

統計力学の新しい原理について

On New Principle in Statistical Mechanics

(平成 14 年 9 月受理)

日下部 剛 資 (KUSAKABE Takasi)

Abstract

The statistical mechanics is the theory of mediating between macroscopic and microscopic physics. Macroscopic quantities are to be given by coarse-graining (some average) of physical ones of interest. Coarse-graining is of indispensability to statistical mechanics. We propose a variational principle for coarse-graining as a new principle in statistical mechanics and show that the variational principle leads to the fundamental formula of wide fame, which one has already used.

1. はじめに

統計力学の基本仮定は

$$\bar{A} = \langle A \rangle \quad (1.1)$$

で与えられる。ただし、 \bar{A} は物理量 A の長時間平均、 $\langle A \rangle$ はミクロカノニカル・アンサンブルについての平均である。ミクロカノニカル・アンサンブルとは可能なミクロ状態のすべてが等しい確率で実現し(等重率の原理とよばれる)、その1つ1つに体系の1つ1つを対応させた体系の集団である。この基本仮定(1.1)が成立することを力学的に証明しようとするのが、いわゆるエルゴード問題である。エルゴード問題はこれまでは数学的な面が強調されてきた様であり、満足のいく結論には達していないようである¹⁾。したがって、もっと物理的な面や異なる観点から、統計力学の基本仮定(公式)の導出を調べることは意味の無いことではないであろう。

統計力学がマクロとミクロの物理学の橋渡しをする理論であるから、粗視化は必要不可欠であるということに注意したい。

この論文の目的は、統計力学の新しい原理として、粗視化に関する変分原理、すなわち「物理量 A の測定値 A_{∞} は長時間平均 \bar{A} が粗視化量 (§ 2 を参照) に対して停留値をとる場合にかぎり実現する」という原理を提案し、その変分原理から基本公式: $A_{\infty} = \langle A \rangle$ を導くことである。 $\bar{A} = \langle A \rangle$ ではないことに注意したい。

2. 粗視化

Van Kampen に従って^{2), 3)}、粗視化について説明する。粗視化はマクロな物理量の測定の精度にマッ

チするような物理的要請にしたがって行うものとする。因に、von Neumann は演算子の交換可能性という要請のみにしたがって行った。

統計力学の基本公式の導出には、自由度の非常に多い、閉じたマクロな体系を考えればよいであろう。なぜなら、開いた体系の公式は閉じた体系のものから導出できるからである¹⁾。

まず、マクロな体系のエネルギーを考える。体系のハミルトニアン \hat{H} の固有波動関数を $\phi_1(q)$, $\phi_2(q)$, $\phi_3(q)$, \dots , これに対応するエネルギー固有値を E_1 , E_2 , E_3 , \dots とし、さらに、 $E_1 \leq E_2 \leq E_3 \leq \dots$ としよう。さて、エネルギーの測定にはある不正確さ ΔE が生じ、その order の範囲ではエネルギーの値を区別できないと考える。したがって、エネルギー固有値を ΔE の order でグループ分けする。その一つを $[\Delta E]_N$ とする。かくて、エネルギーは $[\Delta E]_1$, $[\Delta E]_2$, $[\Delta E]_3$, \dots にグループ分けされる。これをエネルギー・シェル(殻)という。これに対応して、波動関数もグループ分けされる。マクロなエネルギー値が E_N のエネルギー・シェル $[\Delta E]_N$ に含まれる波動関数を $\{\phi^{(N)}_1, \phi^{(N)}_2, \phi^{(N)}_3, \dots, \phi^{(N)}_{\Omega}\}$ とする。

さて、マクロなハミルトニアン $\{\hat{H}\}$ を次式で定義する。

$$\{\hat{H}\} \phi^{(N)}_r = E_N \phi^{(N)}_r, \quad (r=1, 2, \dots, \Omega; \Omega \gg 1) \quad (2.1)$$

次に、注目する物理量を A とし、これに対する演算子を \hat{A} とする。Van Kampen によれば³⁾、 \hat{A} の時間的変化が緩慢であるときは、 $\phi_1(q)$, $\phi_2(q)$, $\phi_3(q)$, \dots を底とする \hat{A} のマトリックス要素は、対角線の

近く以外ではその値が非常に小さいことが示されている。したがって、演算子 \hat{A} の代わりに \hat{A}' を考え、 \hat{A}' のマトリックス要素は異なるエネルギー・シェル間の要素が0になるとする。これはそのような要素が小さいからではなく、数が少ないということで正当化されると考える^{2), 3)}。

エネルギー・シェル $[\Delta E]_N$ 内で、 \hat{A}' を対角線的にしよう。 \hat{A}' の固有値を A_1, A_2, A_3, \dots とし、さらに $A_1 \leq A_2 \leq A_3 \leq \dots$ とする。エネルギーの粗視化と同様に物理量 A の粗視化を行う。

物理量 A の固有値を測定の不正確さ(誤差) ΔA のorderでグループ分けする。その一つを $[\Delta A]_J$ とする。かくて物理量 A の値は $[\Delta A]_1, [\Delta A]_2, \dots, [\Delta A]_K$ にグループ分けされる。この各グループをセル(細胞)という。マクロなハミルトニアン $\{\hat{H}\}$ と同様に、マクロな演算子 $\{\hat{A}\}$ を次式で定義する。

$$\{\hat{A}\} \phi_{j_j} = A_j \phi_{j_j} \quad (J=1, \dots, K; j=1, \dots, \omega_j; \omega_j \gg 1) \quad (2.2)$$

ただし、

$$\phi_{j_j} = \sum_{r=1}^{\Omega} U_{r,j_j} \phi_r^{(N)} \quad (2.3)$$

である。または逆に

$$\phi_r^{(N)} = \sum_{J=1}^K \sum_{j=1}^{\omega_j} U_{j,r} \phi_{j_j} \quad (2.4)$$

ただし、

$$U_{j,r} = U_{r,j_j} \quad (2.5)$$

である。変換 $(U_{j,r})$ は $\{\hat{H}\}$ と $\{\hat{A}\}$ を与えても、各セルのマクロな性質が同じに保たれる範囲で、非常に多く存在するという事に注意しよう。

$[\Delta E]_N$ の殻内の固有関数の数を Ω 、その中の細胞数は K 、そして $[\Delta A]_J$ の細胞内の固有関数の数を ω_j とすると

$$\sum_{j=1}^K \omega_j = \Omega \quad (2.6)$$

が成り立つ。 ω_j ($J=1, 2, \dots, K$)は粗視化に関する量であり、この論文では粗視化量と呼ぶことにする。

物理量 A の値を測定する立場では、 \hat{A} もマクロな $\{\hat{A}\}$ も実験誤差内で等しい結果を与えるということに注意しよう。このように、興味のあるマクロな演算子 $\{\hat{H}\}, \{\hat{A}\}, \{\hat{B}\}, \dots$ を構成すると、これら

のマクロな演算子は互いに交換可能となり、したがって、同時測定可能になるのである。この論文では、1つの物理量の場合についてのみ議論する。

3. 定式化

マクロな体系のエネルギーが E_N であるとする。時刻 t の体系の量子状態は

$$\begin{aligned} \Psi(t) &= \sum_{r=1}^{\Omega} a_r(t) \phi_r^{(N)} \\ &= \sum_{r=1}^{\Omega} a_r(t) \sum_{J=1}^K \sum_{j=1}^{\omega_j} U_{j,r} \phi_{j_j} \\ &= \sum_{J=1}^K \sum_{j=1}^{\omega_j} \alpha_{j_j}(t) \phi_{j_j} \end{aligned} \quad (3.1)$$

で与えられる。ただし、

$$\begin{aligned} \alpha_{j_j}(t) &= \sum_{r=1}^{\Omega} a_r(t) U_{j,r} \\ &= \sum_{r=1}^{\Omega} a_r(0) U_{j,r} \exp(-i2\pi E_r t/h) \end{aligned} \quad (3.2)$$

であり、 h はPlanck定数である。規格化条件から

$$\sum_{J=1}^K \sum_{j=1}^{\omega_j} |\alpha_{j_j}(t)|^2 = 1 \quad (3.3)$$

となる。

量子力学に従えば、マクロな物理量 $\{A\}$ の期待値は

$$\begin{aligned} A(t) &= \langle \Psi(t) | \{\hat{A}\} | \Psi(t) \rangle \\ &= \sum_{J=1}^K \sum_{j=1}^{\omega_j} A_j |\alpha_{j_j}(t)|^2 \end{aligned} \quad (3.4)$$

で与えられる。

期待値の長時間平均は

$$\begin{aligned} \bar{A} &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt A(t) \\ &= \sum_{J=1}^K A_j P_J(\omega_j) \end{aligned} \quad (3.5)$$

となる。ただし、

$$\begin{aligned} P_J(\omega_j) &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt |\alpha_{j_j}(t)|^2 \\ &= \sum_{j=1}^{\omega_j} \left[\sum_{r=1}^{\Omega} |U_{j,r}|^2 |a_r(0)|^2 \right] \end{aligned}$$

$$+ \sum_{\substack{\Omega \\ r \neq s \\ E_r = E_s}} (U_{j,r} U_{j,s}) (a_r(0) a_s^*(0)) \quad (3.6)$$

§ 2 で述べたように、変換 ($U_{j,r}$) は各セルのマクロな性質が同じに保たれる範囲で、非常に多くある。したがって、変換 ($U_{j,r}$) によって $P_J(\omega_J)$ の ω_J 依存性が異なることになる。

規格化条件 (3.3) より、 $P_J(\omega_J)$ は

$$\sum_{J=1}^K P_J(\omega_J) = 1 \quad (3.7)$$

を満す。

von Neumann²⁾ は次のような観測者平均：

$$\langle |U_{j,r}|^2 \rangle = 1/\Omega \quad (3.8)$$

$$\langle U_{j,r} U_{j,s} \rangle = 0 \quad (r \neq s) \quad (3.9)$$

を導入し、これらと (3.6) および規格化条件

$$\sum_{r=1}^{\Omega} |a_r(0)|^2 = 1 \text{ より}$$

$$P_J(\omega_J) = \omega_J/\Omega \quad (3.10)$$

を得た。(3.10) を (3.5) に代入すると

$$\langle \bar{A} \rangle = \sum_{J=1}^K A_J \omega_J / \Omega = \langle A \rangle \quad (3.11)$$

が成り立つ。しかし、我々は (3.8)、(3.9) 等の仮定に満足できないので、別の観点から問題を議論したい。

4. 変分原理

我々は統計力学の新しい原理として、粗視化に関する変分原理、すなわち「物理量の測定値 A_{ob} は長時間平均 \bar{A} が粗視化量 ω_J ($J=1, 2, \dots, K$) に関して停留値をとる場合にかぎり実現する、すなわち

$\forall \delta \omega_J$ ($J=1, 2, \dots, K$) に対して

$$\delta \bar{A} = 0 \quad (4.1)$$

」という原理を提案する。変分原理については、付録で簡単に説明する。

一般に、測定値 A_{ob} は粗視化量 ω_J ($J=1, 2, \dots, K$) の変分に依存しないと考えられる。したがって、測定値が変分原理によって決定されることは、物理的にもリーズナブルであると云える。

そうすると、この変分原理から統計力学の基本公式：

$A_{ob} = \langle A \rangle$ を導出できることが示せる。ただし、 $\bar{A} = \langle A \rangle$ ではないことに注意したい。

5. 基本公式の導出

我々は前節の変分原理 (4.1) から、統計力学の基本公式を導こう。拘束条件 (3.7) のある停留値問題となるから、適切な方法として Lagrange の未定係数法を用いる。まず

$$\bar{A}^* \equiv \bar{A} + \lambda \left(\sum_{J=1}^K P_J(\omega_J) - 1 \right) \quad (5.1)$$

を定義して

$$\delta \bar{A}^* = 0 \quad (5.2)$$

を用いればよい。そうすると

$$\delta \bar{A}^* = \sum_{J=1}^K \{ (A_J + \lambda) \Delta P_J(\omega_J) - (A_1 + \lambda) \Delta P_1(\omega_1) \} \delta \omega_J = 0 \quad (5.3)$$

(5.3) を得るときに (2.6) を用いた、また A_1 は A_J の最小の値とした。ただし、

$$\Delta P_J(\omega_J) = \{ P_J(\omega_J + \varepsilon) - P_J(\omega_J - \varepsilon) \} / 2\varepsilon \quad (5.4)$$

$\forall \delta \omega_J$ に対して、(5.3) が成り立つためには

$$(A_J + \lambda) \Delta P_J(\omega) = (A_1 + \lambda) \Delta P_1(\omega) \quad (J=1, 2, \dots, K) \quad (5.5)$$

を得る。さらに、(5.5) の差分をとると、一般に次式を得る。

$$\Delta^2 P_J(\omega_J) = 0 \quad (J=1, 2, \dots, K) \quad (5.6)$$

(5.6) は (5.4) を考慮すると

$$P_J(\omega_J + 2\varepsilon) - 2P_J(\omega_J) + P_J(\omega_J - 2\varepsilon) = 0 \quad (5.7)$$

と表わせる。

さて、

$$P_J(\omega_J) = \sum_{S=-\infty}^{\infty} c_{sJ} \omega_J^s = \sum_{S=-\infty}^{\infty} c_s \omega_J^s \quad (5.8)$$

と置こう。第2の等式は $P_J(\omega_J)$ が J によらず同じ

形のもの、それゆえより一般的なものを求めたいためである。(5.8)を(5.7)に代入すると

$$c_s = 0 \quad (s \neq 0, 1) \quad (5.9)$$

となる。かくて

$$P_J(\omega_J) = c_0 + c_1 \omega_J \quad (5.10)$$

となる。条件 $P_J(0) = 0$ と (2.6) と (3.7) より

$$c_0 = 0, \quad c_1 = 1/\Omega \quad (5.11)$$

と求まる。したがって、(5.11)を(5.10)に代入して

$$P_J(\omega_J) = \omega_J/\Omega \quad (5.12)$$

を得る。結局、我々は変分原理より

$$A_{ob} = \sum_{J=1}^K A_J \omega_J / \Omega = \langle A \rangle \quad (5.13)$$

を得る。

かくて、我々は「粗視化に関する変分原理 (4.1)」より統計力学の基本公式 (5.13) を導出することが示せた。熱平衡の統計力学の基本公式は $A_{ob} = \langle A \rangle$ であって、 $\bar{A} = \langle A \rangle$ ではない。

6. ま と め

統計力学はマクロとミクロな物理学を橋渡しをする分野である。したがって、粗視化は統計力学にとって必要不可欠である。我々は統計力学の新しい原理として、粗視化に関する変分原理、すなわち「物理量 A の測定値 A_{ob} は長時間平均値 \bar{A} が粗視化量 ω_J ($J=1, 2, \dots, K$) に関して停留値をとる場合にかぎり実現する」という原理を提案する。そうすると、その変分原理から熱平衡の統計力学の基本公式: $A_{ob} = \langle A \rangle$ を得る。ただし、 $\bar{A} = \langle A \rangle$ でないことに注意したい。

付録. 変分原理

物理の法則はある関数 $x(t)$ あよびその導関数 $\dot{x}(t)$ を含む式を被積分関数とする定積分

$$I = \int_{a_0}^{a_1} F(x(t), \dot{x}(t)) dt \quad (1)$$

の停留値問題の形、すなわち $\forall \delta x(t)$ に対して

$$\delta I = \delta \int_{a_0}^{a_1} F(x(t), \dot{x}(t)) dt = 0 \quad (2)$$

で表わされるものが多い。このような形で表わされるものを、一般に変分原理といい、物理法則の記述にお

ける極めて基本的な原理とみなされている。

この論文と関連した簡単な例として、 $F = f(x(t))$ の場合を考える。変数 t の領域 $[a_0, a_1]$ を N 個の微小領域に分割し、関数 $x(t)$ を不連続な量 x_n ($n=1, 2, \dots, N$) で近似すると

$$I = \sum_{n=1}^N f(x_n) \Delta t_n \quad (3)$$

と表わせる。ただし、 $x_0 = a_0$, $x_N = a_1$ そして Δt_n は n 番目の微小領域の大きさである。

一方、長時間平均 \bar{A} の式を考える。(3.5) と (5.8) から

$$\bar{A} = \sum_{J=1}^K A_J P_J(\omega_J) = \sum_{J=1}^K A_J P(\omega_J) \quad (4)$$

と表わせる。(3) と (4) を比較すると次の量が対応する:

$$J \leftrightarrow n, \quad \omega_J \leftrightarrow x_n, \quad A_J P \leftrightarrow \Delta t_n f \quad (5)$$

この形式の類似性と § 4 で述べた理由から、我々は統計力学の基本原理として粗視量に関する変分原理、すなわち $\forall \delta \omega_J$ ($J=1, 2, \dots, K$) に対して

$$\delta \bar{A} = \delta \sum_{J=1}^K A_J P(\omega_J) = 0 \quad (6)$$

を原理として採用する。

変分問題は、普通は (1) の F を与えて、(2) を満たす関数 $x(t)$ を求める問題である。しかし、我々の場合は、関数 $x(t)$ に相当する ω_J ($J=1, 2, \dots, K$) を与えて、(6) を満たす I に相当する \bar{A} を求める問題となっている。

参考文献

- 1) 戸田 盛和、久保 亮五編、統計物理学 (岩波書店、1972)
- 2) 原島 鮮、熱力学 統計力学 (培風館、1966)
- 3) Van Kampen、Physica 20 603 (1954)

追 記

(5.3) と (5.12) は矛盾しているので、(5.2) の変分原理: $\delta \bar{A} = 0$ 、の代わりに $\delta \bar{A} = 0$ ($\bar{A}/\Omega \approx 0$ ($\Omega \gg 1$)) を用いなければならない。 0 (\bar{A}/Ω) は \bar{A}/Ω の order の微小量を表わす。正確に 0 でないので、この原理を準変分原理と呼ぼう。そすると準停留値問題として矛盾のない議論ができる。