量子力学，統計力学，そして，熱力学

田崎晴明 〈学習院大学理学部　hal.tasaki@gakushuin.ac.jp〉

外界から孤立した大自由度系を舞台に（できる限り）量子力学だけを用いて熱・統計力学を展開しようという研究が進んでいる．冷却原子系で（ほぼ）孤立した量子系が実現したことを受けて活発になったが，長期的な視点では，熱・統計力学の基礎付けという歴史的な問題の新しい（そして，それなりに有望な）展開と見ることもできる．[*1] ここでは，後者の立場から1つのシナリオを解説する．[*2]

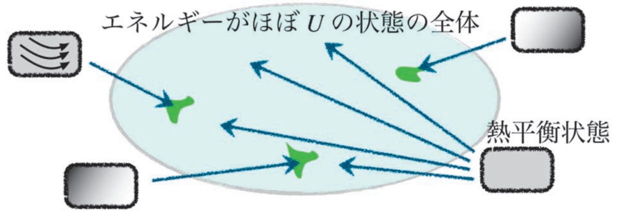

図1　熱平衡状態の典型性の模式図．エネルギーがほぼUに等しい状態のほとんど全てはそっくりであり，それが熱平衡状態に対応する．

設定と準備

外界から孤立したマクロな物理系を量子力学で記述しよう．ハミルトニアンを$\hat{H}$，エネルギー固有状態を$|\Psi_j\rangle$，対応するエネルギー固有値をE_jと書く．箱の中の多数の分子の系，量子スピン系などを想定すればよい（以下の議論は系の具体的な詳細にはほぼ依存しない）．現実には真の孤立系など存在しないが，ここでは，理想化した状況で統計力学や熱力学が意味を持つかを考えたい．結論を先取りすると，孤立した大自由度量子系も熱・統計力学に従うと考えるべき実験的・理論的根拠が得られつつある．

マクロな系が十分に長いあいだ外界から孤立していると熱平衡状態に到達する．[*3] 熱平衡状態は，マクロに見て時間変化や流れのない状態であり，ごく少数のパラメターだけで指定できる．今の設定では，系の全エネルギーUを指定すれば熱平衡状態は一意に定まる．

統計力学によれば，全エネルギーUで指定される熱平衡状態でのマクロな物理量（自己共役演算子）$\hat{A}$の値はミクロカノニカル分布での期待値

$$\langle\hat{A}\rangle_U^{\mathrm{mc}}=\frac{1}{\Omega_U}\sum_{j=1}^{\Omega_U}\langle\Psi_j|\hat{A}|\Psi_j\rangle \qquad (1)$$

と一致する．ここで，$U-\varDelta U\le E_j\le U+\varDelta U$を満たす$j$が$1, 2, ..., \Omega_U$となるようエネルギー準位に番号を振った．エネルギー幅$\varDelta U$はマクロに見れば無視できるほど小さいが状態数Ω_Uが極めて大きくなるように選ぶ．

任意の複素係数α_jによって$\sum_{j=1}^{\Omega_U}\alpha_j|\Psi_j\rangle$と書ける状態すべてからなる空間を$\mathcal{H}_U$と書き，エネルギー殻と呼ぶ．エネルギーがほぼ$U$に等しい状態の集まりである．

熱平衡状態とは何か？

我々は$\hat{M}_1, ..., \hat{M}_n$という$n$個のマクロな物理量だけに関心があるとしよう．[*4] 熱平衡状態とは，これら物理量に熱平衡での値$\langle\hat{M}_1\rangle_U^{\mathrm{mc}}, ..., \langle\hat{M}_n\rangle_U^{\mathrm{mc}}$を対応させる「関数」であるという立場をとろう．よって，「関数」として同じ働きをする状態があれば，それも熱平衡状態を表現していると考える．もし状態$|\Phi\rangle$において$\hat{M}_i$（iは$1, ..., n$の任意の1つ）を観測したときほぼ確実に$\langle\hat{M}_i\rangle_U^{\mathrm{mc}}$にほぼ等しい値が得られるなら「状態$|\Phi\rangle$は（エネルギー$U$の）熱平衡状態を表わしている」ということにするのである．

扱っている系がいくつかの（一般的な）条件を満たすマクロな系であるという仮定のもと，以下の事実が証明できる．

定理［熱平衡状態の典型性］エネルギー殻$\mathcal{H}_U$の中のほとんど全ての状態[*5]は熱平衡状態を表わす．

この結果を逆に見て，エネルギー殻$\mathcal{H}_U$の中の状態のほとんど全てはマクロに見れば「そっくり」であり，それらが共有する「典型的な性質」こそが熱平衡状態であると考えることにしよう（図1）．期待値(1)は熱平衡状態を簡便に表現する数学的な表式の1つに過ぎないと見るのである．

これが典型性による熱平衡状態の特徴付けである．恣意性が少ない簡明な描像であり，全エネルギーUを決めれば熱平衡状態が一意に定まることもここから自然に理解できる．

量子力学から統計力学へ：熱平衡状態への緩和

次に，平衡から外れた状態が熱平衡状態へと緩和することを理解したい．これは典型性による特徴付けを大きく超える難問であり，現段階では確定的な解答は得られていない．以下では，エネルギー固有状態熱化仮説（ETH＝energy Eigenstate Thermalization Hypothesis）と呼ばれる考え[3]に基づく1つの有望なシナリオを示そう．[*6]

系の初期状態$|\Phi(0)\rangle$をエネルギー殻$\mathcal{H}_U$の中の任意の（規格化された）状態に取ろう．$|\Phi(0)\rangle=\sum_{j=1}^{\Omega_U}\alpha_j|\Psi_j\rangle$と展開すれば，孤立した量子系の時間発展の法則より，時刻tでの状態は$|\Phi(t)\rangle=\sum_{j=1}^{\Omega_U}\alpha_j e^{-\mathrm{i}(E_j/\hbar)t}|\Psi_j\rangle$となる．

$|\Phi\rangle$が熱平衡状態を表わすことと$\langle\Phi|\hat{P}_{\mathrm{eq}}|\Phi\rangle\simeq 1$であることが等価になるように，熱平衡状態への射影演算子$\hat{P}_{\mathrm{eq}}$を定義できる．[2] 時刻tでのこの射影演算子の期待値は

$p(t) = \langle \Phi(t) | \hat{P}_{\mathrm{eq}} | \Phi(t) \rangle = \sum_{j,j'=1}^{\Omega_U} \alpha_j^* \alpha_{j'} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\{(E_j - E_{j'})/\hbar\}t} \langle \Psi_j | \hat{P}_{\mathrm{eq}} | \Psi_{j'} \rangle$ である．膨大な数の振動項の和であり，そう簡単には評価できない．ここで，ボルツマンのエルゴード性の思想に立ち返り，$p(t)$ の長時間平均を考えてみよう．エネルギー固有値 E_j に縮退がなければ，和の非対角項が消え

$$\overline{p(t)} = \lim_{T\uparrow\infty} \frac{1}{T} \int_0^T \mathrm{d}t\, p(t) = \sum_{j=1}^{\Omega_U} |\alpha_j|^2 \langle \Psi_j | \hat{P}_{\mathrm{eq}} | \Psi_j \rangle \tag{2}$$

という単純な表式が得られる．

ETHとは，全ての $j=1, ..., \Omega_U$ について，エネルギー固有状態 $|\Psi_j\rangle$ は熱平衡状態を表現する，つまり $\langle \Psi_j | \hat{P}_{\mathrm{eq}} | \Psi_j \rangle \simeq 1$ となるという仮定である．これを認めれば，式(2)と規格化条件 $\sum_{j=1}^{\Omega_U} |\alpha_j|^2 = 1$ から $\overline{p(t)} \simeq 1$ となる．ここから，十分に大きいほとんど全ての t について期待値が $p(t) \simeq 1$ となること，つまり時刻 t での状態は熱平衡状態を表わすことがいえる．エネルギー殻の任意の状態が十分に長い時間の後には熱平衡状態に緩和することが示されたのである．

ETHは極めて強く非自明な仮定だが，数値計算等の結果からほとんどの「真っ当な」量子多体系において成立していると信じられている.[3] ただし，これを理論的に示すのは真に困難な未解決問題であり，そのためには量子多体系についての根本的に新しい理解が必要だと思われる．一方，「ほとんどの $j=1, ..., \Omega_U$ について $|\Psi_j\rangle$ は熱平衡状態を表わす」という「弱いETH」はかなり一般的な条件で証明できるのだが，これだけでは熱平衡状態への緩和は保障されない．実際，可積分系などでは「弱いETH」は成り立つが（本来の）ETHは成り立たず，熱平衡状態への緩和も見られないことが知られている.[*7]

量子力学から熱力学へ：第二法則の導出

量子力学に基づいて熱平衡状態への緩和を理解する道筋が見えてくると，次は，量子力学に基づいて熱力学が理解できるかという疑問が自然に生まれる.[*8] 熱力学の主役は異なる熱平衡状態を結ぶ熱力学的操作であり，操作に伴うエネルギー収支についての原理的な限界を規定するのが熱力学の法則である．特に第二法則はマクロな系における不可逆性の本質に迫る重要な法則である．熱力学操作は一般に非平衡状態を経由する時間変化のあるプロセスであり，統計力学の範疇を超えることに注意しよう．

量子力学に基づく熱力学第二法則の導出はいくつか知られているが,[5] ここでは最近の精密な結果を概観する.[6] これまで考えてきた大自由度の量子系とは別に，それよりも小さい量子系Sを考える．Sは注目する熱力学系のモデル，大きな量子系は熱浴のモデルと見よう．

$\hat{\rho}(0)$ をSの任意の初期状態とし，全系の初期状態を $\hat{\rho}(0) \otimes |\Psi_j\rangle\langle\Psi_j|$ とする．ここで，Sのハミルトニアンを外界から制御して変化させることで，熱力学における操作をモデル化しよう（図2）．これによって，Sと外界との仕事のやりとり，Sと大きな量子系との間のエネルギー（熱）

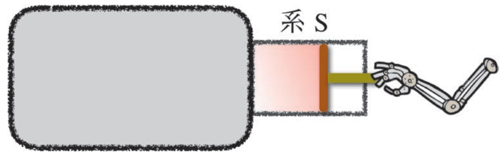

図2　熱浴に接した系Sに外界から力学的操作を行う．ここでは全てを量子力学でモデル化し，熱力学第二法則を導出する.[6]

のやりとりを定量化できる．この一般的な設定で，ほとんど全ての $j=1, ..., \Omega_U$ について（操作時間がある上限を超えない範囲で）熱力学第二法則と「ゆらぎの定理」が成立することが厳密に証明された.[6] ほとんどのエネルギー固有状態 $|\Psi_j\rangle$ は，熱力学の意味で「正常な熱浴」として機能するということである．さらに，ここでも（適切に拡張された意味での）ETHが成り立つなら，熱浴の初期状態として $\mathcal{H}_U$ の任意の状態を取ることができるので，熱力学第二法則が完全に示されることになる．

量子力学から統計力学を経て熱力学に至る1つの道を示した．このシナリオに沿って熱・統計力学の基礎付けが完成するのか，あるいは，ミクロとマクロの間には未だ我々が見落としている本質があるのか，それは今後の研究の結果を見なければわからない．物理学会誌が令和を締めくくる特集を組む頃までには明快な理解が得られていることを期待したい．

参考文献

1）J. von Neumann, Euro. Phys. J. H **35**, 201 (1929).
2）H. Tasaki, J. Stat. Phys. **163**, 937 (2016).
3）L. D'Alessio et al., Adv. Phys. **65**, 239 (2016).
4）N. Shiraishi and T. Mori, Phys. Rev. Lett. **119**, 030601 (2017).
5）T. N. Ikeda et al., Ann. Phys. **354**, 338 (2015).
6）E. Iyoda, K. Kaneko, and T. Sagawa, Phys. Rev. Lett. **119**, 100601 (2017).

（2018年10月4日原稿受付）

[*1] このような統計力学の基礎付けの研究は古くフォン・ノイマン[1]にまで遡る．その後も量子カオス等の文脈で関連する研究は続けられていたが，統計力学の基礎という観点でリバイバルしたのは90年代終盤であり，さらに，大きな流れになったのは00年代後半からである．

[*2] 主流の教科書に見られる，解析力学と数学のエルゴード定理に基づく統計力学の基礎付けに馴染みのある読者は，ここで述べる描像がかなり異なることに驚くかもしれない．なお，紙幅の都合上，文献やアイデアの初出などの情報はほぼ省略する．詳しくは文献2, 3を参照されたい．

[*3] これは熱力学の出発点となる経験事実である．冷却原子系でも（可積分系に近い特別な系を除けば）熱平衡状態への緩和が観測される．

[*4] 物理量の個数 n は系の体積に比例して増えてもよい．

[*5] 規格化された状態を $\sum_{j=1}^{\Omega_U} \alpha_j |\Psi_j\rangle$ と展開すれば $(\alpha_1, ..., \alpha_{\Omega_U})$ は Ω_U 次元複素空間の単位球面上の点とみなせる．「ほとんど全て」とは，球面上の一様測度について「ほとんど全体」という意味である．

[*6] ETHの概念はフォン・ノイマンの論文[1]に現れるが，後に，量子カオス等の知見を踏まえたより物理的な観点からドイッチェ（J. M. Deutsch）とスレデニキ（M. Srednicki）が議論している．

[*7] ETHが成り立たないことは厳密にわかっているが熱平衡状態への緩和が見られる例もある.[4] ETHは熱平衡状態への緩和が生じるための十分条件だが必要条件でないのだ．

[*8] ただ，筆者が2000年に第二法則を導出する論文（cond-mat/0011321）を書いたときにはレフェリーには基本的な問題意識さえ理解されなかった．