ゆらぎの定理—非平衡な世界の対称性—

Keyword: ゆらぎの定理

1. ゆらぎの定理が問うこと

物質は有限個の原子からなっており，熱力学量を精度よく観測するとその値は本質的にばらついている．このばらつきのことをここでは単に「ゆらぎ」とよぶ．特に，マイクロメートル程度の「小さな巨視系」では，熱力学的量は定義されるが，何をするにもゆらぎが伴っている．平衡統計力学や線形非平衡統計力学が構築される際には，この「小さな巨視系のゆらぎ」に対する洞察がオングストローム程度のミクロな力学世界とセンチメートル程度のマクロな世界の橋渡しを担った．本記事のテーマである「ゆらぎの定理」[1] の主たる舞台もそこにある．

例えば，異なる温度の物質（小さな巨視系）をそろっと接触（熱接触）すると，エネルギーが移動する．温度 T_{H} の高温物質から温度 T_{L} の低温物質に時間間隔 τ で移動したエネルギーを $Q(\tau)$ と書く．ここで，τ はエネルギー移動の特徴的な時間スケールよりは十分長く，二つの物質の温度が等しくなって全体が平衡化する時間よりも十分短く選ぶ．このとき，測定時間 τ や温度など条件を固定して多数の測定を繰り返すと，$Q(\tau)$ の値はばらついている．「ゆらぎの定理」はこのとき得られる頻度分布 $P_\tau(Q)$ を問題にする．

図1を見ながら，頻度分布についての基本的な性質を確認しよう．まず，$Q(\tau)$ は時間間隔で積算した値なので，τ を大きく選ぶと $Q(\tau)/\tau$ のゆらぎは小さくなり，ほぼ決まった値をとるようになる．その確定値を J_* とすると，熱力学第2法則「熱接触によってエネルギーは高温から低温に流れる」により，$J_*>0$ である．また，ゆらぎの程度は τ に依存しない正の量 $\chi_Q \equiv \langle (Q-J_*\tau)^2\rangle/\tau$ によって特徴づけられる（$\langle\ \rangle$ は $P_\tau(Q)$ による期待値）．エネルギー移動率の確定値 J_*，エネルギー移動のゆらぎ強度 χ_Q，そして究極的には，ゆらぎ Q の頻度分布 $P_\tau(Q)$ の背後にある「普遍的な法則」を考えたい．

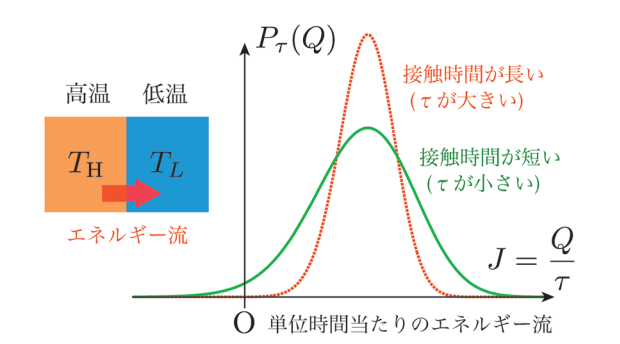

図1　Q の頻度分布の概念図．Q/τ を横軸にとり，異なる測定時間 τ の頻度分布を示している．測定時間 τ が大きくなるにつれて，分布は確定値の周りでシャープなピークを示すようになる．熱の移動によるエントロピー増加率は $\sigma=(Q/T_{\mathrm{L}}-Q/T_{\mathrm{H}})/\tau=JX$ となる．

2. ゆらぎの定理以前の風景

J_* の値を定量的に議論するために，T_{H} と T_{L} の差が非常に小さい場合を考える．この場合，アインシュタイン，オンサーガー，ナイキスト等によって見出された「揺動散逸関係」が成り立つ．具体的には，エネルギー移動に関わる熱力学力（全エントロピーの低温物質のエネルギーに関する微分）を $X\equiv 1/T_{\mathrm{L}}-1/T_{\mathrm{H}}$ と書くとき，関係式

$$J_*=\frac{1}{2}\chi_Q^{\mathrm{eq}}X \tag{1}$$

が X について1次までの寄与に限定した範囲（線形非平衡領域）で成り立つ．χ_Q^{eq} は熱接触する二つの物質の温度が等しい熱平衡状態で測定された $\langle Q^2\rangle/\tau$ を表す．*1 表記を簡単にするため，ボルツマン定数は1とし，温度はエネルギーの次元で与えるものとする．$X>0$ のとき，熱力学第2法則 $J_*>0$ は(1)式から分かる．

(1)式を一般化するために，時間間隔 τ における全エントロピーの増分率 $\sigma(\tau)$ に着目する（非平衡過程でこの量が意味をもつためには，エントロピー増分を担う部分系で局所的に熱力学エントロピーが定義されている必要がある）．熱接触の場合には，$\sigma=(Q/T_{\mathrm{L}}-Q/T_{\mathrm{H}})/\tau=JX$ なので，(1)式を

$$\langle\sigma\rangle=\frac{\tau}{2}\langle\sigma^2\rangle \tag{2}$$

と書き直せることを，代入して確かめることができる．ただし，(1)式が成り立つ線形非平衡領域では $\langle\sigma\rangle$ が X^2 に比例するので，(2)式では X^3 以上の寄与を無視している．(2)式が揺動散逸関係の「マスター関係式」である．実際，外力で駆動される場合や化学ポテンシャル差が存在する場合，あるいは，複数の非平衡性が関わっている場合でも，線形非平衡領域で熱力学的力と流れからエントロピー増加率を一般的に定義することで，(2)式がそのまま成り立ち，輸送係数の相反性を含む一般的な揺動散逸関係が導かれる．

揺動散逸関係は，物質を構成するミクロな力学世界を記述する法則にもとづいても議論された．線形応答理論と総称されているこの体系により，エネルギーが高温から低温に流れる，というような非平衡現象に関する基礎法則が確立したと思えるかもしれない．しかしながら，マスター関係式(2)式は揺動散逸関係を統一的に記述しているが，線形非平衡領域でしか成り立たない．それを一般原理にまで高めるには，「平衡から遠く離れた系」に向かわねばならない．

©2014 日本物理学会

3. ゆらぎの定理の登場

(2)式が「平衡の近くで成り立つ近似として」導出される一般的な形を想像してみよう．例えば，

$$\langle e^{-\tau\sigma}\rangle = 1 \tag{3}$$

を考えると，X^3 以上の項を無視することにより，(3)式から(2)式を確かめるのは容易である．さらに，自明な不等式 $e^{-x} \geq 1-x$ を(3)式にあてはめると，$\langle\sigma\rangle \geq 0$ を得る．これは「全エントロピーは減ることはない」という熱力学第2法則の表現である．(3)式が一般に成り立つには，σ のゆらぎの頻度分布 $P_\tau(\sigma)$ に特別な性質が必要であろう．例えば，

$$P_\tau(\sigma) = P_\tau(-\sigma)e^{\tau\sigma} \tag{4}$$

が成り立てば，(3)式が成り立つのはすぐに分かる．

以上の議論は御都合主義的な論法を使っており，(4)式が成り立つことを示しているわけではない．むしろ，こんなに都合よく成り立つはずがないと思うのが健全であろう．しかし，この(4)式こそが「ゆらぎの定理」である．(4)式は，確率過程によるメソスケールダイナミクスの記述，古典力学による記述，量子力学による記述などにおいて，条件や仮定等についての但し書きをつけた上で，幅広い非平衡系に対して成り立つことが知られている．そして，(3)式は「積分されたゆらぎの定理」と呼ばれる関係式である．さらには，平衡状態にある系に対して，外から系に操作をした際に系に行う仕事のゆらぎを自由エネルギー差と結びつける「ジャルジンスキー等式」[2]は，(3)式においてエントロピー増加率 σ を不可逆仕事に読みかえれば得られるので，ゆらぎの定理と本質的に同じである．

ゆらぎの定理(4)式の内容をもう少し詳しく見てみよう．まず，典型的にはエントロピーは増えるので，$P_\tau(\sigma)$ は $\sigma=\sigma_* > 0$ で鋭いピークを持っている．τ を長くとればとるほどピークはより鋭くなる．当然，エントロピーが減る事象を観測する頻度はより少なくなる(図1参照)．ところが，(4)式によると，奇妙なことに，そのエントロピーが減る事象 $\sigma=-\sigma_*$ の頻度が，典型的な値 $\sigma=\sigma_*$ をとる頻度と法則によって結ばれている．「稀にしか生じないゆらぎも含めた統計的性質の対称性が平衡からの近さに関係なく成立する」というのがゆらぎの定理の主張する驚異的な内容である．

4. ゆらぎの定理からの展開

ゆらぎの定理は何をもたらしたのだろうか．少なくとも理論的には風景が一変した．例えば，これまで難解だった「熱力学第2法則のミクロな力学世界からの理解」について，何を前提として何を結論できるのかについて，簡単に答えられるようになった．煩雑で見通しの悪かった様々な計算を簡潔に行うことができるようになった．エネルギー移動の解釈に便利なこともある．さらには，エントロピー増加率 σ を色々な形に取り換えることで，(3)式，および，それに付随する不等式 $\langle\sigma\rangle \geq 0$ を無限に導出することができるようになった．このような考えは，定常状態熱力学として「拡張された第2法則」の提案[3]によって始められた．そして，現在までのもっとも有意義な応用として，いわゆるマクスウェルの悪魔問題とも関係した測定＝フィードバックを含む操作に関する「一般化された第2法則」の導出[4]を挙げることができる．これらはゆらぎの定理そのものというより，「恒等式の利用の仕方」という技巧的な面からきている．しかし，物理的に意味のある恒等式群の背後により基本的な構造があるかもしれない．

ゆらぎの定理と実験の関わりはもっと萌芽的である．ブラウン粒子を使った単純な設定で検証実験がされて以来，いくつかの検証が行われた．特に，半導体素子を使った非平衡条件下の電流ゆらぎに関して，ゆらぎの定理から期待される「3次以上の相関と応答に埋まっている対称性の検出」に向けた実験[5]については，ゆらぎの定理の本質的側面である「稀にしか生じないゆらぎの物理」とも関係しており，新しいアイデアが必要とされている．また検証するだけでなく，実験に対するゆらぎの定理の有効利用法[6]も試みられている．

近年では，強相関系や高エネルギー物理においても，強外場中の非平衡現象に関心が高まっている．これらの現象に対して，見通しのよい記述を与えることは非平衡統計力学のひとつの目標である．その際，ゆらぎの定理ありきとする段階ではないが，頭の隅においてもよいかもしれない．

参考文献

1) D. J. Evans, E. G. D. Cohen and G. P. Morriss: Phys. Rev. Lett. **71** (1993) 2401.
2) C. Jarzynski: Phys. Rev. Lett. **78** (1997) 2690.
3) T. Hatano and S. Sasa: Phys. Rev. Lett. **86** (2001) 3463.
4) T. Sagawa and M. Ueda: Phys. Rev. Lett. **104** (2010) 090602.
5) S. Nakamura, *et al.*: Phys. Rev. Lett. **104** (2010) 080602.
6) K. Hayashi, H. Ueno, R. Iino and H. Noji: Phys. Rev. Lett. **104** (2010) 218103.

佐々真一〈京都大学大学院理学研究科　〉

(2013年9月27日原稿受付)

*1 熱平衡状態では $J_*=0$ であることに注意．

©2014 日本物理学会