

熱・統計力学に導かれ量子論に至り、 量子論をもとに熱・統計力学を理解する

田崎晴明*

ミクロな原子・分子を支配する量子力学、目にみえるマクロな系を記述する熱力学、そして、ミクロとマクロを結ぶ統計力学は、科学の歴史の中で多彩に絡み合ってきた。ここでは、アインシュタインによる光量子の発見、フォン・ノイマンによる統計力学の基礎づけの試みを中心に、熱・統計力学と量子力学の深い関わりをみる。

■熱・統計力学から量子論へ 量子力学がいつ誕生したかについては複数の意見がありうるが、古典物理学には根本的な修正が必要であることを経験事実と論理にもとづいて人類が初めて明確に認識したのは、アインシュタインの論文『光の発生と変換に関する一つの発見的な見地について』が書かれた 1905 年だと言っていだろう [1]。この論文は光電効果の理論的な説明を与えたと紹介されることも多いが、その眼目は空洞輻射の熱・統計力学に関する考察から光のエネルギーが量子化されねばならないと結論する神懸かったロジックである。人類は、熱・統計力学に導かれて、量子論の扉を開けたのだ。以下、その骨子をみよう [1, 2, 3]。

アインシュタインが取り上げたのは**空洞輻射** — 平衡状態にある光 — の問題である。電磁波を完全に反射する壁で囲まれた体積 V の領域に電磁場が閉じ込められていて、温度 T の平衡状態にある。この状態で、角振動数が ω と $\omega + \Delta\omega$ の間にある電磁波の全エネルギーを $U_\omega(T, V)$ とする（よい記号ではないが後に便利になる）。 $U_\omega(T, V)$ を正確に決定することは 19 世紀終盤からの物理学の重要な課題の一つであり、1900 年には（最終的に正しいことがわかった）プランクの輻射公式が半経験的に見出されていた [2, 3, 4]。プランクがどこまで量子論に迫っていたかは難しい論点であり、ここでは立ち入らない。

アインシュタインは、1896 年にウィーンが熱力学的考察と実験事実をもとに提唱した**ウィーン**の公式

$$U_\omega(T, V) = aV\omega^3 e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \Delta\omega \quad (1)$$

を出発点にとった（ $\hbar$ はプランク定数、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度、また、 $a = \hbar/(\pi^2 c^3)$ だが、ここでは a が定数であることしか使わない）。アインシュタインは、ウィーンの公式 (1) が厳密でないことを理解していたし、1900 年のプランクの輻射公式も知っていた。それでも、(1) は ω/T が大きければ実験結果を正確に再現するとして（適用範囲が限定されていると断った上で）これを基礎にすると宣言する。

議論の前半は熱力学の標準的な応用だ。 ω を固定し、「体積 V の中の角振動数が ω から $\omega + \Delta\omega$ の間にある電磁波」を一つの熱力学的な系とみなそう。 U_ω を単に U と書く。まず、(1) を変形し

岩波『科学』2024 年 8 月号『量子力学 100 年の展開』所収

* 専門：数理物理学、所属：学習院大学理学部

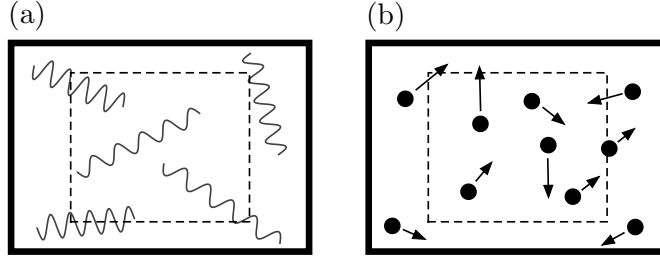


図 1: 光が粒子の集まりとみなせることを示すアインシュタインの思考実験 (a) 体積 V の領域内の温度 T の電磁場が点線で囲った体積 V' の領域に完全に入る確率を、(b) 体積 V の領域内の温度 T の N 個の分子全てが点線で囲った領域に入る確率と比較する。

て温度を U, V の関数として表現すれば、

$$\frac{1}{T(U, V)} = -\frac{k_B}{\hbar\omega} \log \frac{U}{aV\omega^3 \Delta\omega} \quad (2)$$

となる。**熱力学の関係式**

$$\frac{\partial S(U, V)}{\partial U} = \frac{1}{T(U, V)} \quad (3)$$

を思い出し、(2) を U で積分すれば、

$$S(U, V) = -\frac{k_B U}{\hbar\omega} \left(\log \frac{U}{aV\omega^3 \Delta\omega} - 1 \right) \quad (4)$$

のようにエントロピーが求められる ($U \downarrow 0$ で $S(U, V) \rightarrow 0$ を要請して積分定数を決めた)。この表式は複雑だが、 U を保って体積を変えた際のエントロピーの差に注目すると、

$$S(U, V') - S(U, V) = \frac{k_B U}{\hbar\omega} \log \frac{V'}{V} \quad (5)$$

という、少し簡単な関係が得られる。

ここで統計力学が登場する。エントロピー S と状態数 W を結びつける**ボルツマンの公式** $S(U, V) = k_B \log W(U, V)$ を (5) の左辺に代入すれば、

$$\frac{W(U, V')}{W(U, V)} = \left(\frac{V'}{V} \right)^{U/(\hbar\omega)} \quad (6)$$

となる。これが要となる関係だ。主に観測事実から得られたエントロピー (4) から「逆算」して、系をミクロな立場からみた状態数についての情報を得たのだ。今日からみれば標準的な議論だが、当時の物理学の理解を考えれば、エネルギー等分配則が破綻するこの状況でボルツマンの公式が有効かどうかはまったく自明ではなかったという (文献 [2] の p.41 の脚注 50 を参照)。

$V > V'$ と仮定して、壁に囲まれた体積 V の領域の内側に体積 V' の範囲を任意にとろう。 $W(U, V)$ はエネルギーの総計が U の (角振動数が ω から $\omega + \Delta\omega$ の間にある) 電磁場が体積 V の領域に広がっている状態の数であり、 $W(U, V')$ は同じ電磁場が体積 V' の範囲に入った状態の数である。よって、これらの比 $W(U, V')/W(U, V)$ は「体積 V で平衡にある電磁場が、大きくゆ

らいで、体積 V' の範囲にすっぽりと入ってしまう」という極めて珍しい事象の確率と解釈できる (図 1 (a))。さて、ここで、粒子の問題を考える (図 1 (b))。一つの粒子が体積 V の中を一様に飛び回っているなら、ある瞬間に粒子が体積 V' の範囲に入っている確率は V'/V だ。同様に、粒子二つが独立に一様に飛び回っているなら、ある瞬間に二つが V' に入る確率は $(V'/V)^2$ である。こう考えると、(6) の右辺は「体積 V の中を独立に飛び回っている $U/(h\omega)$ 個の粒子が、ある瞬間に、たまたま全て体積 V' の範囲に入っている確率」と解釈できる。つまり、電磁場はエネルギー $h\omega$ をもつ粒子の集まりのように振る舞うのだ！ アインシュタインは、こう結論する。「密度の小さい単色輻射は、あたかもそれらが互いに独立で大きさ $h\nu$ のエネルギー量子 (Energiequanten) から成り立っているかのように振る舞う [2]」。

「正解」を知った今日の日からみると、この 1905 年のアインシュタインの論法の絶妙さが際立つ。そもそも、平衡にある電磁場の大きなゆらぎに着目しようという発想は真に非凡だ。エネルギー U を一定に保つ設定をとったことで、みごとに光子数が一定の状況が得られている。あえてウィーンの公式 (1) を出発点にし ω が大きい領域だけを扱っているが、後知恵で考えれば、これは光子が希薄で量子統計と古典統計の差がない領域に相当し、だからこそ (6) のようなきれいな結果が得られたのである。そして、何より、熱力学の基本的な関係とボルツマンの公式を信頼にたる根本原理としたアインシュタインのバランス感覚は (彼の業績からすれば当然かもしれないが) 神懸かっている。

■量子統計力学 統計力学は、マクロな物理系の平衡状態の性質をミクロな力学的記述から導くための理論的枠組みであり、19 世紀後半から 20 世紀初頭にかけて、ボルツマンやギブスによって完成された [4, 5]。もちろん、当初の統計力学は古典力学にもとづいていた。その根幹となるのは「エネルギー E が区間 $[U - \frac{\Delta U}{2}, U + \frac{\Delta U}{2}]$ に含まれる状態が全て同じ重みで出現する確率モデルによって、エネルギー U の平衡状態の性質が再現される」とする**等重率の原理**だった。ここで ΔU はマクロには認識できない程度の小さなエネルギーの幅である。

量子力学がミクロな世界の基礎理論として受け入れられると、それに伴って統計力学も修正を受けることになる。しかし、少なくとも後知恵でみる限り、必要な修正はほぼ自明だった。一般的なマクロの系のハミルトニアンを $\hat{H}$ と書き、エネルギー固有値と対応する規格化された固有状態を $E_j, |\psi_j\rangle$ としよう。等重率の原理は、「エネルギー固有値 E_j が $[U - \frac{\Delta U}{2}, U + \frac{\Delta U}{2}]$ に含まれる固有状態 $|\psi_j\rangle$ が全て同じ重みで出現する確率モデルによって、平衡状態が再現される」と読み替えればいい。エネルギー固有状態は一つ、二つと数えられるので、量子版は古典版よりもわかりやすい。ボルツマンの原理に登場する状態数 W も単にこれらエネルギー固有状態の総数とすればいい。統計力学は、量子力学の言葉で書き表すのがより自然だと言ってもいいだろう。

このような量子統計力学がいつ頃に確立したかというのはさほど意味のない問いかもしれない。1907 年のアインシュタインによる固体の比熱の理論、1910 年のデバイによるプランクの輻射公式の導出は、量子力学の確立以前に量子統計力学を先取りした研究と解釈できるからだ [2]。詳しい歴史は文献 [5] の第 7 章を参照されたい。

■量子力学から熱・統計力学へ 等重率の原理など統計力学の基盤となる仮定を力学にもとづいて正当化できないかという**統計力学の基礎づけ**の問題も分野の創成期から考えられてきた。ただ、これはどの分野にも当てはまることだろうが、統計力学をめぐる研究の大部分は多彩な応用に向かっており、基礎づけの研究はかなり地味なテーマだった。

21 世紀に入る頃から、冷却原子系の実験の発展と数値計算技術の進歩に促され、孤立した量子多体系の時間発展についての研究が大きく進展した。それに付随して、統計力学の基礎づけを孤立量子多体系の時間発展にもとづいて考えるアプローチも活発になった。

当時、私もこういったテーマに興味をもっていたが、なかなか有望な方向が見出せずにいた。そのような中、2010 年 3 月にプレプリントサーバーに投稿された論文 [6] を驚きとともに読んだ。そこには、多体量子系をマクロな視座から解析し、エネルギー固有状態の性質にもとづいて統計力学を基礎づける明快なシナリオが記されていたのだ。さらに驚くべきは、これが、フォン・ノイマンが 1929 年にドイツ語で発表した論文『新しい力学におけるエルゴード定理と H 定理の証明』の英訳だったということだ。この論文は正当に評価されないままほとんど忘れられており、レボウイツらのグループが類似の研究を進める中で再発見し、トゥムルカが英訳版を公開したのだ。量子力学の体系がようやく完成して間もない時期に、若きフォン・ノイマンが量子力学と熱・統計力学とを結びつける明確な展望をもっていたことは（彼の業績からすれば当然かもしれないが）圧巻である。

というわけで、2010 年まで辿り着いたところだが、1929 年に戻ろう。フォン・ノイマンの論文の精神を、論文 [7] の現代的な定式化を踏まえて、紹介したい（原論文の内容については解説 [8] を参照）。上と同様のハミルトニアン $\hat{H}$ を考えて、マクロにみたエネルギーが U の平衡状態に注目する。そこで、エネルギー固有状態の番号をつけかえて $E_j \in [U - \frac{\Delta U}{2}, U + \frac{\Delta U}{2}]$ となる j を $j = 1, \dots, W$ とする。 $j = 1, \dots, W$ に対応するエネルギー固有状態 $|\psi_j\rangle$ のあらゆる線形結合からなる状態空間を**エネルギー殻**と呼び $\mathcal{H}_U$ と表わす。 $\mathcal{H}_U$ は「マクロにみたエネルギーが U の状態の集まり」と解釈できる。

話を簡単にして（あるいは、簡単にし過ぎて）、われわれは一つのマクロな物理量（自己共役演算子） $\hat{M}$ だけに興味があるとしよう。 $\hat{M}$ の平衡値は、等重率の原理より

$$M_{\text{eq}} = W^{-1} \sum_{j=1}^W \langle \psi_j | \hat{M} | \psi_j \rangle \quad (7)$$

となる。平衡演算子 $\hat{P}_{\text{eq}}$ を、 $\hat{M}$ の固有値が $[M_{\text{eq}} - \frac{\Delta M}{2}, M_{\text{eq}} + \frac{\Delta M}{2}]$ に入る固有空間への射影演算子と定義する（ ΔM は $\hat{M}$ を測定する際の精度）。 $\hat{P}_{\text{eq}}$ は、状態が平衡なら 1 を返し、平衡でないなら 0 を返す演算子だ。

フォン・ノイマンの一つ目の結果は、ミクロな量子力学からみたとき「平衡状態とは何なのか」という疑問への回答を与える。一般の量子多体系について、エネルギー殻 $\mathcal{H}_U$ の中の圧倒的に大多数の状態 $|\varphi\rangle$ が $\langle \varphi | \hat{P}_{\text{eq}} | \varphi \rangle \simeq 1$ を満たすことが示される。つまり、マクロにみたエネルギーが U の状態のほとんど全ては平衡状態なのだ（図 2）。この事実は**平衡状態の典型性**と呼ばれ、今日では平衡状態の本質的な特徴づけだと考えられている [4]。

二つ目の結果は、熱力学の出発点に関わる。ここでは、

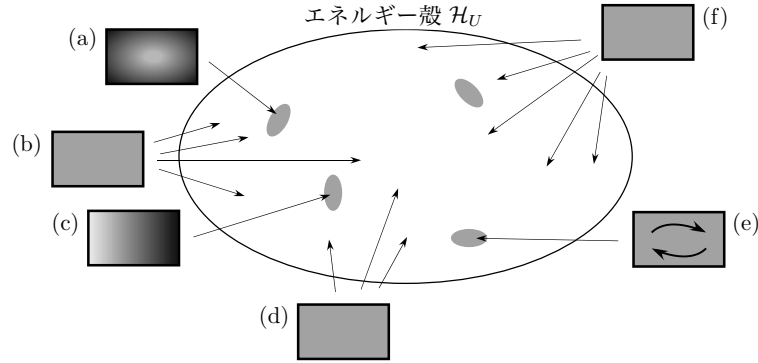


図 2: **平衡状態の典型性** エネルギー殻の中の状態のほとんど全て (b, d, f) が平衡状態であり、灰色で示した範囲にあるごく少数派の状態 (a, c, e) が平衡状態とは異なった性質をもつ非平衡状態である。[4] より。

仮定 (ETH): エネルギー殻 $\mathcal{H}_U$ に属する全てのエネルギー固有状態 $|\psi_j\rangle$ が $\langle\psi_j|\hat{P}_{\text{eq}}|\psi_j\rangle \simeq 1$ を満たす

という仮定を認めよう。エネルギー殻の中の任意の状態 $|\varphi(0)\rangle$ を初期状態として、そこから量子力学の法則に従って時間発展した状態を $|\varphi(t)\rangle$ とすると、すると、十分に長い時間が経った後では、ほとんどの t について $\langle\varphi(t)|\hat{P}_{\text{eq}}|\varphi(t)\rangle \simeq 1$ が成り立つことが示される。つまり、マクロにみたエネルギーが U の状態は、十分に時間が経てば、平衡状態に変化するということだ。熱力学の出発点である**平衡状態への緩和**が量子力学にもとづいて示される！

上の仮定は、エネルギー殻の中の全てのエネルギー固有状態が平衡状態だということを言っている。「熱・統計力学が成立するのは、エネルギー固有状態が平衡状態だから」というのが、フォン・ノイマンの理論の主要なメッセージである。

上の仮定は、1990 年代になってやや異なった形で再発見され、今日では、ETH (energy eigenstate thermalization hypothesis)、**エネルギー固有状態熱平衡仮説** (通常は、**固有状態熱化仮説**) と呼ばれる。フォン・ノイマンは、1929 年の論文で、ハミルトニアン $\hat{H}$ をランダムに選ぶと、ほとんど全ての場合に ETH が成り立つことを証明している。これは ETH が机上の空論でないことを示す重要な結果だが、残念ながら、現実的なハミルトニアンが ETH を満たすかどうかについては答えてくれない。近年では、主として数値計算によって、多くの現実的なハミルトニアンが ETH を満たす証拠が見出されている。果たして、この方向での統計力学の基礎づけが成功し、量子論にもとづいて熱・統計力学が理解されることになるのか？ 人類がそれを知るには、まだ長い年月を要するだろう [9]。

参考文献

- [1] 湯川 秀樹 (監修) 『アインシュタイン選集 1』 共立出版 (1971)
- [2] 山本 義隆 『ボーアとアインシュタインに量子を読む：量子物理学の原理をめぐって』 みすず書房 (2022)
- [3] Abraham Pais, *Subtle Is the Lord: The Science and the Life of Albert Einstein* (Oxford University Press, 1983)
- [4] 田崎 晴明 『統計力学 I』 培風館 (2008)
- [5] 稲葉 肇 『統計力学の形成』 名古屋大学出版会 (2021)
- [6] J. von Neumann, *Beweis des Ergodensatzes und des H-Theorems in der neuen Mechanik*, Z. Phys. **57**, 30 (1929);
English translation (by R. Tumulka), *Proof of the Ergodic Theorem and the H-Theorem in Quantum Mechanics*, The European Phys. J. H **35** 201–237 (2010).
<https://arxiv.org/abs/1003.2133>
- [7] S. Goldstein, J. L. Lebowitz, C. Mastrodonato, R. Tumulka, and N. Zanghì, *On the Approach to Thermal Equilibrium of Macroscopic Quantum Systems*, Phys. Rev. E **81**, 011109 (2010).
<https://arxiv.org/abs/0911.1724>
- [8] S. Goldstein, J. L. Lebowitz, R. Tumulka, N. Zanghì, *Long-time behavior of macroscopic quantum systems: Commentary accompanying the English translation of John von Neumann's 1929 article on the quantum ergodic theorem*, European Phys. J. H **35**, 173–200 (2010).
<https://arxiv.org/abs/1003.2129>
- [9] フォン・ノイマンの提案 [6] とその現代版である [7] はエネルギー殻の中の任意の状態が平衡状態に緩和するという魅力的なシナリオだが、それを実現する具体的なモデルは知られておらず、いわば「絵に描いた餅」だった。ごく最近、一次元固体を模した人工的なモデルで、このシナリオに従う（ある弱い意味での）平衡への緩和が生じることが未証明の仮定なく厳密に示された。H. Tasaki, *Heat flows from hot to cold: A simple rigorous example of thermalization in an isolated macroscopic quantum system* preprint (2024).
<https://arxiv.org/abs/2404.04533>