{u}{D}x\right], \quad x \geq 0 \quad (24)$$

となる。密度は最下端の $x = 0$ で最大値をとり、「高度」 x が上がるにつれて指数的に減衰していく。一定の力の下での密度のふるまいとしてはもったもらしい。

これから、(24)での指数減衰の度合いを表す係数 u/D がどのように決まるかを考察しよう。ここにアインシュタインの関係式の導出の一つの本質がある。

力学で学ぶように、一定の外力 $-f$ の働く系では、位置 x にある粒子はポテンシャルエネルギー fx をもっている。一般に物理系はエネルギーの低い状態をとろうとすることを思い出すと、すべての粒子が $x = 0$ の「底」に集まってしまいそうに思える。それが有限の x のところまで「上がって」来るのは、まわりの水分子の乱雑な運動からエネルギーを得ているからに他ならない。実際、(24)の密度を用いて、粒子一つあたりのポテンシャルエネルギーの平均を計算すると、

$$\frac{\int_0^\infty dx fx \rho_{\text{eq}}(x)}{\int_0^\infty dx \rho_{\text{eq}}(x)} = f \frac{\int_0^\infty dx x \exp[-(u/D)x]}{\int_0^\infty dx \exp[-(u/D)x]} = f \frac{D}{u} \quad (25)$$

となる。各々の粒子が、まわりの水分子たちからこれだけのエネルギーをもらっているのだ。

さて、1.2節で述べたように、アインシュタインがブラウン運動の理論を発展させていた時期には、平衡統計力学の体系はほぼ完成していた。平衡統計力学によれば、絶対温度 T の熱平衡状態では、(分子のような小さなものに付随する) ひとつの力学的な自由度は、周囲の熱的な環境から、平均で $(R/N_A)T$ のエネルギーを受け取るとされる。この簡単な仮定によって、熱平衡状態におけるマクロな系の様々な性質が統一的に理解・説明・予言されるのだ。気体定数 $R \simeq 8.31 \text{ J/(K mol)}$ は、当ても熱力学的な測定から正確に知られていた。一方、(1モルの物質中の分子数である) アボガドロ数 N_A は、まだ正確に決定されていなかったのである^{25,26}。

これから、アインシュタインのブラウン運動の理論の中でも、とりわけデリケートな部分に入る。上に述べた平衡統計力学の原理が、粒子の重心運動の自由度にも適用できるという仮定を設けよう。もともと、平衡統計力学の原理は、分子の運動のようなミクロな自由度について確立されたものだった。また、経験的に知っているように、大きな物体の目に見える運動は統計力学では記述されない。身の回

²⁵すでに、気体分子運動論の結果と気体の粘性係数から概算する方法、プランクの輻射公式から概算する方法などによって、アボガドロ数の値は大まかに知られていた。しかし、それらの結果は決定的とはみなされていなかったようだ。アインシュタインは、本稿で述べるブラウン運動を用いる方法の他に、輻射の(非量子的な)公式を用いる方法、(学位論文で提唱した)溶液の粘性を用いる方法、電流ゆらぎを用いる方法、臨界乳光を用いる方法など、アボガドロ数の決定法をいくつも考え出している [3]。複数の方法が一致する結果を示せば、分子の实在の強い証拠になるという認識を明確にもっていたのだ。

²⁶面白いことに、 N_A の値を知らなくても、統計力学を発展させることはできた。多くの理論的な予言が R によって表されるからだ。

りの物体よりはずっと小さいが、分子に比べると一万倍も大きい粒子の場合、その重心運動に統計力学をあてはめることが許されるのかは大いに悩むところである。

だが、ここで本質的なのは、対象が単に大きいか小さいかではないのである。注目している自由度が、私たちが観測する時間の範囲内に、周囲の環境からの熱的な影響によって平衡状態に達しうるか否かが重要なのだ。分子の運動の自由度は即座に平衡に達しうるが、池に浮いたボールの重心の自由度は（通常の観測時間のあいだには）平衡には達しない。ブラウン運動する粒子の場合、ブラウン運動が観測されるという事実そのものから明らかなように、環境からの熱的な影響はきわめて大きく、また、実際にコロイド溶液などでの重力下の平衡状態（沈降平衡）も観測されている。そうすると、粒子の重心運動の自由度についても平衡統計力学の原理が使えると考える方が自然であろう。アインシュタイン自身の論拠がどういうものであったかを私は完全に理解できないのだが²⁷、彼が平衡統計力学の適用範囲が当初思われていたよりもはるかに広いことを見抜いていたのは確実である。

この仮定を認めさえすれば、粒子一つがまわりの環境から受け取るエネルギー (25) は $(R/N_A)T$ に等しいはずだから、

$$f \frac{D}{u} = \frac{R}{N_A} T \quad (26)$$

という関係が得られる。これぞ本稿の主役であるアインシュタインの関係式である²⁸。

3.3 アインシュタインの関係式とその意義

これまでの状況をざっと復習しつつ、アインシュタインの関係式 (28) を書き下す。

まず2節では、外力のない状況でのブラウン運動を議論した。これは、流れのない状況であり、平衡の問題とみてよい。粒子の移動距離は (12) に示されたように $\sqrt{2Dt}$ であり、粒子集団の密度は拡散方程式 (15) に従う。これらを支配しているのは拡散定数 D であった。標語的にいえば、 D は「平衡でのゆらぎ」の強さを特徴づける量だ。拡散定数 D は、粒子の軌跡の観察からも、粒子集団の密度の時間変化からも、実験的に求めうる。

次に3.1節では、一定の外力の下でのブラウン運動をみた。このとき $x = 0$ の「底」はなく、粒子は無限の空間をひたすら負の方向に速度 u で流れ続ける。これ

²⁷アインシュタインは、微粒子が浮いた溶液における浸透圧についての考察をとおして、粒子に統計力学が使えることを論じている。

²⁸統計力学を学ばれた読者への注：ここで、エネルギー等分配則を用いた議論から、正しいアインシュタイン関係式がでるのは（ポテンシャルが線形であるという）モデルの特殊性を反映している。一般には、このレベルの議論では、大まかな関係式は出るが、係数まで正しく導かれる保証はない。一般的で正確な議論をするためには、熱平衡ではカノニカル分布が実現することから $\rho_{\text{eq}}(x) \propto \exp[-(fx)/(kT)]$ であることを利用すればよい。ぜひ試みていただきたい。

は、外力と流れのある非平衡の系である。外力 f が速度 u を生み出しているとして

$$u = \mu f \quad (27)$$

という比例関係によって**易動度** μ を定義する。易動度は、その名のとおりに、粒子がどれくらい動かされやすいかをはかる目安であり、典型的な非平衡の**輸送係数**である。易動度も、原理的には、粒子（ないしは粒子の集団）に外力を加えた際の速度から実測できる。

易動度の定義 (27) を先ほどの関係 (26) に代入すれば、外力 f を含まない関係式

$$D = \frac{R}{N_A} T \mu \quad (28)$$

が得られる。左辺に現れる D は平衡でのゆらぎを特徴づける拡散係数。右辺に現れる μ は非平衡での外力への応答を表す易動度。これら二つの、異なった状況での異なった物理を表現する定数が、比例しているという。比例係数は $(R/N_A)T$ 、一つの自由度が温度 T の環境から受け取るエネルギーであり、平衡統計力学の本質を表す量だ。この、単純だが、深い含意をもった関係式こそが、私たちの目標だった**アインシュタイン関係式**である²⁹。

アインシュタインの関係式 (28) は粒子が三次元的に運動する場合（つまり現実）でも、そのままの形で成立する。また、アインシュタインは、粒子が球形をしていれば、流体力学のストークスの法則によって、易動度を $\mu = (6\pi\eta a)^{-1}$ のように表すことができるとした。ここで、 a は粒子の半径、 η は水の粘性係数である³⁰。これを使うと、アインシュタインの関係式 (28) は

$$D = \frac{RT}{N_A} \frac{1}{6\pi\eta a} \quad (29)$$

と書ける。これが、アインシュタインが 1905 年の論文に記した式である。

ペランは、アインシュタインの理論が世に出るとすぐに、コロイド溶液中のブラウン運動の本格的な測定に着手した。アインシュタインの設けた二つの大胆な仮定 — 粒子にも平衡統計力学が適用できること、粒子の易動度が流体力学から求められること — の正しさも実験により確かめられた。ペランはコロイド粒子の直径 a をはかり、直径のほとんどそろった粒子からなるコロイド溶液を用意する³¹。そして、「もによもによ」と動いていく粒子たちを顕微鏡で観察し、移動距離が \sqrt{t} に比例する運動を調べることで、拡散係数 D を測定したのである。

²⁹読者は、アインシュタインの関係式 (28) には、3.2 節でみた一様な力の下での平衡の設定に直接関わるような量は登場していないことに気づかれたであろう。これがアインシュタインの論法の巧みな点である。外力下での平衡の問題は、表舞台には顔を出さない黒子となって、外力のない平衡の問題と、外力下の輸送の問題という二つの主役たちを結びつけるのだ。

³⁰室温の水なら $\eta \approx 1 \times 10^{-3}$ kg/(m s)。ただし粘性係数の単位としては主に poise = g/(cm s) (ポワズと読む) が用いられる。

³¹もちろん、これは生やさしい仕事ではなかった。約百年後の今日では、2 パーセントの精度で直径のそろったポリスチレンのビーズを購入することができる。私の大学の二年生は、それをつかってブラウン運動を観察する学生実験をおこなっている。

かくして、役者はそろった。アインシュタインの関係式 (29) に現れる量のうち、粘性係数 η 、気体定数 R 、絶対温度 T は、マクロな測定から完全に決定されている。今、顕微鏡を使った細心の観察により、粒子の半径 a と拡散定数 D が実測された。残る量は (数学定数を除けば) アボガドロ数 N_A のみである。こうして、実測された量をアインシュタインの関係式 (29) に代入することで、アボガドロ数 N_A が得られるのだ。ペランの測定から求められた N_A が、(全く独立の) 他の方法から概算されていた値とおおむね一致したことが、原子・分子の存在の決定的な証拠として受け入れたとされている。

こうして、「もによもによ」と運動する粒子の様子を顕微鏡で観察することによって、目にも顕微鏡にも決してうつらない水分子を「数え上げる」ことができたのだ。アインシュタインの理論の威力である。「神業」といってよいだろう。着眼点と問題設定の圧倒的な鋭さとの確さ。最小限の数学を用いて限りなく深い結果に到達する理論の構成力。そして、物理学の理論体系の本質的な適用範囲を見抜く驚異的な洞察力。天才アインシュタインのなせる技であると言ってしまえばそれまでだが、一人の人間がこのような強い思考の力を発揮するという事実に変更て畏敬の念をおぼえる。

4 アインシュタインの関係式と非平衡系の物理

4.1 多粒子系でのアインシュタインの関係式

本稿の最後で、非平衡統計力学とアインシュタインの関係式の関わりを論じる。そのために、まず、今までの議論を多粒子系の設定に書き直しておこう。

これからは、粒子は無限の空間ではなく、 $0 \leq x \leq L$ で指定される長さ L の一次元の区間の上を動くとする。 $x = 0$ にも $x = L$ にも壁はなく、これら両端が互いにスムーズにつながっている (周期境界条件)。輪になったレール上を粒子が動くと思えばよい。この輪状の空間に、全部で n 個の粒子がいる。密度は $\rho = n/L$ である。

この舞台上、外力のない状況での粒子たちのブラウン運動を考えることができる。空間が輪になっただけなので、運動の様子は、これまでとほとんど変わらない。単独の粒子の平均の移動距離は (12) のように $\sqrt{2Dt}$ であり、粒子集団の密度は同じ拡散方程式 (15) に従う。拡散定数 D も (11) で与えられる。

この設定で十分に長い時間がたつと、初期の不均一な密度は完全にならされ、系全体でほぼ一様な密度 ρ がみられるようになる。もちろん、個々の粒子の動きはランダムなので、局所的な密度はつねにわずかにゆらいでいる。このように、系全体がマクロにみれば変化を示さず、また粒子のマクロな流れもないような状況は、平衡状態である。

次に、同じ舞台上、すべての粒子に左向きに一定の外力 f が働くとしよう。粒子たちは左向きに流れていき、左端に達すると、そこでせき止められることなく、

すぐに右端に出現し、さらに左向きに流れ続ける³²。すべての粒子は、ランダムにゆらぎつつも、平均としては左向きに (20) の速度 u で動いていく。その結果、ここでも長い時間の後には、密度がほぼ一定で、マクロに見れば時間変化のない状況が出現する。ただし、時間変化はなくとも、この状態ではつねに粒子が流れ続けている。これは、典型的な**非平衡定常状態**である。

流れのある非平衡定常状態では、個々の粒子の速さよりも、(電流や水流のような) 流れを見る方が自然である。そこで、流れ j を、系のある一点を単位時間あたりに通過する粒子の総数とする。密度 ρ の粒子の集まりが全体として速度 u で動くのだから、明らかに $j = \rho u$ 。また、流れに注目するのならば、それに伴って伝導率

$$\sigma = \lim_{f \rightarrow 0} \frac{j}{f} \quad (30)$$

を定義するのが自然である。ここでは $f \rightarrow 0$ の極限は不要だが、後に必要なので書いておいた。伝導率は、外力 f を加えたとき、どの程度の流れが生じるかの目安であり、典型的な非平衡の輸送係数である。易動度の定義 (27) より $\sigma = \rho \mu$ なので、アインシュタインの関係式 (28) は、**ボルツマン定数** $k = R/N_A$ を使って

$$D\rho = \sigma kT \quad (31)$$

のように書き直される。

4.2 相互作用のある系の理論

前節と同じ、周期境界の一次元空間での n 粒子の系を考えよう。ただし、これまでとはちがって、二つの粒子が接近すれば相互作用する (互いに力を及ぼし合う) としよう。相互作用の詳細を仮定する必要はないが、たとえば、接近し過ぎると互いに反発し合うというようなことを思えばよい。これによって設定はかなり現実に近いが、そのかわり、理論的な解析ははるかに難しくなる。もはや理論の導出をていねいに説明することはできないので、以下の解説は、これまでとは違って、「お話」として読んでいただきたい。

このような相互作用するモデルにおいても、外力のない系の拡散を調べ、拡散定数 D を求めることはできる。また、この系でも、一定の外力 f を加えた際の粒子の流れ j から (30) により伝導率 σ を求めることもできる (ここでは $f \rightarrow 0$ の極限が必須)。 D も σ も相互作用に依存して値を変える。これらの量を計算するのは一般にはきわめて困難である。それでも、アインシュタインの関係式のようなきれいな関係が成立しないだろうか？

³²実は、このような状況を電場からの力や重力で実現するのは不可能だ。そういう意味で、この設定は少々インチキだといってよい。一様な流れのある非平衡定常状態を手軽に作り出すための「おもちゃ」だと思っただきたい。なお、ここでも周囲の水は流れないとしている。

実は、(31) はそのままの形では成立しないが、拡張されたアインシュタインの関係式

$$D\rho^2\kappa = \sigma \quad (32)$$

が成立することが知られている。ここで圧縮率 κ は

$$\kappa = - \left(L \frac{\partial p(T, L, n)}{\partial L} \right)^{-1} \quad (33)$$

と定義される、熱力学における標準的な量である。外力のない平衡状態で、温度と粒子数を一定に保って、系の大きさを変化させた際の圧力の変化を表している。ここでも、左辺には平衡状態の量のみが現れ、それが非平衡の輸送係数である伝導率と一致するのである。熱力学的に自然な量だけを含んだ、美しい関係である。相互作用のない系では、 $\kappa = (\rho kT)^{-1}$ なので、当然だが、(32) は元祖アインシュタイン関係式 (31) に一致する。

拡張されたアインシュタインの関係式 (32) を示すには、通常、伝導率についての **Green-久保公式**

$$\sigma = \frac{1}{2kTL} \int_0^\infty dt \langle J(0)J(t) \rangle \quad (34)$$

を用いる。ここで $J(t)$ は時刻 t での系全体の粒子の流れの合計を表す。右辺の積分の中身は、平衡状態における期待値である。ここでも、非平衡の量 σ が右辺の平衡の量のみで書き表されている。これは、熱力学的な量だけで閉じるアインシュタインの関係式 (32) とは異なり、「物理系の中身」に踏み込んだ、統計力学的な色彩の濃い関係である。

このようなタイプの輸送係数の表現は、幅広い物理系において示されている。たとえば量子系の電気伝導に関する **中野・久保公式**

$$\sigma = \frac{\hbar}{L} \int_0^\infty dt \int_0^{1/(kT)} d\lambda \langle \hat{J}(-i\hbar\lambda) \hat{J}(t) \rangle \quad (35)$$

は形式的には (34) とそっくりの形をしている。 $\hat{J}(t)$ は $J(t)$ に対応する量子力学の演算子である。(35) のような公式をより一般の量子系に体系的に拡張したものは、**久保公式**と呼ばれている。

(34) や (35) や久保公式は、線形応答理論と呼ばれる大きな体系の一部である。

4.3 非平衡統計力学の展望

アインシュタインの関係式 (28), (31), (32) は、非平衡の輸送に関わる量が、平衡状態に関する量の組み合わせで書き表されると主張する。つまり、非平衡の現象といえども、決して無制限に生じるわけではなく、その性質は平衡系のあり方に強く縛られているということである。あるいは、非平衡現象の萌芽が、すでに平衡状態のゆらぎの中に見て取れると言ってもよいだろう。

このようなアインシュタインの視点は、二十世紀前半にナイキスト³³、オンサーガー³⁴らによって深められ、二十世紀半ばにいわゆる線形応答の統計力学（あるいは、線形応答理論）として一つの具体化をみた。線形応答理論では、非平衡系の様々な応答関数を、平衡系の（時間に依存する）相関関数を使って表現するための一般論が与えられる。線形応答理論からは、電気伝導度の表現(35)のように物性物理学の現場において有用な公式のみならず、拡張されたアインシュタインの関係式や、オンサーガーの相反定理（オンサーガーへの脚注を参照）など、非平衡系の持つマクロな法則も導かれる。

さて、本書のタイトルが「アインシュタインと20世紀の物理学」であれば、こうして、二十世紀の統計力学の一つの進展を語ったところで私は筆を置いたかも知れない。しかし、来たるべき二十一世紀の統計物理学の発展を視野に入れたとき、私たちは、もっと野心的であるべきだろう。以下では、あえて、「線形応答の統計力学は、非平衡統計力学のあるべき姿とはほど遠い」ということを述べてみたい。

まず、誰もが思い浮かべるであろう論点として、線形応答理論では限りなく弱い非平衡性しか扱えない、という点がある。たとえば、伝導率の定義(30)において $f \rightarrow 0$ の極限が必須だったのは、その反映である。非平衡性の強い状況で生じる「非線形非平衡」の諸現象は、もとより、この理論の守備範囲には入っていないのである。

しかし、線形応答理論について真に不満に思うべきなのはそれとは別の点だと私は考えている。それは、線形応答理論では非平衡状態そのものの特徴付けが行われていないという点である。これは、一見すると、驚くべきことである。非平衡状態における諸量を計算する公式を導くには、まず、その非平衡状態というのがどのような法則に従う、どのような状態なのかを知り、その知見をもとにして導出を行うのが自然だろう。ところが、線形応答の理論（とくに量子系の理論）においては、平衡状態からの微弱な摂動だけを用いて理論を展開し公式を導いてしまう。非平衡定常状態そのものを正面から扱うことはなく、結局、非平衡定常状態というものが、どのような物理的過程で実現・維持され、どのように特徴づけられる³⁵のかといった問いは、（答えられるどころか）問われることさえないのである。

これを、不必要に困難な問題を巧みに避けて、有用な公式群に最短のルートで到達する賢明な戦略と積極的に評価することもできよう。しかし、物理学の基礎

³³ジョンソン(1927)は、電気回路の平衡状態における電圧や電流のゆらぎが、回路の詳細によらずに複素インピーダンスと温度と測定周波数だけで決まることを実験的に見いだした。ナイキスト(1928)は、熱力学と統計力学を巧みに用いてこの事実の理論的説明を与え、さらに量子補正をも導出した。

³⁴オンサーガー(1931)は、広いクラスの非平衡での輸送現象が、平衡系で自発的に生じるゆらぎと関係づけられると論じ、それによって、オンサーガーの相反定理として知られる、輸送係数のあいだの美しい対称性を導いた。

³⁵たとえば、状態を表す確率分布あるいは密度行列がどのようなものかということ。

理論を着実に進歩させ人類の視野を広げていくということを考えたとき、あるいは、純粋な知的好奇心にすなおに導かれるとき、種々の非平衡現象の舞台となる非平衡定常状態そのものの本質を理解したいと考えるのは自然である。平衡統計力学は、種々の量を計算する枠組みを与えるだけではなく、熱平衡状態の本質は何かという問いにも一定の答え³⁶を与えていることを思い出していただきたい。磁化率や比熱の計算公式を与えるのが平衡統計力学の核心ではなかったはずだ³⁷。

本当の意味で「非平衡統計力学」と呼びうる理論体系は、まず、非平衡状態そのものの本質的な特徴付けを与えなくてはならない。そして、非平衡状態の様々な性質は、その一般的な特徴付けから、自然に導かれるべきなのである。当然、線形応答の諸公式も、(平衡系の情報から抽出されるのではなく) 同じ一般論からすなおに導かれるであろうし³⁸、さらに、平衡のゆらぎでは決して表現できない、真の非平衡性をもった輸送現象についての知見も得られるだろう。

残念ながら、二十一世紀の初頭においても、真の「非平衡統計力学」と呼びうる理論体系はみいだされていない。いうまでもなく、様々な努力がおこなわれたし、今日でも真摯な模索はつづいている。私も、また、そのような理論を夢見て地道な(ほとんどの場合、報われることのない)努力を続けている一人である。今後の展望について何かを述べるだけのページの余裕はもはやないし、そもそも、それは私の手に負えることではない。ただ、今日でも少しずつだが、つよい非平衡の領域での定常状態についての私たちの知見は増えていることは強調しておきたい。興味深いことに、通常の意味での線形応答理論のまったく成り立たない、非平衡性の強い状況でも、(拡張された) アインシュタインの関係式やアインシュタインのゆらぎの式³⁹が成立する可能性が真剣に検討されている。アインシュタインの威光にすがるなどという気持ちはまったくないが、来たるべき新理論の姿をとらえる信じがたい能力をもっていた人物の業績が、私たち自身が新しい道を切り拓いていく際の道しるべとなるのなら、それほどに心躍ることはないだろう。「神はとらえがたい。だが悪意はない。」というアインシュタインの言葉は⁴⁰、多くの

³⁶煎じ詰めれば3.2節で述べた「一つの自由度が平均で kT のエネルギーを受け取る」ということ、そして、「その制約を除けば、系はまったくランダムにふるまうとみなせる」ということに、尽きる。ここでも、「手に負える部分」と「手に負えない部分」への分離がおこなわれている。

³⁷にもかかわらず、線形応答理論の諸公式こそが非平衡統計力学の基礎理論であるという主張がくり返しおこなわれたのは残念なことである。

³⁸場の量子論の黎明期には、場の量子論という体系そのものは知られていなかったが、通常量子力学に立脚した摂動的計算法だけが見いだされ具体的な結果も得られていた。非平衡定常状態における線形応答の計算は、この状況に似ているのかも知れない。

³⁹本稿で議論する余裕はまったくなかったが、アインシュタインは、(有限体積の) 平衡状態における熱力学的な量のゆらぎに関する重要な関係式を示している。これもまた、マクロな世界とミクロな世界を結びつける本質的な仕事である。近年では、非平衡性がきわめて強い定常状態におけるマクロな量のゆらぎのふるまいが、いくつかの数理モデルで精力的に議論されている。

⁴⁰原文は、“Raffiniert ist der Herr Gott, aber boshaft ist er nicht.” で、実験によりエーテルの存在が確認されたという報告(もちろん、これは誤っていたわけだが)を聞いたときにアインシュタインが言ったとされる[3]。なお[3]の邦訳では、アインシュタインのこの言葉の前半を「神は老獪にして(タイトル)」あるいは「神様は老獪である(本文中)」と訳しているが、「老獪」という(悪意を連想させる)言葉は、アインシュタインの意図と微妙にずれているのではないかと思う。

科学者にとって、最高の励ました。

原稿に貴重なコメントをくださった、大野克嗣、佐々真一、清水明、竹川敦、武末真二、早川尚男、ブラウン運動について議論しグラフを提供してくださった西坂崇之、水谷佳奈、の各氏に感謝する。

参考文献

- [1] 江沢洋「だれが原子をみたか」(岩波書店, 1976)
- [2] 米沢 富美子「ブラウン運動」(共立出版, 1986)
- [3] Abraham Pais, *Subtle Is the Lord: The Science and the Life of Albert Einstein* (Oxford University Press, 1982); アブラハム・パイス「神は老獪にして：アインシュタインの人と学問」西島和彦監訳、金子務、岡村浩、太田忠之、中澤宣也訳 (産業図書, 1987)