SGC ライブラリ-182

ゆらぐ系の熱力学

非平衡統計力学の発展

齊藤 圭司　著

サイエンス社

まえがき

非平衡熱力学（統計力学）において，主軸となる永遠のテーマの一つは「エントロピー」や「揺動散逸定理」だろう．非平衡熱力学の発展には，これらのテーマを軸にした輝かしい一筋の歴史がある．アインシュタインが，ブラウン運動で揺動散逸定理の種を見出し，オンサーガーは非平衡系にも普遍性があることを見抜いた．そしてそれらは，久保をはじめとする研究者らにより，線形応答理論として体系付けられ，現在，ゆらぎの定理や熱力学不確定性関係のようなより広い枠組みに拡張されている．これらの歴史は，まるであらかじめ緻密に筋書きされた壮大な物語のようだ．

本書では「エントロピー」や「揺動散逸定理」に特に着目し，その理論に関する発展をまとめている．学部レベルの熱力学は既知であることを前提としている．第 1 章では，ブラウン運動における諸性質をまとめている．揺動散逸定理と，フォッカー・プランク方程式など本分野の基礎となる事項をまとめた．第 2 章では，ブラウン運動が示唆する揺動散逸定理の一般化を，線形応答理論に基づいて説明している．第 3 章では，第 4 章からの話題であるゆらぐ系の熱力学へ向けて，局所詳細つりあいを説明している．第 1 章でのブラウン運動と矛盾のない枠組みで，確率過程を議論する土台を作った．第 4 章では，ゆらぎの定理やジャルジンスキー等式など，エントロピーをテーマとした発展を説明するとともに，非平衡状態での揺動散逸定理に関する最近の知見も説明した．第 5 章では，有限時間をテーマとする熱力学を，第 6 章では，熱力学的不確定性関係を詳説した．本書では，量子系の非平衡状態を議論するには細かい注意が必要であることから，線形応答理論以外で量子系の議論をすることは最小限に留めた．

よく知られているように，線形応答理論の構築に関して日本は大きな寄与を残した．ヨーロッパにおけるそれまでの科学的な伝統に束縛されることなく，（語弊はあるが）躊躇なく摂動論によって理論を作れたのは，当時の日本が多くの情報にさらされず，重い科学の伝統にも縛られることがなかったという背景もあるのかもしれない．しかし，いまや世の中には情報が行き交い，状況は随分と様変わりしている．冒頭に述べた壮大な物語の続きには何があり，そしてそれらはどう発見されるのか，読者が物語の続きを肌で感じるためにも，本書が一役担うことを願ってやまない．

本書執筆にあたって，以下の方々に有益な助言を頂いた．伊丹將人さん，大野克嗣さん，久慈智大さん，桑原知剛さん，小林研介さん，齊藤有希子さん，沙川貴大さん，佐々真一さん，佐々田槙子さん，清水明さん，白石直人さん，杉本高大さん，田之上智宏さん，Tan Van Vu さん，谷村吉隆さん，中山洋平さん，西川秀明さん，布能謙さん，また慶應義塾大学大学院の授業で意見を頂いた学生の方々．これらの方々に，深くお礼を申し上げたい．第 6 章では，Tan Van Vu さんから図の提供を頂いた．深く感謝したい．言うまでもないが，本書における誤りなどは，全て筆者の責任である．最後に，本書執筆を依頼して頂き，最後までお世話になった編集者の高橋良太さん，平勢耕介さんに深く感謝したい．

2022 年 10 月

齊藤　圭司

目　次

第 1 章
ブラウン運動

ブラウン運動とは，溶媒中にある微粒子の乱雑な運動であり，植物学者のブラウン (Brown) が花粉から出た微粒子を顕微鏡で観察した時に最初に発見されたとされる．現在では，微粒子の運動のみならず，為替の変動や動物の採餌活動にも考え方が応用されるなど，極めて広範囲で観測される普遍的な現象の一つである．ブラウン運動は非平衡現象を語る上での基本であり，非平衡統計力学の基礎を構築する上で多くの知見を与え続けている．

1.1　ブラウン運動とランジュバン方程式

1.1.1　ランジュバン方程式

溶媒中にある微粒子は，ブラウン (Brown) 運動と呼ばれるランダムな運動を示す．図 1.1 は，2 次元平面での典型的なブラウン運動の軌跡である．ランダムな運動は，微粒子と溶媒とのランダムな衝突によってもたらされる．溶媒は熱環境としての役割を果たす．ブラウン運動を示す微粒子は多く存在するが，典型的には数ナノから数マイクロメートルスケールのコロイド粒子を思い浮かべるとよいであろう．この一見ランダムなだけの運動には，実は重要な物理が内在している．その物理を現象論的な立場で記述するのが，ランジュバン (Langevin) 方程式である．ここではランジュバン方程式を通して，1 次元上を温度 T の環境中で運動する微粒子の物理的な性質を考えてみよう．以下の方程式が，ランジュバン方程式である[1], [2]．

$$m\ddot{x}(t) = F - \gamma\dot{x}(t) + \xi(t)\,. \tag{1.1}$$

ここで，m は粒子の質量であり，$x(t)$ は時刻 t での粒子の位置，F は粒子にかかる外力である．粒子にかかる力はそれだけでなく，粒子の速度に比例する抵抗力 $-\gamma\dot{x}(t)$ と，熱環境から生じるランダム力 $\xi(t)$ がある．γ は，抵抗力の係数である．ランダム力 $\xi(t)$ は一般にランジュバンノイズと呼ばれ，この力がブ

第 2 章

揺動散逸定理と線形応答理論

揺動散逸定理は，非平衡統計力学の中心的な関係である．また，線形応答理論は非平衡統計力学における金字塔であり，避けることができない重要項目の一つである．そして揺動散逸定理は，線形応答理論の枠組みで，量子系も含めて統一的に整理される[1]．

2.1 古典粒子系に対する揺動散逸定理

1.1.4 節の調和振動子熱浴を使ったモデルは，ランジュバン方程式がミクロな視点から導出可能であることを直接的に示してくれた．もともと現象論的観点から導入されたランジュバン方程式にも，ミクロなダイナミクスが背景にあるということを認識することは非常に重要なことである．このモデルの範囲で，第 2 種揺動散逸定理は，(1.34) の形式で，ミクロな視点で見ることができた．第 1 種揺動散逸定理は，どのようにミクロな視点から導かれるのであろうか？ 揺動散逸定理は，ブラウン運動の形式だけでなく広い枠組みで極めて普遍的に成立する関係である．それを理解するために，古典力学を使った線形応答理論によって第 1 種揺動散逸定理を導出してみよう．

ランジュバン方程式に基づくブラウン運動の解析では，式 (1.12) に見たように，微小な外力をかけた時の応答が，無摂動状態での粒子速度の相関関数と関係していた．式 (1.12) の導出では，ポテンシャルがない場合の特別な設定を考えたが，ここでは任意のポテンシャルを入れた場合に対して，ミクロなモデルから揺動散逸定理を導こう．すでに調和振動子熱浴を考察しているので，(1.24) の設定に基づいて議論を展開していく．

時刻 t での全系の分布関数を $\rho(t)$ と書く．そして無限の過去において，全系は平衡状態にあったと仮定しよう．

$$\rho(t=-\infty) = \boldsymbol{\pi} := \frac{e^{-\beta H_{\rm tot}}}{Z}\,. \tag{2.1}$$

第 3 章

確率過程と詳細つりあい

非平衡熱力学において，エントロピーに関する考察をする際の重要なポイントの一つは，熱浴と注目系との間の熱のやり取りに注目することである．ここでは，熱浴と熱をやり取りすることによって実現する確率的なダイナミクスを考察し，最も基本となる（局所）詳細つりあいについて説明する．第 1 章で，位置や運動量など連続変数のフォッカー・プランク方程式を説明したが，このような連続変数に対するダイナミクスも，離散状態の立場での詳細つりあいの観点から時間発展を見直すことができる．状態に関する時間反転も大事になるが，簡単のためにここでは磁場などが入らない系を扱う．本書では，定常状態は唯一つだけ実現される確率過程のみを扱う．

3.1 離散状態の確率過程

1.4.1 節で，連続変数に対して考えたチャップマン・コルモゴロフ方程式は，離散状態に対しても考えることができる．時刻 t_0 で状態 z_0 にあったとき，時刻 $t(> t_0)$ で状態 z になる確率を，$P(z,t|z_0,t_0)$ と書こう．このとき離散状態に対するチャップマン・コルモゴロフ方程式は，

$$P(z,t|z_0,t_0) = \sum_{z'} P(z,t|z',t')P(z',t'|z_0,t_0)\,, \tag{3.1}$$

となる．単位時間あたりに，状態 z から z' に遷移する遷移確率を $W_{z',z}$ とおくと，以下が成立する．

$$\begin{aligned} P(z,t+\Delta t|z_0,t_0) = (1 - &\sum_{z'(\neq z)} W_{z',z}\Delta t)P(z,t|z_0,t_0) \\ &+ \sum_{z'(\neq z)} W_{z,z'}\Delta t P(z',t|z_0,t_0)\,. \end{aligned} \tag{3.2}$$

ここで，$\Delta t \to 0$ の極限をとることにより，以下の方程式を得ることができる．

第 4 章
ゆらぐ系の熱力学

前章において，離散状態の確率過程において局所詳細つりあいが課された．フォッカー・プランク方程式のような連続変数の熱的ダイナミクスにおいても，適切に状態を離散化をすることにより局所詳細つりあいが重要な役割を果たすことが分かった．ここでは，離散状態のダイナミクスに対して，確率熱力学，あるいは，ゆらぐ系の熱力学 (Stochastic Thermodynamics) と呼ばれる枠組みについて説明する[12]~[15]．熱力学の根幹は，熱力学第 1 法則と第 2 法則であり，ゆらぐ系の熱力学もそれらの表現から始まる．そして局所詳細つりあいの性質から，ゆらぎの定理とその周辺の性質が明らかになる．

本章では，時間反転に対して偶パリティを持つ変数に対しては x や y を用い，奇パリティを含む一般の変数に対しては z と表記する．またエントロピー，仕事，熱などに対して，d_tA や $\dot{A}$ などの時間変化表記を使うが，意図的に違いをつけている．この章では，d_tA は A を関数として通常の数学的な時間微分をすることを意味し，$\dot{A}$ はルールを与えて物理量 A の時間変化率を求めることを意味する．

4.1 対象となる物理系の例

近年，様々な微小系で熱的なダイナミクスを観察することが可能になってきている．微小系は，物理量が時間的にゆらぎ，また実験的にパラメーターを変化させることで容易に非平衡状態にすることができる．このようにゆらぎの大きい系でも熱力学的議論を可能にするのが，ゆらぐ系の熱力学である．ゆらぐ系の熱力学を発展させる上での実験的な舞台は，数多くある．そのうちのいくつかを以下にあげよう．

(a): 図 4.1 (a) に示すような溶媒中にあるコロイド粒子系．コロイド粒子と

第 5 章

有限時間熱力学と関連する話題

この章では，主に熱機関を通して見た非平衡熱力学の発展を概説する．平衡熱力学の確立のためには，19 世紀の熱機関に対するカルノー (Carnot) の偉大な仕事が重要であったことは，言うまでもない．熱機関は，熱と仕事の関係を通じて不可逆過程における最も深い部分を教えてくれる．1950 年代に，チャンバダル (Chambadal)，ノビコフ (Novikov) らが有限時間の熱力学を先駆的に議論しはじめた*1)．静的な熱力学を有限時間に拡張する議論を行い，有限時間サイクルの熱機関において，熱効率の議論をしはじめたのだ．またクルゾン (Curzon) とアルボーン (Ahlborn) らも同様に，熱浴から系への熱伝達時間を考慮に入れた理論を展開し，仕事率最大下での熱効率を議論した*2)．また彼らは，それが机上のみの理論でなく，発電所での効率と良い一致を見せていることも示している．さらに，近年では分子モーターの効率をめぐる議論や，ナノスケールで動作するゆらぎの大きい熱機関を実験的に実現し，新たな熱力学的知見を得る研究が盛んになり，この方向性の研究に新たな展開を見せている．時間と熱力学をめぐるこれらの研究は，ゆらぐ系の熱力学の枠組みによって系統だった科学として進歩を続けている．

この章でも，簡単のために時間反転に対して対称な系を考察する．

5.1　熱機関と関連する系

5.1.1　熱機関の種類と効率

種類

熱機関とは，熱を仕事に変換する装置である．熱力学の教科書にもあるよう

*1)　P. Chambadal, Armand Colin, Paris, **4**, 1 (1957), I. I. Novikov, J. Nuc. Energy **7**, 125 (1958).

*2)　F. L. Curzon and B. Ahlborn, Am. J. Phys. **43**, 22 (1975).

第 6 章
熱力学的不確定性関係

この章では，カレントの相対ゆらぎとエントロピー生成との間に成立する熱力学的不確定性関係について述べる．熱力学的不確定性関係は，カレントの相対ゆらぎを小さくするためには，それ相応の熱力学的代償を支払わなければならないことを主張する．熱力学的代償とは，エントロピー生成やダイナミカルアクティビティなど時間変化率が非負であり不可逆性の指標になる量のことである．エントロピー生成とカレントの相対ゆらぎに関する不確定性関係は，2015 年に数値的に予想され[*1)]，2016 年に解析的に示された[*2)]．すべてのダイナミクスで成立するわけではないものの，広範囲の系で成立する．熱力学的不確定性関係は，ゆらぎの定理からでは導出できない．その意味で，ゆらぎの定理より詳細な時間の矢の性質として重要である．

6.1　簡単な例

まず簡単な例から始めよう．1 次元上をランダムウォークする 1 粒子運動について考察する．図 3.2 のようにリング状の 1 次元系を，逆温度 $\beta=(k_{\mathrm{B}}T)^{-1}$ で非保存力を受けながら熱的にジャンプしながら動く粒子を想像しよう．ただしポテンシャルは 0 とし，非保存力 f のみをかける．ある場所から出発し，その点を原点として測定時間の間に非保存力方向への正味の移動距離 x を考えよう（反対方向の移動を負とする）．その場合，1 周回れば粒子は元の場所に戻るが，移動した距離は 1 周距離分となり元には戻らない．つまり，移動距離の問題は，1 次元無限系の問題として取り扱うことができる．サイト間の距離を a としたとき，以下の確率過程を考えよう．

*1)　A. C. Barato and U. Seifert, Phys. Rev. Lett. **114**, 158101 (2015).
*2)　T. R. Gingrich, J. M. Horowitz, N. Perunov, and J. L. England, Phys. Rev. Lett. **116**, 120601 (2016).

付録

本文の補足説明

ここでは本文の補足説明となる事項をいくつか解説する．

A.1　ウィーナー・ヒンチンの定理

分布として定常状態にある実数の時系列データ $Y(t)$ が与えられたときに，その時間相関関数を考えよう．以下のように，長時間平均をすることによって，定常状態での相関関数を定義する．

$$\langle Y(t)Y(t')\rangle = \langle Y(t-t')Y(0)\rangle := \lim_{\tau\to\infty}\frac{1}{\tau}\int_{-\frac{\tau}{2}}^{\frac{\tau}{2}} Y(t+s)Y(t'+s)ds\,. \quad (A.1)$$

ここで第 1 式から第 2 式においては，定常状態では時間に関して並進不変であることを使っている．

次に，パワースペクトル (Power Spectrum) を，長時間で計算したフーリエ成分を使って以下のように定義しよう．

$$S(\omega) := \lim_{\tau\to\infty}\frac{1}{\tau}\left|\int_{-\frac{\tau}{2}}^{\frac{\tau}{2}} dtY(t)e^{i\omega t}\right|^2. \quad (A.2)$$

相関関数 (A.1) が，$t-t'$ の関数として速やかに 0 に向かって減衰するとき，以下の関係が成立することが示される．

$$\langle Y(t)Y(0)\rangle = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} d\omega S(\omega)e^{-i\omega t}\,. \quad (A.3)$$

この関係は，ウィーナー・ヒンチン (Wiener-Khinchin) の定理と呼ばれる．

以下，この関係を証明しよう．まず，パワースペクトルに関して以下の展開を考える．

$$S(\omega) = \lim_{\tau\to\infty}\frac{1}{\tau}\int_{-\frac{\tau}{2}}^{\frac{\tau}{2}} dt\int_{-\frac{\tau}{2}}^{\frac{\tau}{2}} dt'\,Y(t)Y(t')e^{i\omega(t-t')}\,. \quad (A.4)$$

変数変換 $s=t-t'$，$s'=t'$ を行う．ヤコビアン (Jacobian) は 1 であり，図 A.1 で示すように，s' のとり得る範囲は s の値によって変わる．

$$\begin{aligned} &s' : [-\tfrac{\tau}{2}, \tfrac{\tau}{2}-s], \qquad 0\le s\le\tau\,, \\ &s' : [-\tfrac{\tau}{2}-s, \tfrac{\tau}{2}], \qquad -\tau\le s\le 0\,. \end{aligned} \quad (A.5)$$

これから，以下が導かれる．

参考文献

[1] Ryogo Kubo, Morikazu Toda, and Natsuki Hashitsume, “Statistical physics II: nonequilibrium statistical mechanics” (Springer Series in Solid-State Sciences, 31), Springer, 2012.

[2] Hannes Risken, “Fokker-Planck Equation”, Springer, 1996.

[3] Philip E. Protter, “Stochastic Integration and Differential Equations”, Springer, 2005.

[4] 早川尚男，非平衡統計力学（臨時別冊数理科学 SGC ライブラリ 54)，サイエンス社，2007 (電子版, 2017).

[5] Enrico Fermi, “Thermodynamics”, Dover publications, 1956.

[6] 原島鮮，熱力学・統計力学，培風館，1978.

[7] 宮下精二，熱力学 （基幹講座物理学)，東京図書，2019.

[8] 田崎晴明，熱力学—現代的な視点から（新物理学シリーズ 32)，培風館，2000.

[9] 佐々真一，熱力学入門，共立出版，2000.

[10] 清水明，熱力学の基礎 第 2 版 I: 熱力学の基本構造，東京大学出版会，2021.

[11] Thomas M. Cover and Joy A. Thomas, “Elements of information theory”, John Wiley & Sons, 1999.

[12] Ken Sekimoto, “Stochastic energetics”, Springer, 2010.

[13] Luca Peliti and Simone Pigolotti, “Stochastic Thermodynamics: An Introduction”, Princeton University Press, 2021.

[14] 沙川貴大，非平衡統計力学–ゆらぎの熱力学から情報熱力学まで–（基本法則から読み解く物理学最前線 28)，共立出版，2022.

[15] Takahiro Sagawa, “Thermodynamics of Information Processing in Small Systems”, Springer Science and Business Media. pp. 9–14. (2012).

[16] Richard Ellis, “Entropy, large deviations, and statistical mechanics”, Springer, 2006.

[17] 舟木直久，確率論（講座 数学の考え方 20)，朝倉書店，2004.

[18] H. Breuer and F. Petruccione, “The theory of open quantum systems”, Oxford University Press, 2002.

[19] Michael A. Nielsen and Isaac Chuang, “Quantum computation and quantum information”, Cambridge University Press, 2010.

[20] Abhishek Dhar and Keiji Saito, p.39–105 in “Thermal transport in low dimensions: from statistical physics to nanoscale heat transfer” edited by S. Lepri, Springer, 2016.

索　引

著者略歴

齊藤 圭司
さいとう けいじ

現　職　京都大学大学院理学研究科物理学・宇宙物理学専攻
　　　　教授
　　　　博士（理学）
2016年　第20回久保亮五記念賞受賞
専　門　統計物理学，非平衡熱力学，量子情報およびダイナミクス

SGC ライブラリ-182
ゆらぐ系の熱力学
非平衡統計力学の発展（電子版）

2024年3月10日 ©　　初　版　発　行

この電子書籍は2023年2月10日初版第2刷発行の
同タイトルを底本としています．

著　者　齊藤 圭司　　発行者　森 平 敏 孝

発行所　**株式会社　サ イ エ ン ス 社**
〒151-0051　東京都渋谷区千駄ヶ谷1丁目3番25号
営業　☎（03）5474-8500（代）　振替 00170-7-2387
編集　☎（03）5474-8600（代）
FAX　☎（03）5474-8900

組版　三美印刷（株）

ISBN978-4-7819-9014-9

サイエンス社のホームページのご案内
https://www.saiensu.co.jp
ご意見・ご要望は
sk@saiensu.co.jp　まで

「ゆらぐ系の熱力学」正誤表

- p.35、下から 2 行目:
  (誤) $C := \lim_{\tau\to\infty} \int_0^\tau dt \langle Y(t)Y\rangle_{\mathrm{eq}}, \ldots$ (正) $C := \lim_{\tau\to\infty} \frac{1}{\tau}\int_0^\tau dt \langle Y(t)Y\rangle_{\mathrm{eq}}, \ldots$

- p.115、(4.247) 1 行目:

$$\text{(誤)}\ \mu(\{\lambda_j\};\{\mathcal{F}_j\}) = \lim_{\tau\to\infty}\frac{1}{\tau}\prod_{k'}\int dQ_{k'} e^{\sum_k \lambda_k Q_k} P(\{Q_k\})$$
$$\text{(正)}\ \mu(\{\lambda_j\};\{\mathcal{F}_j\}) = \lim_{\tau\to\infty}\frac{1}{\tau}\ln\prod_{k'}\int dQ_{k'} e^{\sum_k \lambda_k Q_k} P(\{Q_k\})$$

- p.112 脚注 65): （誤）n_v の数だけキルヒホッフの法則 (4.239) の条件式が書ける.
  （正）n_v の数だけキルヒホッフの法則 (4.238) の条件式が書ける.

- p.132 (5.13) と (5.14) の間の式（式番号なしの式）:
  (誤) $L_{\rho\rho} = L_{EE}$ (正) $\cancel{L_{\rho\rho} = L_{EE}}$ （この式はそもそも存在しません）

- p.141 (5.49) 上:
  (誤) 仕事率 P を最大にする $t^*_{1,2}$ を... (正) 仕事率 P を最大にする $t^*_{1,3}$ を...

- p.160 下から 2 行目:
  (誤) 目的地 a or b にたどり着いた後に $\cdots$ (正) 目的地 a or $-b$ にたどり着いた後に $\cdots$

- p.161 10 行目:
  (誤) 次に有限温度の熱浴に駆動される偶パリティ変数系のマルコフジャンプ課程を考えよう。
  (正) 次に、有限温度の熱浴に駆動される偶パリティ変数系のマルコフジャンプ課程の定常状態を考えよう。

迷惑かけてすみません! 随時更新します。