ギブスのカノニカル・アンサンブル

—何に支えられたモデルだったのか—

稲葉肇*

Abstract

Ensemble is an important model in statistical mechanics that Gibbs used in his *Elementary Principles*. Few studies, however, have been made at analyzing his foundational arguments on ensemble. In this article, I compare Gibbs's derivation of the canonical ensemble with that in modern statistical mechanics, and argue that the former is based on mechanical reasoning, while the latter is based on a thermodynamical and quantum mechanical one. What the canonical ensemble represents, therefore, is different in each type of derivation. The modern canonical ensemble represents the probability of a system with a certain energy. On the other hand, Gibbs's canonical ensemble represents how systems of the ensemble distribute in phase space.

1. はじめに：カノニカル・アンサンブルとは

統計力学における**アンサンブル** (ensemble) とは，ある系の取り得る状態をすべて集めた，仮想的な集団のことである．その中でも**カノニカル・アンサンブル** (canonical ensemble) は，統計力学で頻繁に使われるアンサンブルの一種であり，現代では温度を与える形式の熱力学を再現し，様々な熱力学量に量子力学からの情報を与えるための確率モデルとして扱われる．その適用範囲は理想気体，常磁性体，比熱のふるまい，調和振動子の問題など，基本的なものだけでも非常に多岐にわたり，様々な現象を表現し，多くの問題を解くために，カノニカル・アンサンブルは有効に働いていると言える．

アンサンブルの概念を用いた統計力学の構築は，1902 年，アメリカのジョサイア・ウィラード・ギブス (Josiah Willard Gibbs, 1839–1903) によるとされる[*1]．ギブス以前にはマクスウェル (James Clerk Maxwell, 1831–1879)，クラウジウス (Rudolf J. E. Clausius, 1822–1888)，ボルツマン (Ludwig Boltzmann, 1844–1906) らによる気体分子運動論の試みがあったが，ギブスがアンサンブル概念を用いた統計力学の体系を整備したことで，現代的な統計力学の基礎が出来上がった，というのが標準的な見方であろう[*2]．

* 京都大学大学院文学研究科修士課程 h-inaba@let03.mbox.media.kyoto-u.ac.jp

*1 ただし，アンサンブルの概念自体はマクスウェルやボルツマンによる論考にも先例が見られることが指摘されている．広重徹『物理学史 I』新物理学シリーズ 5，培風館，1968 年，236–237 頁．

*2 たとえば谷口は，今日の熱平衡状態の統計力学の原理は，ギブスのカノニカル・アンサンブル概念の導入によって成立したとしている．辻哲夫・谷口亘ら（共著）『現代物理学の形成』東海大学出版会，1966 年，88 頁，91 頁．

こうした見方に基づくならば，ギブスの論じているアンサンブルの概念は現代的な (あるいはそれに非常に近い) 議論のもとに構成されている，と考えられるだろう．そしてギブスはカノニカル・アンサンブルも現代的な論法によって定式化し，様々な問題に適用したのだろう，と．実際，このような歴史記述を行う研究は近年においても見られる[*3].

しかし，実際にギブスの統計力学上の主著である『統計力学の基礎的諸原理』[*4]を読むならば，こうした見解は維持できない．むしろギブスは，19 世紀的な「力学による熱力学の導出」という試みを行ったのであり，熱力学との関係についても現在とは異なった見解を抱いているのである．また，カノニカル・アンサンブルについても，ギブスは現在とはかなり異なった議論を展開している．そこで，本稿では，準備としてカノニカル・アンサンブルの現代的な導出法とその熱力学との関係（第 2. 節）を簡単に確認した後，**ギブスのカノニカル・アンサンブルは具体的にはどのような根拠に基づいたモデルであったのか**という問題に，『統計力学の基礎的諸原理』における議論を分析することで答えてみたい（第 3.– 5. 節）．この分析によって，ギブスが根本的に現在の統計力学とは異なる思想を抱いていたことが明らかになろう．

2.　現代的なカノニカル・アンサンブルの導出

本節では，長岡による解説[*5]をもとに，現代的なカノニカル・アンサンブルの導出法と，その熱力学との関係を確認しよう．

出発点は量子力学である．ただし，ここでは「系の量子論的な状態（量子状態）には番号を付けて区別できる」ということしか必要としない．つまり，ある系の取るエネルギー E は，$E_1, E_2, \dots E_n, \dots$ というふうに，離散的に数え上げられることを前提すればよい．ここで，**状態数** (number of states) $W(E)$ を，「エネルギーが E である量子状態の総数」と定義しておく[*6].

状態数の考えを用いると，マクロな孤立系がエネルギー E で平衡状態にあるとき，この状態には $W(E)$ 個の量子状態が対応する，と考えられる．この $W(E)$ 個の量子状態はそれぞれ「実現可能な量子状態」あるいは「許される状態」と呼ばれる．そして，この中で「実現しやすい状態」や「実現しにくい状態」といった，特別な状態は存在しない，と仮定するのが現在は標準的である．より厳密にいえば，**許される状態はそれぞれ等しい確率で実現する**という仮定をするの

---

*3 たとえば，以下のような文献があてはまる：C. Domb, “Thermodynamics and Statistical Mechanics (in Equilibrium),” in L. M. Brown, A. Pais, and B. Pippard, eds. *Twentieth Century Physics*, Vol. I, Bristol and Philadelphia, New York: IOP Publishing and AIP Press, pp. 521–584, 1995, pp. 531–532.（邦訳：「20 世紀の物理学」編集委員会（編）『20 世紀の物理学 I』，丸善，1999 年，536–537 頁）; D. Flamm, “History and outlook of statistical physics,” 1998, p. 7. [Available at: http://www.citebase.org/abstract?id=oai:arXiv.org:physics/9803005.]

*4 J. W. Gibbs, *Elementary Principles in Statistical Mechanics: developed with especial reference to the rational foundation of thermodynamics*, New Haven: Yale University Press, 1902. [Reprinted by Ox Bow Press in 1981]

*5 長岡洋介『統計力学』岩波基礎物理シリーズ 7，岩波書店，1994 年.

*6 なお，状態数を「エネルギーが E **以下**である量子状態の総数」と定義する流儀もあるが，ここでは簡単のためにこのように定義した.

が一般的であり，この仮定は**等重率の原理** (principle of equal a priori probability) と呼ばれる[*7].

カノニカル・アンサンブルの導出のためには，これに加えて，熱力学的考察も必要である．熱力学第 0 法則によれば，系 A と B とを合わせた系が熱平衡状態[*8]にあり，B と C とを合わせた系が熱平衡状態にあるならば，A と C とを合わせた系も熱平衡状態にある．これを要請すれば，熱力学系の状態を表す変数として**温度** (temperature) が存在することが証明される．

マクロな系をそれよりはるかに巨大な熱浴[*9]の中に置き，十分長い時間が経過すれば，そのマクロな系は熱平衡状態に達する．また，熱力学第 0 法則から，このときの熱浴を記述する変数として温度 T が存在し，熱浴の中の系の平衡状態は，温度により左右される．さらに，こうして熱平衡状態に達した系の温度は T であることも熱力学第 0 法則から示される．

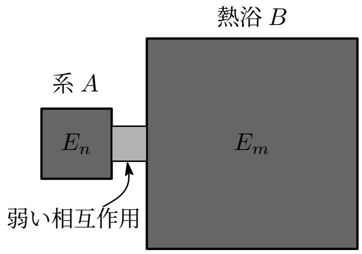

図 1　注目している系 A が熱浴 B に接する熱力学的状況

こうした事実は，たとえば次のような状況を表しているとしてよい．温度計をプールの水に浸してしばらく待つと，やがて温度計の目盛りは動かなくなり，熱平衡状態に達する．このとき温度計の温度とプールの水の温度は等しくなり，我々は温度計の目盛りを読み取ることでそれを測ることができるのである．

このような（熱浴により）「温度を与えられた系」を統計力学的に考察するためには，次のような状況設定（図 1）をするのが一般的である．注目している系 A が熱浴 B と接しており，非常に弱い相互作用をしていると考える．また，A と B を合わせた全系は外界から孤立しており，両者の非常に弱い相互作用の結果，熱平衡状態が達成されたとする．これを量子力学的に書けば，A と B のエネルギーをそれぞれ E_A, E_B とし，全系のエネルギーを E_T で一定であるとすると，$E_A + E_B = E_T$ で全系のエネルギーは一定であるとすることになる．ただし，E_A と E_B はこの条件を満たす限りにおいて様々な値を取るのである．

系 A の量子状態が番号 n で，熱浴 B の量子状態が番号 m で表されるとすると，全系の状態

[*7] あるいは「等確率の原理」とも呼ばれる．「原理」と名がついてはいるが，ここでは単なる仮定として，もしくは問題を解くための「処方箋」「戦略」として導入されていることに注意しなければならない．Cf. 田崎晴明「統計物理学の基礎をめぐって」『数理科学』第 37 巻，第 430 号（1999 年），53–60 頁．

[*8] 熱平衡状態とは，マクロには時間変化が起こらないような状態のことを指す．

[*9] 熱浴 (heat bath) とは，注目している系に比べて非常に大きいエネルギーを有する系で，多少の相互作用ではその状態が変化しないような系のことを指す．

は n，m の組 (n, m) で表現できるが，全系は孤立しているという条件から，等重率の原理を用いて各 (n, m) が等しい確率で出現すると考えられる．これは，各 (n, m) が「許される状態」のひとつであり，また (n, m) をすべて集めたものが「許される状態」のすべてだからである．

ここからカノニカル・アンサンブルの導出に移る．系 A がある状態 n を取るとするとき，その確率を求めることを考えよう．このとき，熱浴 B のエネルギー $E_{B(m)}$ は $E_T - E_{A(n)}$ で，さらに熱浴は $W_B(E_T - E_{A(n)})$ 個の量子状態のいずれかにあると表せる．したがって，系 A が状態 n にある確率 $P_{A(n)}$ は $W_B(E_T - E_{A(n)})$ に比例する，すなわち $P_{A(n)} \propto W_B(E_T - E_{A(n)})$ であると考えられる．また，ここで系の**エントロピー** (entropy) S を $S(E) = k_B \log W(E)$（k_B はボルツマン定数）により定義すると，$P_{A(n)}$ は $P_{A(n)} \propto \exp(S_B(E_T - E_{A(n)})/k_B)$ と表すことができる．S_B は熱浴のエントロピーである．

熱浴 B は A よりも非常に大きいから，その有するエネルギーについても $E_{B(m)}$ は $E_{A(n)}$ に比べて非常に大きく，$E_{B(m)}$ はほとんど E_T に等しいと考えられる．そこで，S_B を $E_{A(n)}$ についてテイラー展開して 2 次以降の項を無視すると，

$$S_B(E_T - E_{A(n)}) = S_B(E_T) - E_{A(n)} \left.\frac{dS_B(E)}{dE}\right|_{E=E_T} \tag{1}$$

となる．温度 T はエントロピーを用いて $dS/dE = 1/T$ と定義されるが，これを使うと，$P_{A(n)}$ は

$$P_{A(n)} \propto \exp\left(\frac{1}{k_B}\left(S_B(E_T) - \frac{E_{A(n)}}{T}\right)\right) \tag{2}$$

と書き表わせることになる．これは n に関する比例式なので，n のかかる項のみを残して $P_{A(n)} \propto \exp(-E_{A(n)}/k_B T)$ である．

いま我々は $P_{A(n)}$ を確率として求めたいのであった．すると確率の規格化条件 $\sum_n P_{A(n)} = 1$ によって，結局次のような確率分布が得られる：

$$P_{A(n)} = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_{A(n)}}{k_B T}\right) \tag{3}$$

$$Z = \sum_n \exp\left(-\frac{E_{A(n)}}{k_B T}\right) \tag{4}$$

これが現在**カノニカル・アンサンブル** (canonical ensemble), あるいは**カノニカル分布** (canonical distribution) と呼ばれるものである．簡単に言えば，カノニカル・アンサンブルとは，温度 T の熱平衡状態にある熱浴に接した系の取る確率分布で，大きいエネルギーを持つ系ほど，その出現する確率が指数関数的に減少していくような分布のことである．

また，規格化定数として現れた Z は**分配関数** (partition function) と呼ばれるが，これは規格化定数としてのみではなく，系の熱力学量を求めるのに非常に重要な役割を果たす．たとえば，温度を与える形式の熱力学では**ヘルムホルツの自由エネルギー** (Helmholtz free energy) が完全な熱力学関数[*10]として重要な役割を果たすが，これが示す性質はすべて，分配関数を用い

[*10] そこからほかのすべての状態量が導き出せるような関数のこと．この場合，ヘルムホルツの自由エネルギーから，

た統計力学的表現 $F(T) = -k_B T \log Z(T)$ によって満たされることが示されている．したがって，その他の熱力学量についても，統計力学的に表現するときは，基本的には分配関数を用いた表現になる．

ここで注意すべきは，**現代的な導出によるカノニカル・アンサンブルは，熱力学を前提しながら，熱力学系の表す状況に量子力学からの情報を与えるものである**，とみなすことができる点である．図 1 のような状況設定では，温度の存在を保証する熱力学第 0 法則を前提した上で，温度 T の熱平衡状態を考えた．そして，統計力学的な考察によって，そのような系 A の取るエネルギーについて量子力学による考察に基づいた分布を与え，さらに分配関数を用いることで熱力学量に対して量子力学による表現を与えることができる．

ところで，この方法では「アンサンブル」一般の定義は必要としていないことにも注意しておきたい．カノニカル・アンサンブルはカノニカル分布とも呼ばれる通り，その実質は確率分布であり，特に「仮想的な系の集団」としてのアンサンブルの定義が導出に利いているわけではないのである．

3. ギブスの統計力学の基本思想

ギブスが『統計力学の基礎的諸原理』で展開している理論は，現代的な議論とは対照的である[*11]．というのは，彼は熱力学を前提することなしに様々なアンサンブルを導くからである．

ギブスによれば，熱力学の法則は，経験的に定められたものであり，大自由度系の近似的でもっともらしい振る舞いを与えるものでしかなく，また粒子一つ一つの動きを精密に追うことのできない人間に対して与えられるものである[*12]．これに対して統計力学は，任意の自由度の系に対して適用可能で，さらに正確なものである[*13]．そして，熱力学の法則は統計力学の原理から容易に得られるであろうとし，熱力学の法則は不正確ではあるものの，正確な法則を探すための「盲人の指針 (blind guide)」として役立つものである[*14]．

さらに，ギブスは物質の構成に関する仮説に依拠することは放棄し，「合理力学の一分科としての統計的探究」を行うと宣言する[*15]．これは当時，分子仮説に基づく理論が一部で成功を収めつつあったものの，放射現象の説明や比熱の問題などが，「筆者に自然の謎を説明することを思いとどまらせ，力学の統計的分科に関するいくつかのより明らかな命題を演繹するという，より控え目な目標に満足することを強制するのである」とギブスに言わしめるほどの難問として

エネルギーやエントロピー，あるいは圧力などの状態量がすべて導き出せる．Cf. 田崎晴明『熱力学——現代的な視点から——』培風館，2000 年，119–120 頁

[*11] なお，ギブスの『統計力学の基礎的諸原理』の注釈としては，次のものが詳しい：A. Haas, "Special Commentary on Gibbs' Statistical Mechanics," in A. Haas ed. *A Commentary on the Scientific Writings of J. Willard Gibbs*, Vol. II. Theoretical Physics, New Haven: Yale University Press, Art. T, pp. 297–460, 1936.

[*12] J. W. Gibbs, op. cit., p. vi.

[*13] Ibid., pp. vi–vii.

[*14] Ibid., p. vii.

[*15] Ibid., p. vii.

残っていたからである[*16]．こうしたギブスの態度が，きわめて「力学的な」統計力学——物質の構成に関する特定の仮説に依拠せず，熱力学をア・プリオリな基盤の上に構築するための統計力学——の構築に向かわせるのである[*17].

そのような目標を持ったギブスにとって，扱う対象が単に「自由度 n の系」であるというのは自然なことであると考えられる．ボルツマンによる気体分子運動論のように，分子の集団の統計的な変化を扱うとすると，物質は分子から成るという特定の仮説に依存してしまうことになるからである．ギブスはこの系の状態を一般座標 $q_1, \ldots, q_n$，一般運動量 $p_1, \ldots, p_n$ という $2n$ 個の変数で表し，その変化の様子をハミルトン形式の運動方程式

$$\dot{q}_1 = \frac{d\epsilon}{dp_1}, \quad \dot{p}_1 = -\frac{d\epsilon}{dq_1} \tag{5}$$

で表現する[*18]．ここで，$\dot{p}_1, \dot{q}_1$ はそれぞれ p_1, q_1 の時間微分を表しており，また ϵ は系の持つ総エネルギーである．

そして『統計力学の基礎的諸原理』においてギブスが主に扱うことになる，系の**アンサンブル** (ensemble) は，次のように定義されている：

> 性質は同じだが，相においては異なる，すなわち，配位と速度に関する状態においては異なる，非常に多数の独立な系を想像しよう[*19].

相 (phase) とは，$2n$ 個の変数 $q_1, \ldots, q_n$，$p_1, \ldots, p_n$ のそれぞれに対して 1 つずつ次元を与えた数学的な空間のことである[*20]．したがって，自由度 n の系の状態は，$2n$ 次元の相空間における点で表現され，この点の集まりがアンサンブルであるということになる．また，配位 (configuration) とは，一般座標の集まり $q_1, q_2, \ldots, q_n$ のことであり，速度 (velocity) とは $\dot{q}_1, \ldots, \dot{q}_n$ のことであるが，ここでは一般運動量のことであるとしてよい[*21]．アンサンブルの定義としてはこれだけでは分かりにくいが，理解のためには 2. 節におけるカノニカル・アンサンブルの例を思い出せばよい．現代のカノニカル・アンサンブルとして我々が導入したものにおいて，熱浴に接した系では，温度は一定で変わらないが，そのエネルギーはある分布にしたがって様々な値を取り得た．ギブスにおいても，この様々なエネルギーを取る系をすべて集めたものがアンサンブルであると解される．

[*16] Ibid., p. viii; 同様のことは広重によっても指摘されている．Cf. 広重徹，前掲書，237–238 頁.

[*17] Cf. J. W. Gibbs, op. cit., p. 166.

[*18] これは現在ならば偏微分記号 ∂ を用いるべきところであるが，本稿ではギブスの記法をそのまま引用した．以後，(7) (9) (10) 式，および付録 A における式 (15) (16) (17) (18) (19) (20) についても同様である．また，添字として現在ならば i を用いるところに 1 と書いているが，これもギブスの記法をそのまま引用した．以後，式 (7) (9) (10)，および付録 A における式 (19) (20) についても同様であるので注意されたい.

[*19] Ibid., p. 5; "Let us imagine a great number of independent systems, identical in nature, but differing in phase, that is, in their condition with respect to configuration and velocity."

[*20] 解析力学の知識のある読者は，現在でいう相空間，あるいは位相空間のことであるとすれば分かりやすいだろう.

[*21] ギブスは，独立変数として運動量を採った方が，運動方程式の形式が単純になることを述べるが，変数を速度に変換して論ずることも多い．Cf. Ibid., p. 3.

アンサンブルは相空間中に様々な仕方で分布する．ギブスはこの分布を，相空間中の小領域にどれほどの数の系が収まっているかを考えることで表現する．つまり，$p_1, q_1, \ldots, p_n, q_n$ について，$p_1' < p_1 < p_1''$，$q_1' < q_1 < q_1''$，…，$p_n' < p_n < p_n''$，$q_n' < q_n < q_n''$ を満たす系の数はどれくらいあるかを考え，それを $D(p_1'' - p_1') \ldots (p_n'' - p_n')(q_1'' - q_1') \ldots (q_n'' - q_n')$ と書くことで，所与の領域の中にどれくらいの数の系が収まっているかを表せるだろうと考えるのである[*22]．ここで D は**相密度** (density-in-phase) と呼ばれ，アンサンブルの分布を決める実質的な役割を果たしている[*23]．あるいはギブスは，領域の幅を無限小にまで小さくとって，ある**要素相体積** (element of extension-in-phase) $dp_1 \ldots dp_n dq_1 \ldots dq_n$ 内にどれくらいの数の系が収まっているかを

$$D dp_1 \ldots dp_n dq_1 \ldots dq_n \tag{6}$$

と表すことで，アンサンブルの分布が表現できると考える[*24]．D は一般には p, q, t の関数であるが，時間 t とともに変化することがない時，このアンサンブルは**統計的平衡** (statistical equilibrium) の状態にあるという[*25]．

この後のギブスの統計力学理論は，ほとんどが統計的平衡条件を満たすアンサンブルについて展開されており，カノニカル・アンサンブルもこの文脈で登場する．そこでまず，アンサンブルが統計的平衡にあるということについて，ギブスがどのように考えているかを分析してみよう．

4. 「統計的平衡」

相空間のある領域における相密度 D が時間変化するとき，その変化はどのようにして起こるだろうか．例として，領域 $p_1'' - p_1'$，$q_1'' - q_1'$ について考えてみよう．この領域に系が入る，あるいはそこから系が出るという変化は，

1. p_1 が p_1' を通過する
2. p_1 が p_1'' を通過する
3. q_1 が q_1' を通過する
4. q_1 が q_1'' を通過する

の 4 通りの方法で起こるだろう[*26]．これは相空間中の他の領域についても同じなので，自由度 n の系では，相密度 D の変化は全部で $4n$ 通りの変化の仕方が考えられる．

ここで，いったん p_1 の変化だけ考えよう．p_1 が p_1' を通って p_1' と p_1'' との間の領域に入る（あるいはそこから出る）系の数はどのように表わせるだろうか．時間 dt における p_1 の増分を $\dot{p}_1 dt$，同じく q_1 の増分を $\dot{q}_1 dt$ と表し，dt は，$\dot{p}_1 dt$ が $p_1'' - p_1'$ よりもはるかに小さく，$\dot{q}_1 dt$

[*22] Ibid., p. 5.
[*23] ギブスはここで詳しく述べてはいないが，相密度 D は，一般には $q_1, \ldots, q_n$，$p_1, \ldots, p_n$ と t の関数である．
[*24] Ibid., p. 6.
[*25] Ibid., p. 6.
[*26] Ibid., p. 6.

が $q_1'' - q_1'$ よりもはるかに小さいという条件を満たすほどの短い時間であるとしよう．すると，図 2 のように[*27]，時間 dt の間に p_1' のラインを越えられるのは $p_1' \pm \dot{p}_1 dt$ の中にいる系だけであることがわかる[*28]．

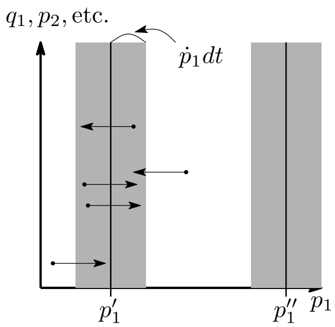

図 2　p_1' を越えられる系が存在する領域；図中の点は系（の状態）を，矢印はその変化量を表す．

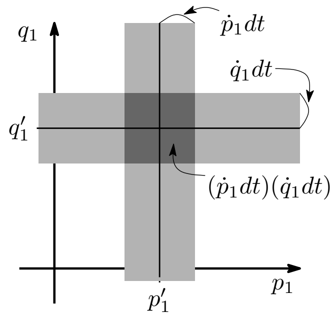

図 3　p_1'，q_1' の両方を越えられる系が存在する領域

この他に，q_1 や p_2 など，p_1 以外の要素に関しても D の変化を同時に引き起こすようなことがあるだろうか．これは，あっても無視してよい，とギブスは述べる．というのは，前段の考察と図 3 から分かるように，同じ dt の時間内に p_1' のラインも q_1' のラインも超えるような系は領域 $(\dot{p}_1 dt)(\dot{q}_1 dt)$ 内にいなければならないが，これは $(dt)^2$ のオーダーであり，dt が非常に短い時間であることを考えると，無視できるほどの数の系しか存在しないからである[*29]．

こうした p_1' を通過する系による，所与の範囲の系の数の増加（あるいは減少）について考察した後，ギブスは p_1'' について，さらに他の変数についても同様の考察を行う．結果として，ギブスが統計的平衡条件として与えるのは，

$$\sum \left(\frac{dD}{dp_1} \dot{p}_1 + \frac{dD}{dq_1} \dot{q}_1 \right) = 0 \tag{7}$$

という条件である．この式に至るまでのギブスの議論は若干テクニカルであるが[*30]，その議論は基本的には，次のように進む．p_1 が p_1' と p_1'' を通過することによる，それぞれの場合の系の数の変化の差を取り，q_1 についても同様の考察を行う．すると，「4 つの境界 p_1', p_1'', q_1', q_1'' を越えることによる［系の数の］減少」を表す式が得られる[*31]．この式に対して運動方程式 (5) から得られる条件を加え，さらに p_2 や q_2 などの他の変数について和を取り，それを時間 dt 内での系の数の変化 dD と等値する．そして，この変化がないとすること，すなわち 0 とおくことが，統計的平衡条件 (7) を与えるのである．

[*27] なお，この図は Haas によるものを参考にして作成した．Cf. A. Haas, op. cit., pp. 325–327.
[*28] J. W. Gibbs, op. cit., p. 7.
[*29] Ibid., p. 7.
[*30] 興味のある読者は 付録 A を参考にされたい．
[*31] Ibid., p. 8. 大括弧内は著者の補いである．

このような考察から導かれた統計的平衡条件 (7) は，力学から導出された条件であることに注意しなければならない．また，ギブスは続けて，もしアンサンブルの時間発展の途中でこの条件が満たされたならば，その後は外部からの影響がない限り，統計的平衡は満たされ続けると述べている[*32]．

この後ギブスは，現在リウビルの定理と呼ばれる「相密度保存の原理」を示し，また座標変換に対する相体積の不変性を考察するのに続いて，「我々が最も関心があるのは，様々な範囲内に収まる系の絶対的な数ではなく，むしろ相対的な数である」[*33]として，**密度 D を確率 $P = D/N$ に置き換える**（N は系の数の総数）ことを行う[*34]．これは，もし D が無限大であるとすると，相空間のどの範囲内にも無限の数の系が収まっていることになってしまい，分布に意味を持たせることがなくなるが，系の数の総数 N に対する D の比 P を考察するならば，N と D は無限であっても P が有限に抑えられることが可能で，分布に言及することに意味を持たせられるからである．

そこで，これまで密度 D について得られていた式を確率 P に書き換えると，たとえば系が相空間のある領域に収まっている確率は式 (6) から

$$P dp_1 \ldots dp_n dq_1 \ldots dq_n \tag{8}$$

であり，統計的平衡条件 (7) についても

$$\sum \left(\frac{dP}{dp_1} \dot{p}_1 + \frac{dP}{dq_1} \dot{q}_1 \right) = 0 \tag{9}$$

と書き換えられる．このような確率への書き換えに伴って，規格化条件が使えるようになるといった利点が存在することにも注意しておきたい．

まとめておくと，**「統計的平衡条件」とは，相空間における系の動きを力学的に追うことで，系のアンサンブルの分布が全体として変化しないという状況を表現した条件のことである**．これは現代的議論（第 2. 節）のように，熱力学を前提とした条件ではないことに注意しよう．また，ギブスによる議論では，この過程で確率 P を導入していた．これもカノニカル・アンサンブルの導入において本質的に利いてくることである．

5.　ギブスのカノニカル・アンサンブル

ギブスはこの後，いったん誤差論[*35]や微分方程式[*36]について論じ，それからカノニカル・アンサンブルを導入するが，この**カノニカル・アンサンブルは，統計的平衡条件を満たすような分布の一つとして定義される**．

[*32] Ibid., p. 8.
[*33] Ibid., p. 16.
[*34] N の意味するところが正確に何であるかは曖昧であるが，おそらく D を全相空間にわたって積分したものであると解釈するのが妥当であろう．しかし，ギブスがそのように述べているわけではない．
[*35] Ibid., Chap. II.
[*36] Ibid., Chap. III.

まず，統計的平衡の条件 (9) から，$\dot{p}_1, \dot{q}_1$ を運動方程式 5 によって書きかえることによって

$$\sum \left(\frac{dP}{dq_1}\frac{d\epsilon}{dp_1} - \frac{dP}{dp_1}\frac{d\epsilon}{dq_1} \right) = 0 \tag{10}$$

となる[*37]．もともとの統計的平衡条件の意味を考えれば明らかだが，P がこの条件を満たすためには，P が q と p のみの関数であり，時間変化しないことが必要十分条件であり，また $P = \mathrm{func.}(\epsilon)$ であればこの条件が満たせる，とギブスは述べる[*38]．

また，P は確率として導入したものであるから，統計的平衡条件のほかに規格化条件

$$\int \cdots \int_{\mathrm{phases}}^{\mathrm{all}} P \, dp_1 \dots dp_n dq_1 \dots dq_n = 1 \tag{11}$$

を満たす必要がある[*39]．この条件があるため，P が ϵ の定数倍であるとか，あるいは単に定数であるような（単純に過ぎる）場合は排除される[*40]．結局，統計的平衡条件 (9) と規格化条件 (11) を満たす一番単純な形は

$$\eta = \log P = \frac{\psi - \epsilon}{\Theta} \tag{12}$$

$$P = e^{\frac{\psi - \epsilon}{\Theta}} \tag{13}$$

である[*41]．ここで，P は**確率係数** (coefficient of probability)，η は**確率指数** (index of probability) と呼ばれ，Θ と ψ は定数であり，また Θ と ϵ は正である[*42]．Θ が導入されているのは指数関数の肩に乗る $\psi - \epsilon$ を無次元化するためであり，したがって Θ はエネルギーの次元を持つ．また，ψ/Θ は規格化条件 (11) から求められる．このような分布を持つアンサンブル，ギブスの言葉を借りれば「確率指数がエネルギーの線形関数である」ようなアンサンブルは**カノニカル分布している** (canonically distributed) と[*43]，また Θ はこの分布の**係数** (modulus) と呼ばれる[*44]．

ギブスはこのようにカノニカル・アンサンブルの定義を与えた後，それについて様々な性質を調べる．たとえば外部から加えられた力の影響[*45]，様々な量のアンサンブル平均[*46]，平均値間に成立する関係，エネルギーの統計的なずれ (anomaly)[*47]などである．ここで詳しく議論することは出来ないが，カノニカル・アンサンブルを用いて熱力学で成立する命題と類似の命題を証

*37 Ibid., p. 32.
*38 Ibid., p. 32.
*39 Ibid., p. 33.
*40 Ibid., p. 33. これは，全相空間にわたって積分すれば無限大に発散してしまい，規格化条件が満たせないからである．
*41 Ibid., p. 33.
*42 そうでなければ発散してしまい，規格化条件 (11) が満たせなくなる．
*43 Ibid., pp. 33–34; おそらく，統計的平衡条件を満たすような分布の中で一番単純な形をしていることから，canonical（標準的な）という名がついていると思われる．
*44 Ibid., p. 34.
*45 Ibid., p. 42.
*46 Ibid., p. 44, Chap. V, Chap. VII, etc.
*47 現代で言えば統計的な「ゆらぎ」の議論である．

明したり，平均値間に成立する関係と熱力学において成立する式との間に形式的なアナロジーが成立し，さらにエネルギーの統計的なずれの議論とを加えることで，ギブスは熱力学とカノニカル・アンサンブルの関係を論じていることを指摘しておこう[*48].

ここでまとめておくと，ギブスのカノニカル・アンサンブルは，統計的平衡条件と確率の規格化条件を満たすための最も単純な形，という意味でのアンサンブルである．また，現代的議論とは異なり，統計的平衡条件を導くときに，一般のアンサンブルの分布の変化を考えているため，相における多数の系の集まりという意味でのアンサンブルの定義が，カノニカル・アンサンブルの導出に本質的な役割を果たしていることがわかる．すなわち，ギブスが式 (13) で与えているのは，相空間中における多数の系の分布の仕方を指定するものであり，ある系があるエネルギー状態を取る確率を表すものではないのである[*49].

6. 結論：力学的モデルとしてのカノニカル・アンサンブル

以上のギブスの議論を現代的議論と比較しつつ整理し，ギブスのカノニカル・アンサンブルがどのようなモデルとして特徴付けられるかを考えてみよう．

現代的な議論では，カノニカル・アンサンブルは熱力学的状況設定と考察に支えられながら，温度を与える形式の熱力学を再現するためのモデルとして現れてきた．温度の存在を保証するのは，熱力学第 0 法則による．

これに対し，ギブスのカノニカル・アンサンブルは，統計的平衡条件と，確率の規格化条件を満たすための「最も単純な」アンサンブルとして定義されていたが，統計的平衡条件とは，アンサンブルの分布の変化に関する力学的な条件であった．これは熱力学に強い信頼を置いている現代的な議論とは対照をなす考え方であり，またそもそもギブスが熱力学を統計力学によって導出するべきものと考えていたことを想起すると，**ギブスのカノニカル・アンサンブルは力学的根拠を持つモデルである**と特徴付けることができよう．

さらに，この根拠の違いから，カノニカル・アンサンブルにおける確率が持つ，次のような意味の違いが現れる．すなわち，現代的な議論では，カノニカル・アンサンブルが表しているのは，ある系があるエネルギーを持つ確率であったが，ギブスのカノニカル・アンサンブルが表しているのは，相空間における多数の系の分布の仕方だった．したがって，現代的なカノニカル・アンサンブルでは，確率は単一の系について適用されているのに対し，ギブスのカノニカル・アンサンブルでは，確率は多数の系について適用されているという大きな違いが認められる．確率を用いて何を表現しているか，という点で両者は大きく異なるのである．

[*48] 熱力学との形式的なアナロジーについては，以下の文献を参照されたい：広重徹，前掲書，239 頁；L. Navarro, “Gibbs, Einstein, and the Foundation of Statistical Mechanics,” *Archive for History of Exact Sciences,* Vol. 53, pp. 147–180, 1998, p. 155, p. 159.

[*49] なお，この点に関しては Navarro が，ギブスの確率は「力学的問題のデータの一部分」であることを指摘している：Ibid., p. 151; しかし，この言葉で何が意味されているのかは必ずしも明確でない．正確には，本稿におけるような分析が必要だろう．

また，ギブスのカノニカル・アンサンブルと現代のそれとを比較すれば，その表式が明らかに異なることに気づくだろう．すなわち，現代的なカノニカル・アンサンブルでは熱力学量を得るために不可欠な分配関数が，ギブスにおいては存在しないのである．したがって，熱力学量に対応する量を得る手続きもギブスにおいては異なる．それは前節の最後で指摘した通り，主に統計力学と熱力学の形式的なアナロジーと統計的なずれの議論によるのであるが，ここではその指摘にとどめておく．

ギブスは現代的な統計力学を整備した人物として認識されていることは 1 節において指摘した．しかし，本稿での分析によれば，単純にこの見方を支持するわけにはいかない．むしろ問題なのは，ギブス以降の物理学者たちが，どのようにして熱力学を基盤に，分配関数を用いた統計力学の体系を構築したのか，ということになろう．この点については，1900 年代以降の（平衡）統計力学に関する歴史的研究が不足していることもあり，今後の課題としたい．

付録 A　ギブスによる統計的平衡条件の導出

自由度 n の系の p_1 の変化による D の変化を考える．時間 dt における p_1 の増分を $\dot{p}_1 dt$，q_1 の増分を $\dot{q}_1 dt$ とする．また dt は，$\dot{p}_1 dt$ が $p_1'' - p_1'$ よりもはるかに小さく，$\dot{q}_1 dt$ が $q_1'' - q_1'$ よりもはるかに小さいという条件を満たすほどの短い時間であるとする．図 2 において，dt の間に p_1' を越えられるのは $p_1' \pm \dot{p}_1 dt$ の中にいる系だけであることは本文中で説明した．また，図 3 において，p_1 と同時に他の変数に関しても変化を起こすような系は無視してよいことも本文中で確認した．

p_1' を通過する系による，所与の範囲の系の数の増加（あるいは減少；$\dot{p}_1$ の正負による）は，その範囲における密度分布を表す式 (6) から dp_1 を $\dot{p}_1 dt$ と置き換えることで，

$$D\dot{p}_1 dt dp_2 \dots dp_n dq_1 \dots dq_n \tag{14}$$

と表すことができる．p_1'' についても同様の式を得られるが，D と $\dot{p}_1$ の値は，p_1' のときとは（僅かではあるかもしれないが）異なっているはずである．そこで，両者の差を取り，さらに $p_1'' - p_1'$ が十分小さいと仮定するならば，$d(D\dot{p}_1)dp_2 \dots dp_n dq_1 \dots dq_n dt$，したがって

$$\frac{d(D\dot{p}_1)}{dp_1} dp_1 \dots dp_n dq_1 \dots dq_n dt \tag{15}$$

が得られる．ギブスはこれを「系が境界 p_1' と p_1'' を越えることによる，境界内の系の数の減少」[*50]を表すものとする．

q_1' と q_1'' の間にある系の数についても，同様の考察によって $(d(D\dot{q}_1)/dq_1)dp_1 \dots dp_n dq_1 \dots dq_n$ が得られる．すると，これと (15) を合わせることによって，

$$\left(\frac{d(D\dot{p}_1)}{dp_1} + \frac{d(D\dot{q}_1)}{dq_1}\right) dp_1 \dots dp_n dq_1 \dots dq_n dt \tag{16}$$

[*50] J. W. Gibbs, op. cit., p. 8.

が得られるであろう．これは，「4 つの境界 p_1', p_1'', q_1', q_1'' を越えることによる減少」[*51]を表すものである．また，運動方程式 (5) の 2 式をそれぞれ p_1，q_1 によって微分して辺々加えることにより

$$\frac{d\dot{p}_1}{dp_1} + \frac{d\dot{q}_1}{dq_1} = 0 \tag{17}$$

が得られ，式 (16) に対して関数の積の微分則を用いた計算を行うことで，

$$\left(\frac{dD}{dp_1}\dot{p}_1 + \frac{dD}{dq_1}\dot{q}_1\right) dp_1 \ldots dp_n dq_1 \ldots dq_n dt \tag{18}$$

となることがわかる．これをすべての変数について足し合わせてやれば，時間 dt における，要素相体積 $dp_1 \ldots dp_n dq_1 \ldots dq_n$ 中での系の数の減少の総計がわかるだろう．すなわち，

$$\sum \left(\frac{dD}{dp_1}\dot{p}_1 + \frac{dD}{dq_1}\dot{q}_1\right) dp_1 \ldots dp_n dq_1 \ldots dq_n dt = -dD dp_1 \ldots dp_n dq_1 \ldots dq_n \tag{19}$$

である．したがって，両辺の比較により，

$$\left(\frac{dD}{dt}\right)_{p,q} = -\sum \left(\frac{dD}{dp_1}\dot{p}_1 + \frac{dD}{dq_1}\dot{q}_1\right) \tag{20}$$

が得られる[*52].

ここで，統計的平衡とは，密度 D が時間変化しないことであった．これを思い出すと，統計的平衡条件は次のように書き直せるであろう：

$$\sum \left(\frac{dD}{dp_1}\dot{p}_1 + \frac{dD}{dq_1}\dot{q}_1\right) = 0 \tag{21}$$

これがギブスの言う統計的平衡条件である．ただし，実際には確率 P に書き換えて使用していることは本文中で説明している通りである．

[*51] Ibid., p. 8.

[*52] ここで，左辺の添字 p, q は，微分においてそれを定数とみなすことを意味している．なお，基本的に同じ形式に，ギブスは 1884 年時点で到達しており，天文学や熱力学への応用を論じているようである．Cf. J. W. Gibbs, "On the Fundamental Formula of Statistical Mechanics, with Applications to Astronomy and Thermodynamics," *Proceedings of the American Association for the Advancement of Science*, Vol. XXXIII, pp. 57–58, 1884. in *The Collected Works of J. Willard Gibbs*, p. 16, Yale University Press, 1957；この点は Mehra によっても指摘されている．J. Mehra, "Josiah Willard Gibbs and the Foundations of Statistical Mechanics," *Foundations of Physics*, Vol. 28, No. 12, pp. 1785–1815, 1998, p. 1796.