Stochastic Energetics — 揺らぎ世界のエネルギー論

関本 謙 (京大・基研)

1998 Dec. 18 (基研研究会)

Langevin方程式と熱の定式化

従来は運動をシミュレートし追跡する目的に用いられたLangevin方程式には、エネルギー論の枠組みが内在するという話をした[Sekimoto(97)] 一方ではHamilton力学系の適切な射影(川崎による森公式の非線型版[Kawasaki(73)])とMarkov近似から(非線型)Langevin方程式得られ、他方では粒子力学系の熱力学的な挙動を期待するならば、Langevin方程式から熱の定式化や自由エネルギー・エントロピーなどが導かれるのはいわばコロンブスの卵である(図1)。 Langevin方程式における熱の定式化にとって、基本となる考えは次の2点で

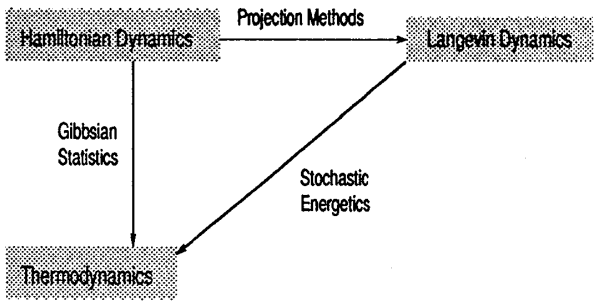


図 1: Hamilton力学系、Langevin方程式および熱力学の相互関係

ある。

(i) Langevin方程式は力の釣合い式とみなせる。

(ii) 系から熱浴への反作用力による仕事は熱である。

これらを具体的に用いて必要な情報をとりだす方法論を(狭義の) *stochastic energetics* と名付けた。

簡単なLangevin方程式を例に、上の考えを具体化しよう:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{p}{m}$$

$$\frac{dp}{dt} = -\gamma\frac{p}{m} + \xi(t) - \frac{\partial U}{\partial x} \quad (1)$$

ここで白色ガウス過程である熱揺動力 $\xi(t)$ と、熱浴の温度 T おおび摩擦係数 γ の間には $\langle\xi(t)\rangle = 0$, $\langle\xi(t_1)\xi(t_2)\rangle = 2\gamma T\delta(t_1 - t_2)$ の関係がある。ポテンシャル $U = U(x,a)$ は外から変えることのできるパラメータ a を含むとする。このとき、
1. 系が熱浴から受ける力 $-\gamma\frac{p}{m}$ および $\xi(t)$ の反作用として、系は熱浴に $-\{-\gamma\frac{p}{m} + \xi(t)\}$ の力を及ぼしている筈である。
2. この力を及ぼしながら系の状態が $t = 0$ から $t = t_f$ まで変化すれば、系は熱浴に次の仕事をする。

$$(-Q) = -\int\{-\gamma\frac{p}{m} + \xi(t)\}\,dx(t). \quad (2)$$

これに運動方程式を代入して、整理すると次の関係式が得られる.

$$\left\{\frac{p^2}{2m} + U\right\}_0^{t_f} = Q + \int_{t=0}^{t=t_f}\frac{\partial U}{\partial a}\,da(t) \quad (3)$$

ここで $dU(x;a) = \frac{\partial U}{\partial x}dx + \frac{\partial U}{\partial a}da$ を用いた。上式はエネルギーバランスの関係で、右辺第2項は外から系になした仕事である。

この関係をもとに Langevin 方程式の解（確率過程のサンプル）1つ1つに対して、時々刻々の熱と仕事の出入りを考察できる。長岡の MD 計算 [Nagaoka(98)] において、まわりの水素結合の交換の際の環境からのエネルギーの出入りが、論じられているが、Kramers 方程式 [Kramers(40)] や対応する Langevin 方程式においては微視的概念である系のする仕事と巨視的概念である「熱」とが上のように関連づけられるのである。この方法論から得られる様々な結果 (熱力学の再構成と不可逆仕事の評価 [Sekimoto and Sasa(97)] 定常熱力学公理の微視的検証 [Sekimoto and Oono(99)] などについては文献を参照されたい。概括すればこの方法論は

- ミクロ現象の解析・開拓をエネルギー論を込めて可能にする
- MD 系の物理的な熱環境として使える（圧力一定にできるかは未知）
- 局所平衡近似を超えた非平衡現象の検討に供する
- 従来は定性的思考実験しかなかった計算過程の物理・Demon の問題などを具体的に検討できる [Demon(90),Feynman(66)]
- 熱力学でピンとこないところを具体的に把握できる

といった、ミクロとマクロの間の階層の豊かさを顕わすものだと思う。

最適経路と不可逆性のレビュー

Langevin方程式 $\frac{dx}{dt} = K(x) + \xi(t)$ に対応するFokker-Planck方程式 $\frac{\partial P}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}[-K(x) + T\partial\partial x]P$ に $P = z(x,t)\exp[W(x,t)/2T]$ とおいてWKB近似を適用すると次のHamilton-Jacobi方程式 $\frac{\partial}{\partial t}W = H(x, \frac{\partial W}{\partial x})$, が得られ、$H$ は 'Freidlin-Wentzell Hamilitonian' $H(x,p) = \frac{p^2}{2} - pK(x)$, となることが知られており、その性質が研究されている。HJ方程式に対応する運動方程式

$$\frac{dx}{dt} = p + K(x), \qquad \frac{dp}{dt} = -\frac{dK(x)}{dx}$$

あるいは書き換えて

$$\left[\frac{dx}{dt} - K(x)\right] \cdot \left[\frac{dx}{dt} + K(x)\right] = 0$$

は *fluctuating* 分岐 ($\frac{dx}{dt} = K(x), \quad p = 0$) と *relatxtion* 分岐 ($\frac{dx}{dt} = -K(x), \quad p = -2K(x)$) をもち、平衡揺らぎでの熱力学的可逆性と力学的不可逆性（Langevin方程式に到るMarkov近似）の関係が論じられている。最近のLuchinsky and McClintock論文 [Luchinsky and McClintock(97)] などに触れて紹介した。

操作の問題

熱機関の操作の問題について最近の研究 [Sekimoto *et al.*(99)] を紹介した。マクロな熱機関などを論じる場合、操作者のする仕事は明確に議論されないが、厳密な最大（可逆）効率を論じるときには避けて通るべきではない。簡単なミクロカルノーサイクルを構成、上述の方法論を適用・解析した結果は次の2点に要約できる；

- 熱浴と接触・断絶させる操作には仕事は厳密には必要だ。しかしその仕事すらサイクルで通算すると相殺するようにできる.
- これらの操作には（準静的ではない、本質的な意味での）不可逆性を絶対に避けて通れないが、不可逆仕事は任意に小さくできる.

タンパク質分子モーターのエネルギー論

揺ぐ環境で（混合）エントロピー的な自由エネルギー資源をどのように仕事に変換できるか、という熱力学第1法則と第2法則の両立性の問題を論じた。熱力学的には

- 第1法則 $dQ = dU + pdV$ と熱力学関数 $dU = TdS - pdV + \mu dN$ から得られるエントロピーの '内訳'

$$TdS = dQ - \mu dN$$

- 仕事をしない熱測定での (自由) 発熱 $dq_0 = dH$(H はエンタルピー) と、体積変化以外をとおしての仕事 W^* のある場合の第1法則 $dQ = dU + pdV + dW^*$ から得られる発熱 dq との関係

$$dW^* = dq_0 - dq$$

が関係する。また上記の議論にもとづいてタンパク質分子モーターが熱揺らぎをどのように利用し得るかについてのエネルギー論の大枠を古典的な仕事 [Eisenberg and Hill(85)] との関連で論じた。詳細は別所の総説を参照されたい [Sekimoto(99)]。

結語と謝辞

本研究会では、実験の分解能の下限と MD 計算の物理時間の上限が psec のスケールで出会い、適切な共通のモデル物質を選択することにより実り豊かな成果が今後期待できそうな印象を受けた。このスケールでは、量子的現象とそれをとりまく古典的環境、力学的現象とそれをとりまく熱的環境、といった視点が可能な気がする。

本報告の内容は私自身の研究の他、本堂毅、大野克嗣、佐々真一、佐藤勝彦、高城史子の各氏との研究にもとづく (論文準備中のものも含む)。これらの人々および議論してくださった参加者の方々に感謝します。

文献

[Demon(90)] H. S. Leff and A. F. Rex, *Maxwell's Demon: Information, Entropy, Computing,* A Hilger (Europe) and Princeton U.P. (USA) (90); R. Landauer, *IBM J. Res. Dev.* **5**, 183, (61); C.H. Bennett, *Int. J. Theor. Phpys.* **21**, 905 (82).

[Eisenberg and Hill(85)] Eisenberg and Hill, Science **227**, 999 (85).

[Feynman(66)] R.P. Feynman, R.B. Leighton, and M. Sands, *The Feynman Lectures on Physics* (Addison-Wesley, Reading, MA, 1966), Vol.I, Chap.46.

[Kawasaki(73)] K. Kawasaki, J. Phys. A **6** 1289 (73).

[Kramers(40)] H. A. Kramers, Physica **7**, 284 (40).

[Luchinsky and McClintock(97)] D.G.Luchinsky and P.V.E. McClintock, Nature **389** 463 (97).

[Nagaoka(98)] 長岡正隆； 本報告.

[Sekimoto(97)] K. Sekimoto, J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 1234 (97).

[Sekimoto and Sasa(97)] K. Sekimoto and S. Sasa, J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 3326 (97).

[Sekimoto(99)] 関本謙； 生物物理学会誌 印刷中。

[Sekimoto and Oono(99)] K. Sekimoto and Y. Oono: 投稿準備中、概要のみ次の会議録に収録； K. Sekimoto, Progr. Theor. Phys. Suppl. **130**, 17 (98).

[Sekimoto *et al.*(99)] K. Sekimoto, F. Takagi and T. Hondou, *Molecular Carnot Cycles* , preprint archive: *cond-mat/9904322.*

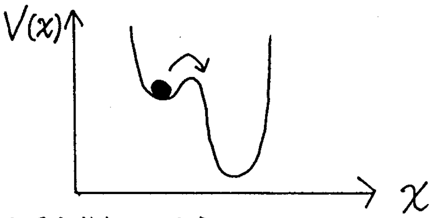
コメント

東北大理　　本堂　毅

本研究会では、コメントとして２つのトピックスを報告しました。
１）多重安定系におけるカオスノイズの統計力学　２）非平衡熱機関の不可逆性について

ここでは、その要旨を報告します。興味をもたれた方は、以下のアドレスへメールでご連絡頂くか、下に引用した文献をご参照下さい。

1)　多重安定系におけるカオスノイズの統計力学



このような系を考えてみよう。
ある粒子（系）が初期に左側の極小（準安定）状態にあり、環境の揺らぎを受けることによって、ある確率で右側へ遷移する。簡単のため、過減衰型を考える。
横軸を反応座標と思えば、この遷移過程は化学反応速度論に対応するだろう。
さて、環境として熱雑音を受けるとき、この系の遷移確率は確率過程論の手法を用いて評価できる[1]. しかし、遷移現象（反応）の起こる系は本質的に非平衡であり、それゆえその環境ゆらぎは、非熱的な強い時間相関をもったものとなりうるだろう[2]。でも、確率過程論の手法的難しさのため、非熱的環境揺らぎが支配する系の遷移現象は、十分理解されていないようだ。
非熱的ゆらぎの典型例はカオスだ。でも、熱ゆらぎをカオスゆらぎに換えても、その単純ブラウン運動の拡散係数は変わらないことが知られている[3]。非熱的ゆらぎにみられる強い時間相関は、準安定系の遷移現象にも大した影響を与えないのだろうか？

例)　$$\frac{dx}{dt} = -\frac{\partial V}{\partial x} + \xi(t)$$

Case1)　$\xi(t)$: 熱的ゆらぎ

Case2)　$\xi(t)$: カオスゆらぎ

ランジュバン方程式でポテンシャル項がない場合、拡散定数はCase1, 2とも等しくなる。
しかし、ポテンシャル項が加わるとその遷移確率が桁違いに異なる[4]。なぜか？？

それは、ポテンシャル障壁という”フィルター”がカオスゆらぎの時間相関の特徴、つまり有限時間でのゆらぎの和の非一様性(あるいは大偏差）を浮かび上がらせているためだ。遷移現象は位相空間内の有限距離を、有限の時間で「一気に」動くことによって起こるためだ。このことは、非平衡環境で行われる反応が、その環境ゆらぎの非熱的性質に極めて敏感だということを示しているのだろう。
さて、反応状況でのゆらぎはどれほど「非平衡」、「非熱的」なのでしょうか？

２）非平衡熱機関の不可逆性について

非平衡性を保ったまま（高温、低温の熱浴に同時に接しながら）働く熱機関は不可逆性をゼロに出来るのか？　この問題を、２次元Fokker-Planck 方程式を用いて議論した。

[1] H.A. Kramers: Physica 7, 284 (1940).
[2] たとえば、本研究会のハミルトン力学系からの研究に示唆されるように。
[3] S. Grossmann and H. Fujisaka, Phys. Rev. A 26, 1779 (1982).
[4] T. Hondou, J. Phys. Soc. Jpn. 63, 2014 (1994). T. Hondou and Y. Sawada, Phys. Rev. Lett. 75, 3269 (1995), Phys. Rev. E 54, 3149 (1996).
[5] T. Hondou and F. Takagi, J. Phys. Soc. Jpn. 67, 2974 (1998); 本堂毅、関本謙「２次元非平衡熱機関の不可逆性」　日本物理学会年会予稿集 30pXF-5 (1999).

e-mail: hondou@cmpt01.phys.tohoku.ac.jp