熱力学とエルゴード性

沙川貴大
◎東京大学大学院工学系研究科

1……はじめに

熱力学第二法則はよく確立された経験則であり，数学的に厳密な公理化もなされている [1]．マクロ系の平衡状態間の遷移可能性は，エントロピーが増大する（正確には非減少である）ことによって，必要十分に特徴づけられる．ここで興味ある問いは，伝統的な枠組みを超えて熱力学を拡張することが出来ないか，ということである．ミクロ系（量子系でも良い）を考える，非平衡状態を考える，という二つの方向の拡張が考えられる．

このような研究は近年，非平衡統計力学のみならず量子情報理論の分野でも活発になされてきた．特に後者の研究はリソース理論という名前で呼ばれ（仕事や自由エネルギーを「リソース」と考えることに由来している）[2]，数理物理学で古くから研究されてきた様々なエントロピーの性質 [3] が重要な役割を果たすことが明らかになっている．数学的には，行列解析 [4] や確率の漸近論 [5] が本質的な役割を果たしている．

ここで注目すべきなのは，ミクロな非平衡系の熱力学を考えると，第二法則の形がマクロ平衡系の場合とは大きく異なってくるということだ [2]．たとえば，単一のエントロピーではなく無限個の「エントロピー」を考えなければ，ミクロな非平衡系における状態変換を必要十分に特徴づけられないことが知られている．しかし，マクロ極限（漸近極限）を考えると，非平衡系であっても平衡系と同じような形の（単一のエントロピーを用いた）第二法則が成り立つことも明らかになっている．これは（古典確率過程および量子スピン系の）エルゴード理論と深い

かかわりをもつトピックである．本稿では最も簡単な場合（温度無限大の古典系）に焦点をあて、その基本となるアイデアを紹介しよう．

2……状態変換とエントロピー

確率分布 $p=(p_1,p_2,\cdots,p_d)^{\mathrm{T}}\in\mathbb{R}^d$ を考える．ここで $\sum_i p_i=1$，$p_i\geqq 0$，また $d<\infty$ であり，T は転置を表す（p は縦ベクトル）．これは物理の言葉で言うと「状態」である．この分布を特徴づけるうえで，もっとも基本となる情報理論的なエントロピーはシャノン (Shannon)・エントロピーである：

$$S_1(p):=-\sum_i p_i\ln p_i. \tag{1}$$

これは熱平衡状態（すなわち p がギブス (Gibbs) 分布）のときは熱力学エントロピーと一致することが知られている．しかし一般には，任意の非平衡分布 p に対して定義できることが重要である．また，考えている物理系はミクロでも良い．なお S_1 の添え字 1 は，シャノン・エントロピーがレニー (Rényi) 1-エントロピーであることを明示するためにつけた．

次に分布の変換を考える．分布 p から p' への変換は，確率行列 (stochastic matrix) T を用いて $p'=Tp$，成分を用いると $p'_i=\sum_j T_{ij}p_j$ と書ける．ここで $\sum_i T_{ij}=1$，$T_{ij}\geqq 0$ が確率行列の特徴づけである．物理的には，これは状態の時間発展を表すと解釈できる．対象系のまわりに環境があり，それによって時間発展が確率的になっていると解釈するのである．たとえばブラウン運動をイメージすれば良い．

さらにこの変換が熱力学的である場合を考えたい．たとえば，熱力学的に正しい時間発展はギブス分布を変化させないと考えられる．いま最も簡単な場合と

して温度無限大の極限を考えると，ギブス分布は一様分布になる．そこで，一様分布 $u := (1/d, \cdots, 1/d)^{\mathrm{T}}$ を変化させない，すなわち $u = Tu$ を満たす確率行列を考えよう．これは $\sum_j T_{ij} = 1$ という条件を課すことに相当し，このときの T を二重確率行列 (doubly stochastic matrix) と呼ぶ．一般に有限温度の場合は，ギブス分布 p^{G} を変化させない，すなわち $p^{\mathrm{G}} = Tp^{\mathrm{G}}$ を満たすギブス保存写像 (Gibbs-preserving map) を考えるが，本稿では立ち入らない．

さて，二重確率行列 T によって，シャノン・エントロピーは増大する（より正確には，減少しない）．すなわち $p' = Tp$ であれば，

$$S_1(p) \leqq S_1(p'). \tag{2}$$

これは $f(x) := -x \ln x$ の凸性によって容易に示せる：T_{ij} は添え字 i を固定したとき j について確率分布なので，$S_1(p) = \sum_{ij} T_{ij} f(p_j) \leqq \sum_i f\left(\sum_j T_{ij} p_j\right) = S_1(p')$．不等式 (2) は熱力学第二法則の最も単純な表現と言えるだろう．

さて問題は，この「逆」が成り立つかどうかである．すなわち，与えられた p と p' に対して (2) が成り立つとき，$p' = Tp$ となるような二重確率行列 T が存在するであろうか？　答えは一般には否である．すなわち，一般に非平衡分布を考えたとき，第二法則 (2) は状態変換の必要条件ではあれ，十分条件ではないのだ．これはマクロ系の平衡熱力学とは大きく異なる特徴である．

二重確率行列による状態変換可能性の必要十分条件は，majorization という概念によって与えられることが知られている [2, 4]．これは無限個の「エントロピー的」な量を考えることと等価であり，シャノン・エントロピーのみで与えられる第二法則 (2) よりもはるかに複雑である．すなわち，(一般にはミクロな）非平衡系の熱力学は，マクロ平衡系よりもはるかに複雑なのだ．

ここで状態変換可能性の比較的単純な十分条件を紹介しておこう [2]．まずレニー 0-エントロピーと

∞-エントロピーを以下のように定義する：

$$S_0(p) := \ln(\mathrm{rank}[p]), \tag{3}$$

$$S_\infty(p) := -\ln\left(\max_i\{p_i\}\right). \tag{4}$$

ここで $\mathrm{rank}[p]$ は，$p_i \neq 0$ なる i の個数である．$S_0(p) \geqq S_1(p) \geqq S_\infty(p)$ という関係が知られている．また，二重確率行列 T によって $p' = Tp$ であれば，$S_\alpha(p) \leqq S_\alpha(p')$（$\alpha = 0, \infty$）も成り立つ．

以上の定義のもとで，懸案の十分条件は以下のように述べられる：

$$S_0(p) \leqq S_\infty(p') \tag{5}$$

であれば，$p' = Tp$ なる二重確率行列 T が存在する．

図 1 に示すように，これは p の S_0, S_1, S_∞ と p' の S_0, S_1, S_∞ が完全に分離している状況である．両者が分離していない場合は，このような単純な十分条件は一般には存在しない．

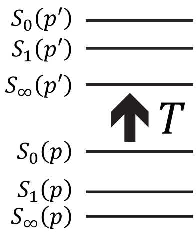

図 1　十分条件 (5) が満たされている状況．

もしも $S_0(p) = S_\infty(p)$ であれば，それは必然的に $S_1(p)$ に一致する．p と p' の両方についてそうなっていれば，十分条件は (2) だけで与えられることが分かる．しかしながら，$S_0(p) = S_\infty(p)$ となるのは，p が（その非零の成分が）一様分布をしている場合のみである．これは p が（実質的に）平衡分布であることを意味しており，平衡熱力学の枠を出ない．やはり，非平衡系では (2) のような単純な第二法則は（必要十分の形では）存在しないのだろうか？　しかし実は広いクラスの非平衡状態に対して，マクロ極限においては $S_0(p) \simeq S_\infty(p)$ となる．そのさいに鍵となるのがエルゴード性の概念である．

3……エルゴード性と AEP

マクロ極限とは，多数の要素を考える極限であり，数学的には漸近極限に対応する．まず，もっとも簡単な設定として，コイン投げの例から出発しよう．

表が出る確率が r であるコインを考える．対応するシャノン・エントロピーは $H(r) := -r\ln r - (1-r)\ln(1-r)$ である．このコインを N 個投げることを考えよう．コインは全て同じものであり，お互いに独立であるとする．このような状況は独立同分布（independent and identically distributed, i.i.d.）と呼ばれる．物理的に言うと，コインを「スピン」だと考えると，相互作用のないスピン系を考えていることに対応する．さて，表が出たコインの数を n とすると，その割合は r に確率収束する：任意の $\varepsilon > 0$ に対して，$\lim_{N\to\infty} \mathrm{Prob}\left[|n/N - r| > \varepsilon\right] = 0$．これが大数の弱法則であるが，エルゴード性の最も単純な例になっていることに注意しよう．というのも，アンサンブル平均（表のとき 1，裏のとき 0 の確率変数の期待値）r が，多数のコインを見るという経験平均 n/N によって得られているからである．

この状況で確率分布がどのような振る舞いをしているか，もう少し詳しく，しかし厳密ではない形で見てみよう．表のコインが n 個である場合の数は $N!/(n!(N-n)!) \simeq e^{NH(n/N)}$ である（ここでスターリングの公式を用いた）．典型的な場合において $n/N \simeq r$ というのが大数の法則の述べるところなので，典型的な場合の数はおよそ $e^{NH(r)}$ である．非典型的な場合の確率はほぼ 0 であるため，典型的な場合の個々の確率はおよそ $e^{-NH(r)}$ であることが分かる．まとめると，N が大きな極限では，典型的な場合は一様分布をしている．以上の議論はすべて厳密化することができ，漸近的等分配則（asymptotic equipartition property, AEP）と呼ばれる．

一般に，i.i.d. ではない状況を考えることが重要である．コインの例でいうと，コイン同士が独立ではなく，相関をもっている状況である．l 番目のコインの変数（表裏）を x_l とすると，同時分布は

$p_N(x_1, x_2, \cdots, x_N)$ と書ける．これは $X_N := \{x_l\}_{l=1}^N$ を変数とする確率過程であると見なすことができる．物理的には，コインを空間的に配置された「スピン」だと考えると，相互作用があるスピン系に対応する．一般に確率過程の添え字 l は時間座標と解釈されることが多いが，スピン系の設定では 1 次元の空間座標を表していることに注意しよう．それに対応して，l についての経験平均は空間平均を表している．

このように i.i.d. でない状況においても，典型的な場合にほぼ一様分布になることを AEP と呼ぶ．ただし，上記の議論のエントロピー $H(r)$ を，単位コインあたりのシャノン・エントロピー・レート $S_1(\hat{p}) := \lim_{N\to\infty} S_1(p_N)/N$ に置き換える必要がある（ここで $\hat{p} := \{p_N\}_{N=1}^\infty$ とした）．正確な定義を書いておこう．

定義 1　$\hat{p}$ が以下を満たすとき，それは AEP を満たすという．任意の $0 < \varepsilon < 1$ に対して，ある典型集合 Q_N^ε（X_N たちの集合）があり，十分大きな N に対して以下を満たす：　任意の $X_N \in Q_N^\varepsilon$ に対して $e^{-N(S_1(\hat{p})+\varepsilon)} \leqq p_N(X_N) \leqq e^{-N(S_1(\hat{p})-\varepsilon)}$；　$X_N \in Q_N^\varepsilon$ となる確率は $1-\varepsilon$ より大きい；　Q_N^ε の要素の数を $|Q_N^\varepsilon|$ とすると $(1-\varepsilon)e^{N(S_1(\hat{p})-\varepsilon)} \leqq |Q_N^\varepsilon| \leqq e^{N(S_1(\hat{p})+\varepsilon)}$.

さて，AEP が成り立つ重要な十分条件は，エルゴード性である．上述のスピン系の設定では，エルゴード性はおおまかに言うと「アンサンブル平均と空間平均が一致する」ことを意味している．分布が空間的にエルゴードであっても，熱平衡状態とは限らないことに注意しよう．

エルゴード性を正確に定義するために，両無限の確率過程 $\{x_l\}_{l=-\infty}^\infty$ を考える．各 x_l のとりうる値の有限集合を B，$K := B^{\mathbb{Z}}$ とする．また $\mathcal{T}: K \to K$ を，添え字をシフトさせる並進演算子 $(\mathcal{T}x)_l := x_{l+1}$ とする．スピン系の設定では $\mathcal{T}$ は空間並進を表している．

定義 2　並進 $\mathcal{T}$ について不変な確率過程がエル

ゴードであるとは，$\mathcal{T}$ のもとで不変な任意の K の部分集合が，測度 0 か 1 をもつことである．

これは力学系のエルゴード性の定義の特別な場合である（K を相空間（標本空間）とするシフト力学系を考えている）．さらに次のように言い換えることができる [6]：

命題 1　確率過程がエルゴードであるための必要十分条件は，それが並進 $\mathcal{T}$ について不変な確率過程全体の集合の端点になっていることである．

端点とは異なる分布の確率混合で書けない点のことなので，これは物理的には「異なる相（強磁性相など）の混合になっていない」ことを意味している．示量的な物理量にマクロなゆらぎがないことがエルゴード性である，と言うこともできる．なお端点を用いた特徴づけは，量子スピン系の場合でもエルゴード性の定義として採用できる [2].

このような定義のもとで，標準的なエルゴード定理（バーコフ (Birkhoff) のエルゴード定理）が成り立つが，本稿で特に関心があるのは以下の形のエルゴード定理である [5].

定理 1 (シャノン・マクミラン (McMillan) の定理)
確率過程がエルゴードなら，AEP を満たす．

すなわち AEP はエルゴード性の重要な帰結である．特に i.i.d. はエルゴードであり，実際 AEP を満たしている．なお，AEP は確率収束（大数の弱法則）に対応した概念であるが，より強く概収束の形でもシャノン・マクミランの定理を述べることができる．しかし以下の議論には確率収束で十分である．

さて，AEP があれば確率分布が漸近的に一様分布になるので，エントロピーなどの様々な性質が著しく単純化される．そこで前節の問題意識に戻り，AEP のもとでの 0-エントロピーと ∞-エントロピーについて考えよう．まず 0-エントロピーについては，

確率がほぼ 0 の非典型的な場合を無視することで，$\mathrm{rank}[p_N] \simeq |Q_N^\varepsilon| \simeq e^{NS_1(\hat{p})}$ とみなせる．したがって $S_0(p_N) \simeq NS_1(\hat{p})$．次に ∞-エントロピーについては，$\max\{p_N(X_N)\} \simeq e^{-NS_1(\hat{p})}$ なので，$S_\infty(p_N) \simeq NS_1(\hat{p})$．すなわち，どちらもシャノン・エントロピー（レート）と漸近的に一致することが分かる．

上記の "$\simeq$" の意味を明確にしておこう．そのためには，0-エントロピーと ∞-エントロピーの漸近極限を適切に定義する必要がある．これは単なる $N \to \infty$ では上手くいかず，やや複雑であるが以下のようにすれば良いことが知られている：$B^\varepsilon(p) := \{\tau = (\tau_1, \cdots, \tau_d)^{\mathrm{T}} : D(p,\tau) \leqq \varepsilon, \sum_i \tau_i = 1, \tau_i \geqq 0\}$（ここでトレース距離 $D(p,\tau) := \sum_i |p_i - \tau_i|/2$）を，$p$ の ε 近傍として，

$$S_0(\hat{p}) := \lim_{\varepsilon \to +0} \limsup_{N \to \infty} \frac{1}{N} \min_{\tau_N \in B^\varepsilon(p_N)} S_0(\tau_N), \tag{6}$$

$$S_\infty(\hat{p}) := \lim_{\varepsilon \to +0} \liminf_{N \to \infty} \frac{1}{N} \max_{\tau_N \in B^\varepsilon(p_N)} S_\infty(\tau_N). \tag{7}$$

すなわち，エントロピーをまず ε で「平滑化」しておき，次に $N \to \infty$ 極限をとり，最後に $\varepsilon \to 0$ 極限をとる，という順番が肝要である．これらの概念は情報スペクトルの理論によって導入され [7]，スペクトル・エントロピー・レート (spectral entropy rate) と呼ばれる．なお，確率分布の漸近的な変換はトレース距離によって定義される．すなわち，$\hat{p}$ が $\hat{p}'$ に漸近的に変換可能であるとは，ある二重確行列の列 $\{T_N\}$ があって $\lim_{N \to \infty} D(T_N p_N, p'_N) = 0$ となること．以上を用いて，本節の主要な命題を述べると以下のようになる [2].

定理 2　$\hat{p}$ がエルゴードなら，

$$S_0(\hat{p}) = S_\infty(\hat{p}) = S_1(\hat{p}). \tag{8}$$

このとき，$\hat{p}$ が $\hat{p}'$ に漸近的に変換可能であれば $S_1(\hat{p}) \leqq S_1(\hat{p}')$，逆に $S_1(\hat{p}) < S_1(\hat{p}')$ であれば $\hat{p}$ は $\hat{p}'$ に漸近的に変換可能.

p. 4 右段

これがエルゴードなマクロ系における熱力学第二法則である．すなわち二重確率行列による状態変換可能性は，シャノン・エントロピーの第二法則 (2) の形だけで，漸近的に必要十分に特徴づけられることが分かる（ただし等号の場合が微妙なため，完全な必要十分条件ではない）．エルゴード性があればAEP が成り立ったので，シャノン・エントロピーだけで状態変換が特徴づけられるのだ．

4……おわりに

ここまでは温度無限大の熱力学という，物理的にはある意味で自明な状況を考えてきた．これを有限温度に一般化することも可能である [2]．その場合にはエントロピーのかわりに自由エネルギーが，すなわちシャノン・エントロピーのかわりに Kullback-Leibler(KL) ダイバージェンスが重要な役割を果たす．このときに単一の自由エネルギーで第二法則が与えられるのは，p がエルゴード的であり，ギブス分布が（確率過程として）マルコフ的な場合である．ハミルトニアンが局所相互作用ならばギブス分布はマルコフであることが知られているので，これは物理的にも自然な設定である．

このような古典確率過程の議論は，1980 年代には数学的に確立していた [8]．しかし有限温度の量子スピン系への拡張ははるかに困難である．定理 2 に対応する定理は，i.i.d. の場合ですら 2000 年になってようやく証明された [9]．相互作用がある場合については，量子シャノン・マクミランの定理（たとえば [10]）に基づいて，2019 年に著者らによって任意の空間次元に対して証明された [11]．このような量子スピン系のエルゴード理論は，熱力学のみならず量子情報理論においても重要であり，たとえば量子仮説検定におけるシュテイン (Stein) の補題は量子エルゴード定理と等価である [2]．

最後に，熱統計力学における他のエルゴード性の議論に触れておきたい．それは，アンサンブル平均と時間平均が一致するという意味でのエルゴード性であり，平衡統計力学の基礎付けとの関連でよく議論さ

れる．これは重要なトピックであり，最近では固有状態熱化仮説（Eigenstate Thermalization Hypothesis, ETH）の文脈で量子エルゴード性が活発に研究されている [12]．これは本稿で紹介したのとは異なる意味でのエルゴード性であるが，やはり「ミクロとマクロ」に関わる興味深い問題を提起している．

謝辞　伊藤創祐氏，金澤輝代士氏，川口喬吾氏から貴重なご意見をいただきました．御礼申し上げます．

参考文献

[1] E.H. Lieb and J. Yngvasonb, Phys. Rep. **314**, 669 (1999).

[2] T. Sagawa, "*Entropy, Divergence, and Majorization in Classical and Quantum Thermodynamics*" arXiv:2007.09974 （SpringerBriefs in Mathematical Physics から出版予定）．

[3] M. Ohya and D. Petz, "*Quantum entropy and its use*" Springer, Berlin, 2nd edition (2004).

[4] R. Bhatia, "*Matrix Analysis*" Springer (1991).

[5] T.M. Cover and J.A. Thomas, "*Elements of Information Theory, 2nd Edition*" Wiley-Interscience (2006).

[6] 青木統夫，白岩謙一『復刊 力学系とエントロピー』，共立出版，2013 年．

[7] 韓太舜『情報理論における情報スペクトル的方法』，培風館，1998 年．

[8] P.H. Algoet and T.M. Cover, Annals of Prob. **16**, 899-909 (1988).

[9] T. Ogawa and H. Nagaoka, IEEE Trans. on Inf. Theory **46**, 2428 (2000).

[10] Y. Ogata, Lett. Math. Phys. **103**, 1367-1376 (2013).

[11] P. Faist, T. Sagawa, K. Kato, H. Nagaoka, and F.G.S.L. Brandão, Phys. Rev. Lett. **123**, 250601 (2019).

[12] T. Mori, T.N. Ikeda, E. Kaminishi, and M. Ueda, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **51** 112001 (2018).

[さがわ たかひろ]