

Gibbs の統計力学

(On Gibbsian statistical mechanics)

島田一平

日大理工・原子力研究所

1 はじめに

ギブスの統計力学について、ここで改めて語る必要はないのかもしれない。その理論はあまりにも広くゆきわたっており、われわれの日常的な道具として意識されることもなく使われている。ギブスが統計力学について書いた物は最晩年に出版された *Elementary Principles in Statistical Mechanics - Developed with Especial Reference to the Rational Foundation of Thermodynamics -*, Yale University Press(1902) [1]. 以外にはほとんどない。ここでは、この本を中心にして、ギブスの統計力学についていくつかの気になる点について述べてみたい。それらの論点とは以下のようなものである。

1. ギブスの統計集団のアイディアの源泉はどこにあったのか。
2. 量子論と相対論において解決されることになった、物質の成り立ちと輻射の性質についての当時のミステリーに対して、ギブスのとった態度の意義について。
3. ギブスの非平衡理論について。

2. と 3. については、以前に一般向けに書いたものがあり [2] 重複する部分もあると思うがここに再論する。

2 ギブスの統計集団のアイディアの源泉

ギブスが *Elementary Principles in Statistical Mechanics* の中で引用している文献はたった一つしかない [3]。すなわち、ボルツマンの *Zusammenhang zwischen den Sätzen über das Verhalten mehratomiger Gasmoleküle mit Jacobis Prinzip des letzten Multiplikators*, *Wie. Ber.* **63**, 679-711(1871) がそれである。ギブスは *Elementary Principles* の序文のなかで、このボルツマンの論文こそが、体系の集団とその位相空間上の分布を考え、分布の時間変化を考察した最初の仕事であるとしている。ボルツマンにはいわゆるボルツマン方程式と H-定理を論じた 1872 年の有名な論文がある。ギブスがこの 1872 年の論文をまったく問題にせず、上にあげたあまり知られていない 1871 年の論文に言及していることは、最初に読んだときには意外であった。

ボルツマンの論文にあるヤコビの最終乗式というのは積分不変式のこととで、この論文では、位相空間の体積をめぐる、絶対積分不変式と相対積分不変式とが論じられている。ボルツマンがここで多原子分子に対する気体の理論を考えていることに注目したい。ボルツマンはそれ以前の論文で彼の気体論を多原子分子の理論へと拡張することの重要性を指摘しており、この論文でそのための数学的基礎を展開したのである。ギブスの統計集団では、集団の要素間に相互作用はない。集団の要素は多自由度の力学系で、その状態が位相空間の点として記述される。ここで、この多自由度系を一つの巨大な多原子分子とみなすと、ボルツマンの多原子分子の気体としてギブスの統計集団がでてくるのである。この意味で、ギブスの統計集団の考えはボルツマンにその起源があると考えられる。ギブスが *Elementary Principles* の序文で挙げた唯一の文献がボルツマンのこの 1871 年の論文であることはそのことを物語っていると言える。

ボルツマンの仕事はその後、集団の統計的状态をいかにして近似的に計算してみせるかという方向に向かい、一体分布へ還元していく方法がとられた。有名なボルツマン方程式の議論である。そのため、ボルツマンの仕事とギブスの統計集団のアイディアのとのつながりが見えにくくなってしまっている。鍵はボルツマンの 1872 年ではなく、あまり知られていない 1871 年の論文にあったのである。

3 ギブスの保守主義

ギブスは 1902 年に出版されたこの本のやはり序文の中で、相対論と量子論へ向かう、当時の矛盾に満ちた物理学に対して、ある種の保守主義を表明している。曰く、

輻射の熱力学や原子の集団の示す電気現象の熱力学に対して原子論的な理論をつくることは、現在の科学の到達状態からして無理である。このような自然のミステリーを説明することはあきらめて、より控え目な目的すなわち、力学の統計学的分野についてのより明確な結論を導き出すことにのみ限定する、

彼がここで明確な結論として目標にしたのは熱力学の緒結果である。また、力学の統計学的な分野とっているのは今日の言葉でいうならば、位相空間上の確率測度に基づいた力学の測度論的研究とでも言えば良いであろう。彼の無視したミステリーは最終的に相対論と量子論とにより解決されるのであるが、彼の作り上げた統計力学の形式は、古典力学が相対論と量子力学に取って代わられてもそのまま変更を要せずに生き残った。ギブスのこのような態度は単なる保守主義だったと言えるのだろうか。

ギブスを高く評価する、ノバート ウィーナーによれば [4]、ギブスは位相空間に運動によって不変な測度を想定したことで、同時代の数学者ルベークの先駆者ということになる。この本の出版時期からしてギブスはプランクの輻射論を読んでいたと考えられる。プランクの作用量子という不連続性は、ギブスの位相空間上の連続な測度という枠組みとはかなり相いれないものである。ギブスの言葉からは、単なる小手先のアドホックな仮説の積み重ねではなく、何かより根本的な解決が必要であると考えているように感じられる。ギブスは、力学をその一本の軌道において考察するのではなく、軌道全体を位相空間の流れとしてとらえる必要性を強調し、確率測度と力学とが一体となった力学の新しい分野として自分の研究をとらえようとしている。量子論を越えて波動力学が登場してくるシーンで、ギブスのこのような態度が量子力学の建設者たちに暗黙の影響を与えていた可能性をここで指摘しておきたい。『実際熱力学は古典力学よりもむしろ量子力学とよりよく調和する』（高林武彦，熱学史 第2版 補章） [5]

4 ギブスの非平衡理論

Elementary Principles の第12章は特異な章である。ギブスの統計力学を読んでみようと思ったのは、この章を理解しなかったからである。ギブスのスタイルはディラックの量子力学の教科書にどこか似ていて、記述の経済を極限まで押し進めることにその特徴がある。同時代の読者からはこれが理解を妨げると受け取られたようだが、ギブスの形式が現在のほとんどの統計力学の教科書において採用されていることを見ると、そうとも言えない。記述の経済を進めるには数学的記述が必要であると考えればそれがとことん追求される。ところがギブスの本の中で、第12章だけは数式が一つもでてこない。

この章は平衡状態への緩和の問題をあつかっている唯一の章である。この章の内容はギブスの平衡状態の理論ほどには一般に問題にされることが少ないように思う。

さて、ギブスの非平衡理論で中心的な役割をになうのは、位相空間の分割に基づくエントロピーである。分割を有限精度の観測とみなせば、ひきつづく2時刻に行われた観測のもたらす情報量と始めの時刻の観測による情報量の差をもって緩和の程度を定量的にあらわすのである。この考えは現代的な測度論的エントロピーの定義にもそのまま用いられている [6]。位相空間の分割すなわちある種のコースグレーニングを行わないとエントロピーの増大があり得ないことも詳しく論じている。すなわち、位相空間を白と黒の二つの領域にわけると、これらの領域はいつまでたっても白と黒のままで決して灰色にはならないという事を力学の性質として示している。さらに、このようなエントロピーの増大が、分割の取り方に依存しないこと、すなわち、その力学運動の固有の性質である事を証明なしに述べている。そして、エントロピーの増大が起らない例外的な力学運動として、初期時刻に位相空間の近くにあった2点が時間がたっても離れていかないような場合をあげている。ギブスはこのような分割に基づくエントロピーの増大が最終的に平衡状態において一定の最大エントロピーをもたらしと考えているようだ。実際は、分割によるエントロピー増大は平衡状態でもゼロにはならず、平衡状態でエントロピー増大率は一定の正の値（測度論的エントロピー）に達する。定常なエントロピー増大率と定常なエントロピーを結ぶ何かの機構がさらに必要なのであろう。ギブスが例として挙げた位相空間の流れはギブスの定義にしたがって計算すると実はエントロピー増大率がゼロなる。もちろん、現在の我々はカオスという正のエントロピー増大率をもつ力学系がたくさんあることを知っている。ギブスはこの意味でやはり正しかったと言える。

次にギブスが問題にするのは時間の対称性である。分割によるエントロピー増大率の計算を時間の負の向にも行くと、やはり正の増大率が得られる。この意味で緩和は時間の正の向にも負の向にも起ることになる。ギブスはこの事をもって自分の分割によるエントロピー増大率の議論が自然の時間の矢を正しくとらえた事にはなっていないと考えている。その原因は何処にあるのか。ギブスの議論は微妙である。『確率というものを考えるとき、多くの場合、後に起ることの確率が前の事の確率から決定できるようなものとしているのに対し、前に起った事の確率が後に起ることの確率から決定できるようなものとするのはほとんどない。なぜならば、前に起ったことに対する事前 (antecedent) 確率を考慮に入れていないということを保証する事がむずかしいから。』正直言ってここでギブスが何を言おうとしているのかよくわからない。確率という数学的フィクションを現実世界と対応させるには、その確率をどう選ぶか、つまり、初期に非平衡分布として適切なものを選ぶな

くてはならないのだが、それは難しくて、不適切な初期分布を取ってしまいがちなために、現実ばなれした結論に陥ってしまう。そのような不適切な初期分布が選ばれてしまう状況が上に引用した部分で述べられているように思うのだが、いかがなものだろうか。しかれば、適切な初期分布とはどのようにして決めてやることができるのか。その答えもギブスは述べていない。これは我々に残された宿題とすべきであろう。

References

- [1] J. W. Gibbs, Elementary Principles in Statistical Mechanics - Developed with Especial Reference to the Rational Foundation of Thermodynamics -, Yale University Press(1902).
- [2] 島田一平, 統計力学への招待 - J.W.Gibbs の統計力学, 数理科学419, 27-33(1998)
- [3] Boltzmann, Zusammenhang zwischen den Sätzen über das Verhalten mehratomiger Gasmoleküle mit Jacobis Prinzip des letzten Multiplikators, Wie. Ber. 63, 679-711(1871)
- [4] ノーバート ウィーナー, サイバネティックス第2版 第2章 群と統計力学, 岩波書店 (1962)
- [5] 高林武彦, 熱学史 第2版, 海鳴社 (1999)
- [6] ビリングスレイ, 確率論とエントロピー, 吉岡書店 (1968)