量子純粋状態による統計力学の定式化

清 水　明・杉 浦

1. はじめに

現代の物理学は，4 本の主柱の上に組み上げられている．その主柱とは，時間と空間（時空）の構造を記述する「相対論」，その時空の中での物質や光などのミクロな振る舞いを記述する「量子論」，マクロな振る舞いを記述する「熱力学」，および，ミクロとマクロを繋ぐ「統計力学」の 4 本である．4 本の柱のそれぞれに基本原理があり，それを集めたものが，現代の物理学の基本原理を成している．

このうちの統計力学は，熱力学で記述されるマクロ状態である「熱平衡状態」が，量子論ではどのように記述できるのかを与える理論である．最近になって，量子論を積極的に使って，その基礎を考え直す研究が盛んになってきた．従来は，古典論で基礎を論じることが多かったのだが，むしろ量子論の方が，統計力学との整合性が高く，その基礎を論じるのには適しているのだ（と，筆者 (AS) の講義では，いつも言っている）．

ところで，場の理論のように，量子論そのものの基本的枠組みは従来通りであっても，「より正しいラグランジアンは何か?」「それの示す性質は?」というような方向に発展が続いているのは判りやすい．しかし，統計力学そのものの基礎，すなわち基本的枠組みに，いまさら発展の余地があったのか？そう思う読者も少なくないことだろう．

そのような疑念を持つのは普通のことで，たとえば筆者 (AS) が大学生 3 年生のときに，統計力学の講義で，世界的な大家が「統計力学の基礎なんかを研究してはいけない．その応用を研究しなさい」と言った．同じようなことは，量子論についても，ある分野の世界的な大家が講義で言った[1]．また，十数年前に，某超大国の研究費支援の中心になっている組織で，ある国際会議の内容を審議しているときに,「統計力学の基礎的問題を議論するセッションも設けよう」と筆者 (AS) が提案したら,「そのような（古い）問題に関して，何か新しい発展はあるのか？(あるわけないだろ)」というような意味の冷たい反応を示された事を思い出す．

しかし，その後も，一部の人々により研究は細々と（?）続けられ，最近になって，一気に開花しつつあるように見える．まさに隔世の感である．そういえば，統計力学に限らず，量子測定理論でも，非平衡ゆらぎでも，筆者 (AS) は，似たような経験・感慨をいろいろなところで書いている．基礎的な問題というのは，そういう宿命を持つのだろう．

さて，そうした「統計力学の基礎を考え直す」という研究の中では，量子純粋状態で熱平衡状態を表すことが，ひとつのキーポイントのようになっている面がある．そこで本稿では，最近我々が定式化に成功した，量子純粋状態による統計力学の新しい定式化[2,3] を紹介する．

後述するように，実は，量子純粋状態で熱平衡状態を表すこと自体は，さほど驚くことではない．真に驚くべき事は，ボルツマン原理まで含む全て

の基本原理を，量子純粋状態を用いた新しい形式に，書き換えることができたことである．

なお，筆者 (AS) は，本誌（数理科学）をよくするための意見を述べよ，というようなお役目を拝命している．そのため，編集の方々がいつも，記事が専門的すぎる，ということで悩まれているのを知っている．そこで本稿は，思い切って，**ほとんど式を使わずに，きわめて易しく書いてみよう**と思う．その結果，専門家には不満が多い記事になるだろうが，ご不満を持った専門家は，論文[2,3]をご覧いただきたい．

2. 等重率とボルツマン原理

手元にある統計力学の教科書をあらためて眺めてみると,「基本原理」に掲げられた内容があまりにバラバラ（本によって違う）なので，こういう解説を書くときに困ってしまう．しかし，少なくとも筆者 (AS) が受けてきた教育では，統計力学の基本原理は,「等重率」と「ボルツマン原理」だとされてきた．

等重率によれば，熱平衡状態と同じエネルギー値を持つような莫大な個数の量子状態（量子論で記述されるミクロ状態）が，等しい確率で混じっているような状態が，その熱平衡状態を表すとされる．式で書くと，熱平衡状態を表す密度演算子 [意味がわからない読者はここは飛ばして良い！] が，

$$\hat{\rho} = \frac{1}{W} \sum_{n \,\in\, \text{energy shell}} |n\rangle\langle n| \qquad (1)$$

で与えられる，ということである．ここで，$|n\rangle$ は n 番目のエネルギー固有状態，和は，そのうちの，熱平衡状態と（マクロに見て[4]）同じエネルギー値を持つような状態だけについての和，W は，そのような（和をとられる）状態の個数である．

また，**ボルツマン原理**によれば，W の対数が熱力学のエントロピー S に等しい：

$$S = k_{\mathrm{B}} \log W. \qquad (2)$$

ここで，k_{B} はボルツマン定数と呼ばれる定数であるが,（SI 単位系ではない）自然な単位系を選べば 1 になる定数なので，1 だとみなしても構わない．この公式は，統計力学の創始者であるボルツマンの墓碑にも刻まれている，統計力学の核心の公式である．

3. 等重率は本質ではない

ところが，上記の 2 つの基本原理のうち，等重率については，筆者 (AS) を含む一部の物理学者の間では，それは統計力学の本質を外している，と言われていた．本質は，等重率で混ぜてしまう莫大な個数の量子状態のほとんど全てが同じ熱平衡状態を表すという点にある，というのだ．つまり，それぞれの量子状態 1 個 1 個がすでに熱平衡状態を表しているのであって，混ぜ合わせてはじめて熱平衡状態を表わせるというわけではない．だから，等重率は本質を外している．(これは，ずいぶん昔から一部には意識されていたことで，筆者 (AS) の講義でも長年教えて続けてきたことであるが，明示的に書かれた解説や教科書が現れたのは，割と最近のことである[5~7].)

それにもかかわらず，等重率が間違った結果を与えない理由は何か，というと，それはいわば「赤い物をたくさん集めて混ぜてもやはり赤い」からである．たとえば，熱平衡状態における圧力を理論的に求めることを考えよう．等重率に表れる莫大な個数の量子状態それぞれについて圧力を計算したら，ほとんどの状態が同じ圧力の値を持っている．そのため，これらの量子状態を混ぜ合わせてから圧力を計算しても，やはり同じ圧力の値を持つわけだ．つまり，等重率を採用しても計算結果は間違わないが，本質は外しているのである．

「計算結果が同じならどっちでもいいじゃないか」と思う人もいるかもしれないが，それは違う．たとえば，多数の粒子が衝突しながら運動する様子を，コンピューターで解いてみると，やがて熱平衡状態に達するのが見て取れる．熱平衡状態に達した後は，どの時刻の瞬間の状態を見ても，熱平衡状態にある．たとえば，各瞬間瞬間の状態に

おける粒子の速さの分布を見ると，どの瞬間にも，「マクスウェルの速度分布」と呼ばれるきれいなガウス分布になっているのが見て取れる．これはまさに，各瞬間瞬間の状態が熱平衡状態になっている証拠（のひとつ）である．ところが，各瞬間瞬間の状態というのは，たった一つのミクロ状態であり，等重率で仮定しているような，多数のミクロ状態を混ぜたものとはほど遠い．そのために，等重率で統計力学を理解している人には，このコンピューターシミュレーションの結果が理解しがたいものになってしまう．やはり本質を理解することが重要なのだ．

4. 熱的純粋量子状態

等重率が本質を突いていないのであれば，それを，現代物理学の 4 つの主柱の 1 本を成す，統計力学の基本原理に据えておくのはよろしくない．そこで我々は，統計力学の基本原理を書き換えて，新しく定式化することを目指した．

我々は，まず等重率を，より本質的な「熱平衡状態と同じエネルギー値を持つ莫大な個数の量子状態のほとんどどれもがその熱平衡状態を表す」という原理で置き換えた．そして，そのひとつひとつの量子状態を，thermal pure quantum (TPQ) state （熱的純粋量子状態，略して **TPQ state**）と呼んだ．

このように書くと，よく受ける誤解がある．それは，熱平衡状態を表す密度演算子 (1) を，いわゆる「純粋化」したものが TPQ state なのだろう，という誤解である．ここで，**純粋化** (purification) とは，ある量子系の混合状態 [意味がわからない読者はここは飛ばして良い！] を表す密度演算子を，対象系に別の量子系（実在系でも仮想的な系でもよい）をくっつけた，より大きな系のヒルベルト空間の中の純粋状態で表す，という数学的操作である．この意味の純粋化は常に可能であることが知られている．つまり，どんな量子状態も，最小限の大きさのヒルベルト空間の上の密度演算子で表すこともできれば，それよりも大きなヒルベルト空間の中のベクトルで表すこともできるのだ．従って，密度演算子 (1) についても，この意味の純粋化は可能である．(実際，それを用いて統計力学を定式化する理論もある.）そうして得られた純粋状態が TPQ state なのだろう，と誤解されるのだ．

しかし，TPQ state は，拡大したヒルベルト空間のベクトルではなく，密度演算子 (1) が作用するのと同じ，最小限の大きさのヒルベルト空間のベクトルである．このため，TPQ state は，密度演算子 (1) とは全く違う量子状態を表す量子状態なのである．だからこそ，意外に思う人が少なくないのだ．それにもかかわらず，統計力学の対象になるような物理量については，圧倒的な確率で，密度演算子 (1) と同じ結果を与える．

5. 統計力学の新しい基本原理

次に，統計力学のもう一方の基本原理であるボルツマン原理 (2) を考えよう．この原理も置き換えない限りは,「統計力学の新しい定式化」とは言えないのは当然であるが，実は,「等重率を排除した」とすら言えなくなるのだ．なぜなら，この原理に登場する W は，等重率で混ぜられていた量子状態の個数だったから，$S = k_{\rm B} \log W$ を使うことは，実質的には等重率も使っているようなものだからである．そこで我々は，ボルツマン原理まで，TPQ state を使った何らかの原理に置き換えることを目指した．

しかし，一見すると，たった 1 個の TPQ state から S を求めるのは，不可能そうにも思える．圧力や磁化などの，いわゆる**力学変数**（量子力学の可観測量であるような変数）だけであれば，TPQ state が熱平衡状態を表すことから，容易に求まる．単に，TPQ state における値（量子力学的期待値）を量子論で計算すればよいからだ．ところが，マクロ系の物理学である熱力学・統計力学には，力学変数だけではなく，**純熱力学変数**と呼ばれる一群の物理量が登場する．それは，エントロピー S や温度とか，あるいは化学ポテンシャルや

自由エネルギーなどといった物理量のことであり，理論的には，S から微分操作などによって誘導される物理量である．この純熱力学変数が登場することこそが，マクロ系の物理学の最大の特徴である[4]．

しかしそれ故に，純熱力学変数は，量子力学の（通常の意味の）可観測量ではない．そのため，TPQ state における値（量子力学的期待値）を量子論で計算すれば求まる，というわけにはいかない．実際，ボルツマン原理を見ると，W は等重率で混ぜられていた量子状態の個数だったから，たった 1 個の TPQ state から仲間の個数が分かるわけがなく，したがって S も求まるわけがない…ように思える．いわば，信州の熊 (TPQ state) を一頭だけ捕まえて，その熊だけを見て信州全体の熊の頭数 (W) を当てろ，と言われているようなものである．そりゃ無理に決まってる…と思ってしまいがちである．

ところが，我々は，規格化定数（量子状態を表す状態ベクトルの長さを 1 にするためにかける定数）の中に S の情報が刻まれているような，実に都合の良い TPQ state を構成することに成功したのだ[2,3]．これはいわば，信州の熊の胸毛をうまい具合に散髪して，胸の模様が S の値を示す数字になっているようにしたようなものである．そういう TPQ state ならば，たった 1 個求めてやるだけで，圧力や磁化などの力学変数のみならず，エントロピー S や温度などの純熱力学変数まで，全て求めることができるのだ．

こうして我々は，熱平衡状態をたった 1 個の量子状態で表して，その状態ベクトルから統計力学の対象になる全ての物理量が求まってしまう，という全く新しい統計力学の定式化を行い，基本原理を書き換えることに成功した．

6. 新しい定式化の有用性

ところで，理論物理学者の間では，「新しい定式化なんてものは，たいていは実用性に乏しい形式論に過ぎない」という常識がある．これは，「我々は○○の新しい定式化を行った」と主張する論文の査読を何度も依頼されているうちにしみこんだ，哀しい経験則である．

そこで我々は，自分たちの定式化をこの経験則の例外にするべく，最初から有用性・実用性までも意識しながら定式化を進めた．そのための試行錯誤の過程で，実は，論文[2,3] に書いたもの以外にも様々な TPQ state を作り上げた．その中には，論文に書いたものよりも実用性が高いかもしれない状態も含まれていたが，理論の美しさと十分な実用性とを兼ね備えていたものだけを，論文に書いたのであった．

そういうわけで，上記の哀しい経験則に反して，我々の定式化は実用性も兼ね備えている．実際の物理系を統計力学で解析しようとするとき，等重率に基づく通常の定式化では，莫大な個数の量子状態を混ぜたものを求める必要がある．しかし，有限温度の熱平衡状態を解析しようとすると，この作業は，とても大きなサイズの行列の全ての固有値を求めるような作業になり，著しく困難である．ところが，我々の新しい定式化を用いると，単に行列のかけ算をするだけで済んでしまい，はるかに簡単な作業になるのだ．

なぜ計算が簡単になったのか？その理由をひとつひとつ説明すると長大になってしまうのだが，突き詰めると，その本質は，パラダイムシフトを起こしたことにあると思う．統計力学の計算手法は多種多様だが，その大部分は，カノニカル集団などの，従来の統計力学の定式化で与えられた表式を計算することを目標にしていた．つまり，同じ表式をいかに効率よく計算するか，という競争だった．

それに対して我々の定式化では，計算すべき表式そのものが，従来とはまったく異なっている．それにもかかわらず，計算結果が従来の定式化の結果と圧倒的確率で一致することを，我々は厳密に証明したのである．これはまさにパラダイムシフトであり，その結果，従来とはまるで違う性能が得られ，適用範囲にも制限が無くなったのである．（これに対して，従来の有力な方法は，フェルミ

オン系には使うのが困難な方法だったり，空間次元が 1 次元でないと使えない方法だったり，何らかの制限を持っていることが多かった.）さらに，我々の定式化では．計算結果の誤差がどのくらいあるかも計算できてしまうので[3]，結果の信頼性が保証されているのも大きな利点である．

このように，我々の定式化が高い実用性を持っていることは，理論的にはかなり明白なのだが，それでも具体例で実証しないといけない．その具体的な実証については，たとえば次節で触れる「カゴメ格子」のような，従来の方法では計算が困難だった系の問題を，我々の定式化を忠実になぞった数値計算で解くことによって，実証しつつある．

7. canonical TPQ state

通常の統計力学の定式化では,「ミクロカノニカル (microcanonical) 集団」もあれば，単なる「カノニカル (canonical) 集団」もあり，他にも「グランドカノニカル (grand canonical) 集団」などがある．どの名前にも「カノニカル」が付いているために，呼び名はややこしいことこの上ない．

しかし，呼び名はややこしくても，その論理構造は単純明快である．詳しい解説は教科書[6,7]でも見ていただくとして，結論は，次のようになる : 通常の統計力学の定式化では，その基本原理はミクロカノニカル集団について与えるものの，(i) 様々な「カノニカル集団」(グランドカノニカル集団など）が構成できて，(ii) そのどれもが，熱力学極限*1)で，熱力学的に等価な結果を与える．だから，問題に応じて便利な集団を自由に選んで使えばよい.（**大学院生以上への注** : ゆらぎや相関関数についても，全系のサイズに比べて十分に小さい部分系を見れば，どの集団でも同じ結果になる．熱力学極限では，自動的にこの状況になるので (ii) が言える．詳しくは，教科書[7]などを参照されたい.）

この 2 点が，統計力学をいっそう強力な理論にしている．たとえば，実用的には，ほとんどの場合，ミクロカノニカル集団ではなく，カノニカル集団を用いる．集団の違いは，数学的には，熱平衡状態を指定する独立変数を何に選ぶか，という違いに過ぎないのだが，実用的な計算の難易度は，かなり異なることが多いのだ．

そこで，我々の定式化でも，熱平衡状態を指定する独立変数を（たとえばエネルギーから温度へと）自由に取り替えられるようにしておくのが望ましい．我々は最近，それに成功した.[3] すなわち，以下のことを示すことができた : (i) 独立変数を取り替えた場合にも同様に TPQ state が構成できる．(ii) どの TPQ state も，熱力学極限で，熱力学的に等価な結果を与える．だから，問題に応じて便利な TPQ state を自由に選んで使えばよい．(iii) しかも，独立変数が異なる TPQ states の間に，美しい数学的な関係式があり，どれかひとつの TPQ state を得れば，他の TPQ states も得ることができる．

これにより，TPQ state を用いた統計力学の定式化は，従来の定式化と同様のレベルにまで完成した．そして，ミクロカノニカル集団と同じ独立変数の TPQ state を **microcanonical TPQ state**，カノニカル集団と同じ独立変数の TPQ state を **canonical TPQ state** などと呼ぶことにした．

さらに，(iii) のおかげで，相転移や低温比熱も扱いやすくなった．たとえば,（定積）比熱 c が「発散する」一次相転移*2)を調べたいとしよう．エネルギー密度を u とすると，

$$c = \frac{\partial u}{\partial T} = \left(\frac{\partial T}{\partial u} \right)^{-1} \tag{3}$$

であるから[4]，もしも温度 T を独立変数に選んだ，カノニカル集団や canonical TPQ state を使う場合には，u を T の関数 $u(T)$ として求めて，それを微分してみることになる．ところが，c が「発散する」一次相転移では，$u(T)$ は T の不連続関数

*1) エネルギー密度や粒子密度を一定に保ったまま（つまり，エネルギーや粒子数を体積に比例して増大しながら），体積を無限大にする極限．

*2) 残念ながら，マクスウェルの等面積則を基本原理に据えてしまうなど，一次相転移の扱いがずさんな教科書は少なくない．一次相転移の正確な扱いは，最近の熱力学の教科書[4]を参照されたい．

になる[4]．不連続関数を，たとえば数値計算で求めるのは，きわめて難しい．ところが，独立変数を u に変更すれば，今度は T を u の関数 $T(u)$ として求めて，それを微分してみることになる．その場合には，最も特異性が強い相転移である一次相転移であっても，$T(u)$ は u の連続関数になることが保証されている[4]．c が「発散する」ところでは，単に，$T(u)$ のグラフが平らになっているだけである[4]．そのため，u を独立変数に選んだ microcanonical TPQ state を使えば，一次相転移も精度よく扱うことができる．(従来の定式化でこれを行うには，ミクロカノニカル集団を使うことになる．ただし，従来の定式化でミクロカノニカル集団の計算をすることは，一般にはかなり難しい．)

他方，一次相転移はおこらないが，低温における c の振る舞いに特徴がある，というような系を調べるときには，T を独立変数に選んだ canonical TPQ state を使う方が便利である．なぜなら，熱力学第三法則から $T \to 0$ で $c \to 0$ となる[4]ために，(3) からわかるように，$T(u)$ の微係数は $T \to 0$ で発散する．そのため，u を独立変数に選んだ microcanonical TPQ state では，低温比熱は扱いにくい．その点，canonical TPQ state であれば，$u(T)$ は $T \to 0$ で傾きが緩くなるだけなので，それを計算するのに何の困難もない．

このように，対象系に応じて，便利な独立変数は異なるのだが，我々の定式化では，(iii) のために，自由に独立変数を（形式論レベルではなく，実際の計算のレベルで）取り替えることができる．

8. おわりに

6 節で述べたパラダイムシフトによる有用性と，7 節で述べた独立変数を変更しても計算の容易さが変わらないこととがあいまって，従来は解析が困難とされていた系の性質を，広い温度範囲で明らかにすることができるようになった．たとえば，名前だけでもややこしい「カゴメ格子上の反強磁性量子スピン系」の比熱やエントロピーなどを，従来よりも大きなサイズで，低温から高温まで，少ない誤差で計算することができた．今後は，多種多様な物理系に適用されることだろう．

また，数値計算だけでなく，解析計算 (厳密解など）も，従来よりも簡単にしてしまう可能性を秘めていると，我々は考えている．なぜなら，対角化のような作業が不要になり，ただ単にかけ算ができればよくなったからである．このような解析計算への応用についても，今後の発展を大いに期待している．

さらに，一様な物理系に限らず，多様な構成要素からなる非一様な物理系の解析も可能になった．このことから，生物関連物質などの解析にも適用されることが期待される．筆者 (AS) は個人的には，これを用いて「量子機械」の設計を行うのを楽しみにしている．

第 1 節で述べたように，統計力学の基本原理にかかわる研究のような，基礎的な問題というのは，プロの物理学者の間では敬遠される傾向が強い．しかし,「隠れた変数の理論」にかかわるベルの不等式[8] でもそうだったが，そういう基礎的な問題の研究により，思わぬ世界が開ける事がある．若い方々には，普段はもっと応用的な問題に取り組むというのはよいことなのだが，基礎的な問題も常に忘れないように考え続けていただきたい，と願っている．

参考文献

1) 清水明, 物理の道しるべ〜研究者の道とは何か 〜（数理科学編集部編, サイエンス社, 2011) 130-141.
2) S. Sugiura and A. Shimizu, Phys. Rev. Lett. **108** (2012) 240401.
3) S. Sugiura and A. Shimizu, arXiv:1302.3138.
4) 清水明「熱力学の基礎」(東京大学出版会, 2007).
5) 杉田歩，別冊数理科学　2010 年 1 月号
6) 田崎晴明「統計力学 I, II」（倍風館）
7) 清水明「統計力学の基礎」（講義ノートを単行本化するための原稿として，清水研 HP (http://as2.c.u-tokyo.ac.jp/) にて公開中…書き終えたら出版します…いつ書き終えるんだ？というご叱責をたくさん受けていますが…）
8) 清水明「新版 量子論の基礎」（サイエンス社, 2004）

（しみず・あきら，東京大学大学院総合文化研究科）
（すぎうら・しょう，東京大学大学院総合文化研究科）