

分子レベルでのエネルギー変換と stochastic energetics*

関本 謙 ・ 京都大学基礎物理学研究所
sekimoto@yukawa.kyoto-u.ac.jp

Langevin 方程式は、対象がその一部分（系）及びそれ以外（熱浴、複数でもよい）に分られる場合に、系の揺ぎ挙動を統計的に再現・解析する‘モデル’である。このモデルが実は、系と熱浴とのエネルギーの授受についての知見も内包していることを示し、非平衡熱力学に関するある種の相補性関係について述べる。

§1. イントロダクション

さて [3]、誰しも熱力学を難しいと思ったことがおありではないかと思う。でも何故むつかしいのだろう。エントロピーや第2法則はたしかに一つのハードルだろう。もう一つの理由は、「何を主体としてプロセスを記述しているか」がその都度はっきり書いてないことが多いからだと思う：熱力学関係式自体は変数の変化を与えず、変化は外から与えられる。このような概念および理論構成は Newton 方程式で描かれる世界に比べて直観がわきにくい。なにせ揺ぎという、我々の日常スケールでは実感しにくい出来事 [4] にかかわる世界なので仕方ないのかもしれない。それでも、エントロピーや（非平衡を含む）熱力学過程を、我々の直観の及ぶ運動方程式タイプの数理で表現でき

たら...というのが主題である。

ただし運動方程式といってもいわゆる熱浴までを Newton 方程式で表すのは不可能である [5]。熱浴は、その詳細に依らない効果を及ぼすというのが前提であるから、その効果は確率的にあらわす。確率性と運動方程式の性質をあわせもつ確率微分方程式という便利なものがあって、物理では Langevin 方程式という形で使われている。この方程式を Newton 方程式のかわりに見立てて（どこから見なが問題なのだが [6]）準静的過程や非平衡定常状態、非平衡状態間の遷移などの熱力学を導いてしまおうというわけである。ひとくちでいうと、

- (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。

という出発点からエネルギーの授受を統計平均操作に先だって解釈できることを示したい。この方法を仮に stochastic energetics と呼んでおく。

詳細は以下の章に回して、まずは幾つかの簡単な例を見ていただきたい。

Ex.1. 一粒子（位置変数 x ）が調和ポテンシャル $U = \frac{k}{2}x^2$ による力および温度 T の環境からの力をうけて運動している。 k が一定なら等分配則からポテンシャルの平均値は $\langle U \rangle = \frac{T}{2}$ で、 k によらない。（Boltzmann 定数を 1 にする単位系を採用する。）では、バネ定数 k をゆっくり k_i から k_f まで変化させるとき、「それに必要な仕事」はどれだけか。また、その際に環境に出す熱はどれだけか（図 1）。（注. $E \equiv \langle U \rangle$ を内部エネルギー、

*物性若手夏の学校サブゼミテキスト（八幡平, 29 July '97）; 本稿でのべる方法論は [1] に最近掲載されました。その後の発展についても記載していますが欧文論文は準備中です [2]。研究の path がタイトルを申告した時点とは若干シフトしてしまいましたので、「分子レベルのエネルギー変換を考える場合にも役に立つかも知れない ‘stochastic energetics’」と解釈してお読み下さい。

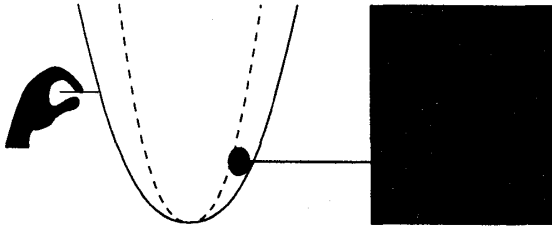


Figure 1: 調和ポテンシャル中の粒子（黒丸）を「系」とする構成図。手のシンボルはポテンシャルの形を変える仕事をなす「外系」、灰色の箱は粒子に摩擦力と揺動力を与える「熱浴」。

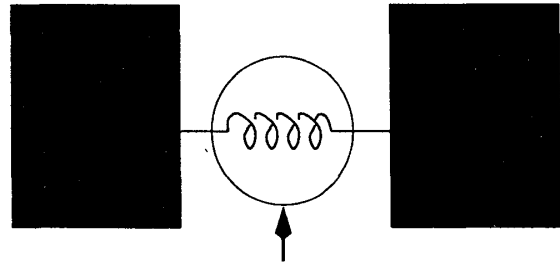


Figure 2: 「系」（丸の中の振りバネ）に左右の熱浴（灰色の箱）から摩擦及び揺動のトルクが加わる。「外系」（黒矢印）はバネ係数を変える仕事をなす。一方の熱浴での摩擦係数を ∞ にすると図 1 の場合に帰着する。

$k^{-1/2}$ を粒子の動ける配位空間の体積とみなすと、内部エネルギーは温度のみの関数となり、「理想気体」とのアナロジーがある。上の問いは、「ピストン」を動かすときの仕事と発熱を問うている。）

平衡統計力学の方法では、これらの問いに対し k を限りなくゆっくり変化させる準静的過程について（だけ）答えられる。分配関数の計算をもとに、系の Helmholtz 自由エネルギー変化分の仕事 $\Delta F = T \log \left(\frac{k_f}{k_i} \right)$ が必要なこと、またその系のエントロピー変化 $\Delta S = -\log \left(\frac{k_f}{k_i} \right)$ に応じた熱 $\Delta Q = T(-\Delta S) = \Delta F$ が外に出されることがわかる。以下の章でエントロピーの概念を介さずに直接に熱 ΔQ を求める方法を示す。

さらに、この k の変化を有限の時間 Δt の間にせねばならないとき、熱力学第 2 法則は、非可逆発熱 $\Delta Q - \Delta F > 0$ という不等式だけを教える。以下の章で非可逆発熱を求める方法と、それが k の変え方や Δt にどう依存するかを（ Δt が大きいとき漸近的に精確に）示す。この結果から非可逆発熱量と Δt の積はある値以上であること（一種の相補性関係）がわかり、また最小値を与える最も非浪費的な $k(t)$ のシナリオも求めることができる [2]。

Ex.2. もう一つ簡単な例を考えよう。温度の違う 2 つの環境があって、それぞれの中に羽根車がおいてある。環境の影響は風車を軸周りにブラウン運動させるものだとしよう。ブラウン運動は温度 (T, T' とする) 及び抵抗係数 (γ, γ' とする) で規定される。さ

て、2 つの羽根車の回転角度 (x, x' とする) が振り弾性をもつ軸で結合されているとする (図 2)。これはポテンシャルエネルギー $U = \frac{k}{2}(x - x')^2$ で表せる。問い；この結合を通して単位時間あたりどれだけの熱量が移動するか？このような具体的な問いに答える手段は何だろう。（熱力学や Onsager の相反原理は量の間の関係を与えるものである。）本稿では定常状態で移動する熱流の求め方を示す。

さらに、このバネ係数 k を時間と共に変化させることを考えよう。どれだけの仕事が必要だろうか。またどれだけの熱が「余分に」2 つの環境に放出されるだろうか [7]。本稿では、 k の十分ゆっくりした変化については、Ex.1 での Helmholtz 自由エネルギーに相当するものがあること、また有限速度の変化にたいしては、その自由エネルギーの変化分の他に非可逆（過剰）発熱がある事を示す。また後者と時間との相補性関係も示す。

Ex.3. 最後にあげる例は、このところ物理や生物物理の雑誌を賑わせた熱ラチェットモデルと呼ばれるものについてである。ここではモータータンパク分子のモデルとしての検討は述べず [8]、熱揺ぎの中でのエネルギー変換装置としての考察に絞る。 x 軸上を温度 T の環境の熱揺動力と摩擦力（抵抗係数 γ ）をうけてブラウン運動する粒子があるとす。負荷として一定外力 f_0 が $+x$ 方向に加わっているとする (図 3)。このままでは粒子はずるずると平均速度 $\gamma^{-1}f_0$ で $+x$ 方向に

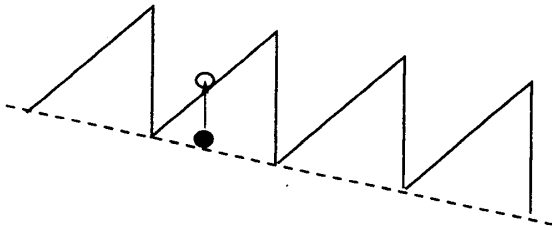


Figure 3: ポテンシャル U_1 が on (実線) - off (破線) されると、熱浴 (図示せず) からの揺ぎと摩擦をうける粒子 (黒丸) は、平均の右下り勾配 ($-f_0$) にもかかわらず左に登ることができる

動き、負荷が粒子にした仕事はすべて環境に熱となって廃棄されてゆく。ところが、周期 τ 秒毎に一定時間間隔 $\theta\tau$ ($0 < \theta < 1$) だけノコギリ型のポテンシャル $U_1 = a \cdot (x - [x])[9]$ を粒子に及ぼしてやると、負荷 f_0 さえ大きすぎなければ粒子は平均として $-x$ 方向に動かされる。そうして逆に負荷に仕事をすることができる。

このアイデアは歴史上何度も独立に見いだされてきたらしい。最近では Prost [10] が提唱してブームを巻き起こした。その背景には Feynman が彼の教科書 [11] で提案した所謂ファインマンラチェットモデルがある。そこでは、熱い熱浴と結合された爪にポテンシャルの on-off を行わせる機械が議論されている。図 3 で、ポテンシャルを変える外系がどれだけの仕事をしているかを求める方法も以下に示す。紙数の都合でファインマンラチェットの場合の記述は割愛する。(よければ [1] を見ていただきたい。)

以下 §2 ではダイナミクスを記述する枠組みである Langevin 方程式を説明し、些事にみえるが疎かにできない注意事項を述べる。§3 で Langevin ダイナミクスとエネルギー論・熱力学を結ぶ stochastic energetics の方法を説明する。これから導かれる一般論は準備中の論文 [2] に詳述するが、等温可逆過程が再現されることの略証は補遺に示す。ここではむしろ、どのように stochastic energetics の方法が使えるかを例に沿って説明する (§4)。その趣旨で計算も少し詳しく書いた。§5 では既存の研究との関係、今後の方向などについて触れる。前提とする基礎知識は、熱・統計力学のいろは (第 I・第 II 法則、自由エネルギー) で、Langevin 方

程式についてのスタンダードな理解 [12] を予め持っている助けになるだろう。

§2. Langevin 方程式

全系から特に注目したい自由度を抜き出し「系」とし、残りを「環境」とする。Langevin 方程式は次の仮定に基づいている。

- (i) 環境が系に及ぼす力は、系の変化に抵抗する線形摩擦力成分 (摩擦係数 γ) と、平均がゼロの揺動力成分からなる。後者の大きさは系の長時間での振舞いが環境の温度 T におけるカノニカル分布に従うように設定される。
- (ii) 揺動力の時間相関は系の物理的な緩和時間に比べて無視できるくらいに短い。
- (iii) 系が環境に及ぼす反作用は、環境の性質を変えない。(反作用自体がないとは言わないのがミソである。)

これらの仮定がよい近似で成り立つわけではなかろう。水中の (水分子より大きな) 固体粒子の熱運動ですら、環境への反作用のもつ遅い緩和のせいで、純粋なブラウン運動でないことが知られている。次節以下の理論が上の仮定に限定されるわけではないが、ここでは (i)-(iii) を出発点にとる。系の自由度を x 、質量を m とすると (ドットは時間微分を表す)、

$$\dot{x} = \frac{p}{m}, \quad \dot{p} = -\gamma \frac{p}{m} + \xi(t) - \frac{\partial U}{\partial x}$$

$$\langle \xi(t) \rangle = 0, \quad \langle \xi(t_1) \xi(t_2) \rangle = 2\gamma T \delta(t_1 - t_2).$$

ξ の相関関数に現れた係数は Einstein の揺ぎの理論によって与えられる [12]。これは U が時間に陽によらない関数のとき、変数 x の長時間での挙動がカノニカル分布 $\propto \exp[-\frac{U}{T}]$ (或いは慣性を含む場合には運動量分布が Maxwell 分布 $\propto \exp[-\frac{p^2}{2mT}]$) になるよう定まる。確率過程の本 [13] でも非平衡熱力学の本 [14] でも Langevin 方程式と統計・熱力学の関係に関する言及はここまでというのが相場である。更に (iv) $\xi(t)$ はガウス過程である、という重要な仮定があるがこれについては標準的な教科書を参照されたい [15]。

上の運動方程式系で、環境との摩擦が大きい場合には慣性の効果はすぐに減衰してしまう。この場合は、 $\dot{p}$ の式の形式解 $p(t) = p(0)e^{-\frac{\gamma}{m}t} + \int_0^t e^{-\frac{\gamma}{m}(t-s)} [\xi(s) - \frac{\partial U}{\partial x}|_{x=x(s)}] ds$ において $[\cdot]$ の中を $s = t$ での値に置き換えるという時間粗視化を行って、初期値 $p(0)$ の影響も無視したのち、 $\dot{x}$ の式に代入して次式を得る [16]。

$$0 = -\gamma\dot{x} + \xi(t) - \frac{\partial U}{\partial x}$$

この過減衰型の運動方程式が通常 Langevin 方程式と呼ばれるものである。 $\dot{x}$ の項は左辺にもってくるのが普通で、それは x の変化速度が右辺の残りの項で与えられるという‘前向きな’解釈を想像させるのだが、ここではゼロサムの形に表記した。次節で説明するが $\dot{p}$ の式と見比べるとこの方が自然に思われるだろう。

本節を終る前に、 x を含む積分をどのような差分形式の極限と見なすべきかを指定しておく（その指定の仕方を Stratonovich 型という [13]）。 x が Langevin 方程式に従う時間の関数の場合、関数 $\phi(x)$ の t をパラメータとする積分 $\int \phi(x(t)) dx(t)$ はこのままでは確定しない。差分化を次のように特定する：

$$\begin{aligned} dx(t) &\rightarrow [x(t+\delta t) - x(t)] \\ \phi(x(t))dx(t) &\rightarrow \frac{\phi(x(t)) + \phi(x(t+\delta t))}{2} \\ &\quad \times [x(t+\delta t) - x(t)] \end{aligned}$$

足して2で割るかわりに $\phi(x(t))$ を用いると積分の値が違ってしまうので、極限ではどちらでもよいというわけではない。（ $\xi(t)$ は有限値をとるような関数ではないので、 $\dot{x}$ は無限大も辞さず、 $\phi(x)$ が $t \sim t+\delta t$ の間でさえやたら動き回る為、 $\phi(x(t))$ に近いと見なすかどうか任意性がある。） $\int \phi(x(t)) dx(t)$ に通常の部分積分、置換積分などの演算規則が使えるのは、積分を Stratonovich 型の極限で定義する場合に限る。次節でのべるエネルギー計算にこの形の積分が登場する。数値積分でも運動方程式を解くときの差分スキームと結果を解析するときの差分スキームの一貫性を遵守してこそエネルギー保存則を満たす物理的な結果を得られる [17]。

§3. Stochastic energetics

（以下では運動量揺ぎを陽に考慮する場合と、消去した場合を平行して述べるため、後者を $[\cdot]$ で括弧して書くことにする。）前節の Langevin 方程式は系に加わるすべての力の和が慣性力に等しい[釣り合ってゼロとなる]と見なせる。これらの力のうち、系が熱浴から受ける力は、摩擦力 $-\gamma\frac{p}{m}$ $[-\gamma\dot{x}]$ および揺動力 $\xi(t)$ である。ならば系は反作用として熱浴に $-\{-\gamma\frac{p}{m} + \xi(t)\}$ $[-\{-\gamma\dot{x} + \xi(t)\}]$ を及ぼす筈である。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。

$$\begin{aligned} Q &= -\int \{-\gamma\frac{p}{m} + \xi(t)\} dx(t), \\ [\quad Q &= -\int \{-\gamma\dot{x} + \xi(t)\} dx(t). \quad] \end{aligned}$$

これら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

$$\begin{aligned} Q + \left\{ \frac{p^2}{2m} + U \right\}_0^{t_f} &= \int_0^{t_f} \left(\frac{dU}{dt} - \frac{\partial U}{\partial x} \frac{dx}{dt} \right) dt, \\ [\quad Q + \{U\}_0^{t_f} &= \int_0^{t_f} \left(\frac{dU}{dt} - \frac{\partial U}{\partial x} \frac{dx}{dt} \right) dt. \quad] \end{aligned}$$

ここで、右辺の微分 $\frac{dU}{dt}$ は時間に関する全微分係数である。左辺は系が熱浴にした仕事即ち発熱と、系自身のエネルギー変化である。他方 右辺は、ポテンシャル変化率のうち、 x を介しての変化率をさし引いて積分しているから、外系の制御によってポテンシャルを変えることによる仕事だと解釈できる。両者が等しいことは、力学的なシステムのエネルギー保存の概念が、熱浴を考慮した確率的な運動方程式に拡張できること、即ち stochastic energetics における熱力学第 I 法則を示している。以下では運動量の緩和が十分速いとして Langevin 方程式のみ扱う。

次節で述べる例では、 U が x の他に時間 t に陽に依存する。この時右辺の被積分関数は $\frac{\partial U}{\partial t}$ となる。量的な評価を更に進めるには、確率過程 $\xi(t)$ のサンプルに関する統計平均を求める必要がある。これには $\xi(t)$ の相関関数の性質を用いて直接計算する方法と、まず平均の表式を（Langevin 方程式と等価な Fokker-Planck 方程式に従う）確率分布関数による平均に翻訳してから計算す

る方法とがある [1]。適宜使い分けるのがよいようだが。熱力学との関係を一般に論じるには後者の方が便利ながある [2]。

§4. 適用

前節の方法に従い、Ex.2 (図 2) の場合に熱流量を計算してみよう。ここでの系はバネの部分である。唯一つの熱浴と結合している Ex.1 の場合は、以下に得られる結果において $\gamma' \rightarrow \infty$ の極限をとれば得られる。

運動方程式ならびに揺動力の相関は

$$\begin{aligned} 0 &= -\gamma \dot{x} + \xi(t) - k(x - x') \\ 0 &= -\gamma' \dot{x}' + \xi'(t) - k(x' - x) \\ \langle \xi(t) \rangle &= \langle \xi'(t) \rangle = \langle \xi(t_1) \xi'(t_2) \rangle = 0 \\ \langle \xi(t_1) \xi(t_2) \rangle &= 2\gamma T \delta(t_1 - t_2) \\ \langle \xi'(t_1) \xi'(t_2) \rangle &= 2\gamma' T' \delta(t_1 - t_2) \end{aligned}$$

である。 $X = \frac{x+x'}{2}$, $\mu = x - x'$ と変数変換することによって積分することができ、特に μ は次のようになる；

$$\begin{aligned} \mu(t) &= \mu(0) e^{-\int_0^t du (\frac{1}{\gamma} + \frac{1}{\gamma'}) k(u)} \\ &+ \int_0^t ds e^{-\int_s^t du (\frac{1}{\gamma} + \frac{1}{\gamma'}) k(u)} \left[\frac{\xi(s)}{\gamma} - \frac{\xi'(s)}{\gamma'} \right] \end{aligned}$$

温度 T, T' の熱浴へ、時間 $0 \leq t \leq t_f$ に移動した熱量をそれぞれ Q, Q' とする。前節の公式に運動方程式を代入すると

$$\begin{aligned} Q &= -\int (-\gamma \dot{x} + \xi) dx = -\int k(x - x') dx \\ &= \int_0^{t_f} \left[\frac{k}{\gamma} \mu^2 - \frac{k}{\gamma} \mu \xi \right] dt \end{aligned}$$

となる。(上式および以下で積分変数が一つ、例えば t のみのとき、被積分関数の変数 t を省くことがある。) Q' も同様に求まるがこのとき $\mu \rightarrow -\mu$ と置き換わることに注意されたい。エネルギー保存は次のようになる：

$$\begin{aligned} Q + Q' + \left[\frac{k}{2} (x - x')^2 \right]_0^{t_f} \\ = \int_0^{t_f} \frac{1}{2} (x - x')^2 k dt. \end{aligned} \quad (7)$$

外系による仕事 (右辺) が k を変えることによってなされるのがよくわかる。 ξ, ξ' のとり得る経過に関する統計平均を求めよう。先ず ξ 等の統計的性質から $\langle \mu(t) \xi(t) \rangle = T$ がわかる。但し Stratonovich 型の差分極限で

計算するという規則に従い、 $\int_0^t \delta(t) dt = \frac{1}{2}$ を用いた。次に

$$\begin{aligned} \langle \mu(t)^2 \rangle &= \langle \mu(0)^2 \rangle e^{-2 \int_0^t du (\frac{1}{\gamma} + \frac{1}{\gamma'}) k(u)} + \\ &\int_0^t ds e^{-2 \int_s^t du (\frac{1}{\gamma} + \frac{1}{\gamma'}) k(u)} \left(\frac{2T}{\gamma} + \frac{2T'}{\gamma'} \right). \end{aligned}$$

も $\xi(t)$ の相関関数からわかる。 $\langle \mu(0)^2 \rangle$ を決めるため、 $t = -\infty$ から $t = 0$ までは $k(t) = k_i$ であったと設定しよう。もし恒等的に $k(t) = k_i$ なら積分は実行できて $t_f \rightarrow \infty$ の極限で右辺が $\frac{1}{k_i} \cdot \left(\frac{\gamma T + \gamma' T'}{\gamma + \gamma'} \right)$ となることから (これはバネでできた系のエネルギー期待値 $\langle \frac{k_i}{2} (x - x')^2 \rangle$ が、非平衡定常状態でもバネ係数によらないこと - ‘等分配則’ - を示している)、 $\langle \mu(0)^2 \rangle$ もその値を採用すればよいことになる。これらを用いて $\langle Q \rangle$ は、

$$\begin{aligned} \langle Q \rangle &= \int_0^{t_f} ds \frac{k(s)}{\gamma} [-T + \mathcal{J}(s, t)] + \\ &\int_0^{t_f} \frac{k(t)^2}{k_i \gamma} \left(\frac{\gamma T + \gamma' T'}{\gamma + \gamma'} \right) e^{-2 \int_0^t du (\frac{1}{\gamma} + \frac{1}{\gamma'}) k(u)} dt, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathcal{J}(s, t) &= k(t) \times \\ &\int_0^t ds e^{-2 \int_s^t du (\frac{1}{\gamma} + \frac{1}{\gamma'}) k(u)} \left(\frac{2T}{\gamma} + \frac{2T'}{\gamma'} \right). \end{aligned}$$

いささか天下りで恐縮であるが、 $\mathcal{J}$ は次のように書き換えることができる。

$$\begin{aligned} \mathcal{J}(s, t) &= \left(\frac{\gamma T + \gamma' T'}{\gamma + \gamma'} \right) \times \\ &\left[1 - \frac{d}{dt} \int_0^t e^{-2 \int_s^t du (\frac{1}{\gamma} + \frac{1}{\gamma'}) k(u)} ds \right]. \end{aligned}$$

この表式を用い、また最終時刻 t_f で $k(t_f) = k_f$ として、 t についての部分積分を実行することにより $\langle Q \rangle$ を $\langle Q \rangle = \langle Q \rangle_{\text{hk}} + \langle Q \rangle_{\text{ex}} + \langle Q \rangle_i + \langle Q \rangle_f$ という4つの、それぞれ意味をもつ部分にわけて表すことができる：

$$\begin{aligned} \langle Q \rangle_{\text{hk}} &= \int_0^{t_f} dt \frac{k(t)}{\gamma + \gamma'} (T' - T), \\ \langle Q \rangle_{\text{ex}} &= \left(\frac{\gamma T + \gamma' T'}{\gamma + \gamma'} \right) \frac{1}{\gamma} \times \\ &\int_0^{t_f} dt k(t) \int_0^t ds e^{-2 \int_s^t du (\frac{1}{\gamma} + \frac{1}{\gamma'}) k(u)}, \\ \langle Q \rangle_i &= \left(\frac{\gamma T + \gamma' T'}{\gamma + \gamma'} \right) \frac{1}{\gamma} \times \\ &\int_0^{t_f} dt \frac{k(t)^2}{k_i} e^{-2 \int_0^t du (\frac{1}{\gamma} + \frac{1}{\gamma'}) k(u)}, \\ \langle Q \rangle_f &= - \left(\frac{\gamma T + \gamma' T'}{\gamma + \gamma'} \right) \frac{1}{\gamma} \times \\ &\int_0^{t_f} dt k_f e^{-2 \int_t^{t_f} du (\frac{1}{\gamma} + \frac{1}{\gamma'}) k(u)}. \end{aligned}$$

$\langle Q \rangle_{hk}$ は‘house keeping’の寄与 [18]、すなわち、 $k(t)$ の値をずっと一定に保ったままでも定常状態として流れるはずの熱量の積分である。House keepingの寄与は‘右の耳から左の耳へ’の項なので、 $\langle Q' \rangle_{hk} = -\langle Q \rangle_{hk}$ になる。House keepingの寄与以外は、2つの熱浴への熱流の分配が因子 $\frac{1}{\gamma}$ （およびそれに相当する $\frac{1}{\gamma'}$ ）にのみ現れており、同符号である。 $\langle Q \rangle_i$ と $\langle Q \rangle_f$ はそれぞれ初期時刻および終期時刻の近くからの寄与をあらわす。特に興味あるのは $\langle Q \rangle_{ex}$ で、これは $\dot{k}(t)$ を含み、 $0 \leq t \leq t_f$ の間に $k(t)$ が変化することによる非定常効果である。十分ゆっくりした $k(t)$ の変化ではこの項がゼロになる、というわけではない。これは特に $\gamma' \rightarrow \infty$ の場合(図1)を考えれば系の自由エネルギー変化分の熱流があるべき事からも納得が行く。具体的に確めるため、以下では $k(t)$ の変化が系固有の緩和時間 $\sim (\frac{1}{\gamma} + \frac{1}{\gamma'}) \min[k(\cdot)]$ に比べて緩やかな場合に限定して計算を進めよう。滑らかな $k(t)$ の変化に対して展開

$$\int_0^t ds e^{-2 \int_s^t du (\frac{1}{\gamma} + \frac{1}{\gamma'}) k(u)} = \frac{1}{2(\frac{1}{\gamma} + \frac{1}{\gamma'}) k(t)} + \frac{1}{[2(\frac{1}{\gamma} + \frac{1}{\gamma'}) k(t)]^2} \dot{k}(t) + \dots \quad (13)$$

が得られる。(これには先ず、 $k(u)$ を時刻 t を基準にTaylor展開しておき、肩の積分をしてしまう。そうして、 $k(t)$ の一回微分以上の項を肩から引きずり下ろして各項ごとに積分すればよい。) 右辺の各項は小さい数(系の緩和時間 $\frac{1}{k}$ の変化時間)についての昇幂の展開になっており、漸近展開の意味で...の部分は無視する。これを $\langle Q \rangle_{ex}$ の表式に代入し、できるところは時間積分すると $k(t)$ の遅い変化に関して漸近的に精確な表現として

$$\begin{aligned} \langle Q \rangle_{ex} &= \langle Q \rangle_{rev} + \langle Q \rangle_{irr} \\ \langle Q \rangle_{rev} &= \frac{\frac{1}{\gamma}}{\frac{1}{\gamma} + \frac{1}{\gamma'}} \frac{\gamma' T + \gamma T'}{2(\gamma + \gamma')} \log \left(\frac{k_f}{k_i} \right) \\ \langle Q \rangle_{irr} &= \frac{\frac{1}{\gamma}}{\frac{1}{\gamma} + \frac{1}{\gamma'}} \frac{\gamma' T + \gamma T'}{2(\gamma + \gamma')} \frac{\gamma \gamma'}{2(\gamma + \gamma')} \int_0^{t_f} dt \frac{\dot{k}(t)^2}{k(t)^3} \end{aligned}$$

が得られる。 $\langle Q \rangle_{rev}$ は $k(t)$ の途中経過に依らないという意味で可逆な発熱である。2つの熱浴の相当する項を加えると、 $\frac{\gamma' T + \gamma T'}{2(\gamma + \gamma')} \log \left(\frac{k_f}{k_i} \right)$ となり、外部のシステムが k を変えるための最小仕事 ΔF が得られる。こ

れは高温熱浴から低温熱浴にたえず流れ続ける熱量に比べれば微々たるものではあっても、バネを操作する外部側からみれば「ポテンシャル差」として重要なものだ。§5.で外部システムから見た系の役割を議論する。

$\langle Q \rangle_{irr}$ は k の変化 $k_f - k_i$ を有限時間に行わねばならない為に生じる不可逆発熱である。これは常に正である。ここで両端時刻とそこでの k の値を固定して、 $\langle Q \rangle_{irr}$ の積分を最小にする最小不可逆発熱過程とその発熱量を求めよう。Euler-Lagrangeの方程式を用いる通常の変分計算 [19] により、不等式と、その等号を与える‘最節約過程’が次のように求まる。

$$\int_0^{t_f} dt \frac{\dot{k}(t)^2}{k(t)^3} \geq \frac{4}{t_f} \left| \frac{1}{\sqrt{k_i}} - \frac{1}{\sqrt{k_f}} \right|^2$$

$$k(t) = k_{opt}(t) \equiv \left| \frac{t_f}{\frac{t}{\sqrt{k_f}} + \frac{t_f - t}{\sqrt{k_i}}} \right|^2$$

この結果は与えられた k_i, k_f のもとで、(平衡状態とは限らない) 状態遷移にともなう不可逆発熱と経過時間の間の‘相補性関係’

$$\langle Q \rangle_{irr} \cdot t_f \geq \text{const.},$$

を意味する。このような関係が、平衡状態間の緩和に関しては調和ポテンシャル系でなくとも成り立つことが示せる [2]。

論が前後するが、特に単一の熱源に接した($\gamma' \rightarrow \infty$) 平衡状態どうしの間の遷移の場合には、 $\langle Q \rangle_{rev}$ は分配関数から求まる平衡 Helmholtz の自由エネルギーの差に等しい。我々はエントロピーを陽には考えず、熱浴からの揺ぎを力学的視点で正直に考慮しただけであるが、その結果として熱力学関数が得られたのは歓迎したい。また $\langle Q \rangle_{irr}$ が正であることは非可逆発熱が(準静的過程から予想される)自由エネルギー差より常に大であることを表す。この2つの結果は stochastic energetics における熱力学第II法則になっている。補遺に準静的等温過程の熱力学が再現されることの一般的証明を概説する。

本節の残りで Ex.3(図3)について述べる。外系の制御によって時間周期的に変動す

るポテンシャルと一定の負荷によるポテンシャルをあわせて $U(x, t) = -f_0 x + U_1(x, t)$ と書く。すると §3. の方法による熱浴へのエネルギー移動量は

$$Q = -\{U\}_0^{t_f} + \int_0^{t_f} \frac{\partial U}{\partial t} dt \quad (15)$$

となる。以下では U の時間変動が遅いという仮定はしない。粒子の動きは確率的であるが、様々な初期条件からの様々な運動を変動周期にシンクロしたストロボで重ねてみれば、粒子の滞在確率の流れは定常的になると期待される。確率分布 P の従う Fokker-Planck 方程式は [12]、

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{1}{\gamma} \frac{\partial U}{\partial x} + \frac{T}{\gamma} \frac{\partial}{\partial x} \right] P$$

で、上のような (ストロボ) 定常過程を考えるには、初期条件に従う解ではなく、 U と同じ時間周期を持ち U の空間周期毎に 1 に規格化された解 $P = P^*$ を求めるとよい。このような解を求めることや、それを用いた粒子の平均的な移動速度の計算などは、様々な $U(x, t)$ のモデルについて論文がある [10, 20] ので興味のある方はそちらを参照いただきたい。移動速度がわかれば $\langle \{U\}_0^{t_f} \rangle$ もわかる。エネルギー変換機械としての効率を知るには (15) に登場する項をもう 1 つ計算する必要がある。たとえば右辺第 2 項の、外系が系にする仕事 (R とする) は 1 変動周期 (τ とする) につき、次式で与えられる [1]:

$$\begin{aligned} \langle R \rangle &= \int_0^\tau dt \left(\frac{\partial U(x, t)}{\partial t} \right) \Big|_{x=x(t)} \\ &= \int_0^\tau dt \int dx \frac{\partial U(x, t)}{\partial t} P^*(x, t) \end{aligned}$$

ここで $P^*(x, t)$ は上述の規格化されたストロボ定常分布で、 x -積分はポテンシャルの x に関する一周期にわたるものとする。上式は、時間について部分積分したのち、 x に関して部分積分すると次のようにも表せる。

$$\langle R \rangle = \int_0^\tau dt \int dx \left(-\frac{\partial U(x, t)}{\partial x} \right) J^*(x, t).$$

ここで $J^*(x, t) \equiv \left[\frac{1}{\gamma} \frac{\partial U}{\partial x} + \frac{T}{\gamma} \frac{\partial}{\partial x} \right] P^*$ はストロボ定常状態での確率の流れである。Ex.1 や Ex.2 では定常的なエネルギーの移動 (house

keeping 熱流) はあっても系の自由度 x はある範囲を徘徊していたのに対し、機械の仕事へのエネルギー変換ではポテンシャルを受ける自由度 x のドリフトがある。ストロボでない定常状態について、この仕事の表式を Magnasco が既に提案している [21]。

§5. 議論

まず、前提として用いてきた Langevin 方程式の見方についてであるが、ここに現れる変数 x (複数成分をもつときはその各成分) が純粋に一つの力学的自由度に対応するのは稀だろう。例えばタンパク質の変形であれブラウン粒子の重心座標であれ、一つの x の値が多自由度の相空間に於けるある相体積を代表しているのが現実であろう。そうならば x の関数として書かれたポテンシャルは実はその相体積の x -依存性、すなわちエントロピー的な寄与を含んだ '自由エネルギー関数' (Landau 関数) なのである。これと摩擦および揺動力の項の基礎づけは、著者の勉強すべき課題である。とにかく Langevin 方程式といえども、ある時間スケールと自由度を粗視化したうえでの、[広義] 熱力学的な力の間のバランス式とみる方が現実的であろう。

今度は、視点をよりマクロな方にずらして、前節の Ex.1 および Ex.2 の解析で得られた可逆発熱と不可逆発熱を、それらを引き起した外系の視点から見ておきたい: 外系が系からどれだけの力を受けるかを考えよう。これは外系が系に与えた力の反作用のはずである。(§3 で導入した熱浴への反作用と混同のないように。) エネルギーの保存式 (7) の右辺から外系が為す仕事 R がわかるが、これを k に比べて x が速かに変化するという前提で平均しよう。計算は $\langle Q \rangle$ の場合同様 (13) を用いると次のようになる。

$$\langle R \rangle = E \log \left(\frac{k_f}{k_i} \right) + \frac{\gamma^* E}{4} \int_0^{t_f} \frac{\dot{k}(t)^2}{k(t)^3} dt.$$

ここで、系のエネルギー $\langle \frac{1}{2} \mu^2 \rangle$ の定常時の平均を $E \equiv \frac{\gamma' T + \gamma T'}{2(\gamma + \gamma')}$ 、摩擦係数の調和平均を $\gamma^* \equiv \frac{2\gamma\gamma'}{\gamma + \gamma'}$ と書いた。 $\langle R \rangle$ は前節の熱量の式から $\langle Q \rangle + \langle Q' \rangle$ を計算しても得られる (house keeping 熱流は素通りするので寄与

せず、2つの熱浴への「余分の」可逆発熱および不可逆発熱だけが残る。 $\langle R \rangle$ は外系が系に及ぼす力($F_{\text{out}}(k, \dot{k})$ とする)によると見なすと、

$$\langle R \rangle = \int F_{\text{out}}(k, \dot{k}) dk, \\ F_{\text{out}}(k, \dot{k}) = \frac{E}{k} + \frac{\gamma^* E \dot{k}}{4k^3}.$$

ただし、積分は実際に $k(t)$ のたどった履歴に沿っての積分で、両端の値 k_i, k_f だけの関数ではない。さて、上述のように外系が系から受ける力は $F_{\text{out}}(k, \dot{k})$ の反作用力である。これを F とし、ポテンシャル的な力と摩擦的な力にわけて書くと

$$F = -\frac{\partial \mathcal{F}(k, T, T')}{\partial k} - \zeta(k, T, T') \dot{k} \\ \mathcal{F}(k, T, T') = E \log k + \text{const.} \\ \zeta(k, T, T') = \frac{\gamma^* E}{4k^3}.$$

現実の温度 T および T' への依存性は E のみならず摩擦係数にも存するはずである。異なる温度の熱浴に接していてもポテンシャルが定義できている[7]ことに注意されたい。自由度 k が系以外にも「外系の外系」から力 $F_{\text{sup}}(k, \cdot)$ を受けているとき、 k に関する運動方程式は次のように書けるはずである。

$$0 = -\frac{\partial \mathcal{F}(k, T, T')}{\partial k} - \zeta(k, T, T') \dot{k} + F_{\text{sup}}(k, \cdot)$$

これは速い自由度の消去による有効ダイナミックスの導出の一例で、エネルギー論的關係が先にわかる場合に力学的な視点をつかって導出している。では外系が系から受ける揺動力はどう扱えるだろうか、考えてみていただきたい。

Stochastic energeticsというのは一つの見方であって、Langevin方程式が系のよいモデルである場合にその熱力学的性質等を導くロジックになる。確率モデルに限ってもLangevin方程式にはおさまらない非平衡のモデルは様々ある。例えば離散的な状態間の遷移にたいしてはMaster方程式に戻って考えねばならない。このような研究を検索すると既に1950年代に熱浴をMarkov的に系の状態遷移を引き起すような装置であると見て定式化したLebowitz[22]による研究があった。彼は状態の確率分布関数の発展方程式としてLiouville方程式とMaster方

程式を合わせた形を仮定して非平衡熱力学にどれだけのことが言えるかを調べた。その発展方程式は状態が連続的に遷移する極限としてFokker-Planck方程式を含んでいる。ということは本稿に述べたLangevin方程式との対応もついていたと言える。

にもかかわらずそういう観点の言及が見られないのは、それ以降の所謂確率過程屋さんのLangevin方程式研究においてもそうだが、ガウス型白色雑音という(数学的には)singularなものが運動方程式に入っているため、そこから仕事やエネルギー保存などを考えるのはしばしば無意識に忌避されていたからではないかと想像する。本稿で示したことは、確率解析の注意に従って諸量を扱う限り、ランダムな過程のそれぞれのサンプル毎にエネルギー保存をみたと関係を再現できること、熱と仕事の関係を「熱浴への仕事=熱」とみなせば熱力学的な関係ひいては非平衡の諸関係も分布関数・エントロピーの概念を介さずに得られることである。

熱力学は統計力学ぬきに実験事実を論理的に積み上げて構成されたが、統計力学との対応がつけられるにいたって、微視的状态相空間と熱力学変数の関係など、熱力学の内容を具体的に把握できるようになった。非平衡熱力学の構築が行われている今日[7]、stochastic energeticsの方法は形式的解析の方法としてと同時に、具体例を介した把握にも使えるという事を本稿では示したつもりである。

今後この方法を一般化するのも一方向であるが、熱揺ぎの中で機能する様々な生物or非生物素子の動作をエネルギー移動も含めた観点から解析する道具として、何らかの使いでがないかと思っている。例えばタンパク質の酵素触媒機能やallosteric転移について、今までの分配関数的な議論で得られる知見がすべてなのか、知りたいものである。生物に於ける化学反応は(1)機会を捉えて速かに起こり、(2)エネルギーを無駄にしないメカニズムを伴っている。(そもそも何かconsequenceを持つことが意味の意味だろう)。しかし、そういう精巧な機構がどれくらい物理的な合理性を備えているか[あるいはないか]という問いもさるこ

とながら、進化的にどんな経路でそれらが獲得されてきたかという上の階層の問題がある。

謝辞：ご教示を下さったり議論をして頂いた本堂毅、佐藤勝彦、徳永万喜洋、大野克嗣、佐々真一、都築俊夫の諸氏に感謝いたします。また科研費・旭ガラス・高等研よりの援助に感謝します。

§ 補遺

単一の熱浴と接する場合の第I法則の式(15)から出発する。

$$Q = -\{U\}_0^{t_f} + \int_0^{t_f} \frac{\partial U}{\partial t} dt \quad (18)$$

右辺第2項が外系がする仕事 R である。外系がポテンシャルをゆっくりと変化させるとき、 R が系の Helmholtz 自由エネルギー $\mathcal{F} \equiv -T \log \int dx e^{-\frac{U}{T}}$ の変化に等しい事を略説する。各時刻 t において $x(t)$ に関する平均は確率分布を用いた積分で表せるから、次式が一般的に成り立つ。

$$\begin{aligned} \langle R \rangle &= \int_0^{t_f} dt \left\langle \frac{\partial U(x, t)}{\partial t} \right\rangle_{x=x(t)} \\ &= \int_0^{t_f} dt \int dx \frac{\partial U(x, t)}{\partial t} P(x, t) \end{aligned}$$

一方ポテンシャルが十分ゆっくり変化するならば、分布関数は各時間毎にその時のポテンシャルに関する平衡分布に近いだろう：

$$P(x, t) = \frac{e^{-\frac{U(x, t)}{T}}}{\int dy e^{-\frac{U(y, t)}{T}}} + \dots,$$

ここで...は不可逆発熱を引き起す項だが、 $t_f \rightarrow \infty$ ではいくらでも小さくできるので以下では無視する。すると、 P は次の関係式をみたす

$$\int dx \left(-\frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial t} P \right) = \frac{d}{dt} \log \int dx e^{-\frac{U(x, t)}{T}}$$

これと上の $\langle R \rangle$ の表式から、準静的等温過程の関係が得られる：

$$\langle R \rangle = \{\mathcal{F}\}_0^{t_f}$$

エネルギー収支で一貫して見るという立場からは Helmholtz 自由エネルギー変化を系のエネルギー変化 ΔE と熱浴のエネルギー変化 $-T\Delta S$ の和と解釈するのは自然である。

References

- [1] K. Sekimoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, ('97) 1234.
- [2] K. Sekimoto and S. Sasa; (相補性関係などに関するより一般的な定式化) 欧文論文を準備中。
- [3] 口頭では最初に、物理を学んだ人が生物を研究するに際して云々という‘まくら’を話す予定。この部分は以下の本論とは直接関係のないイントロ[ダクショ]ンなので活字には発現しない。木原裕「生命現象の物理」(海文堂, '92); 大沢文夫, 物理学会誌 **49**(Nov. '94); 長谷川晃 物理学会誌 **52**(Jan. '97) を挙げたい。
- [4] 我々は社会の揺ぎをもろに受けているにもかかわらず、等身大以上の揺ぎには何かと理屈をつけてセラヴィとは言い捨てないこともある故か。
- [5] 熱浴の中におかれた部分系の平衡分布を再現するという目的に限定すれば Nosé の方法 (Nosé, 1984) と呼ばれる方法がある。熱浴を表す少数個の自由度を付加した Newton 方程式により、平衡状態の諸量が原理的には精確に計算できるというもので、シミュレーションに大いに貢献している。Hoover はこの運動方程式の時間変数に非線型非局所変換をおこなうことにより、一見散逸系に見える方程式を導き解釈を与えた。詳しくは W.G. Hoover, *Molecular Dynamics* (Lecture Notes on Physics, vol.258; Springer-Verlag, 1986)。
- [6] どこから見るかを意識するとわかりやすいという例として、(古い文献で恐縮であるが) エネルギーとエンタルピーの関係に関するレオントヴィッチ, 「熱

- 力学」(みすず書房,'55)の記述や、クーロン摩擦のあるピストンを使った熱力学過程に関する杉田元宜,「過渡的現象の熱力学」(岩波,'50)の記述を挙げられる。
- [7] Y. Oono:非平衡定常状態の熱力学(私信)による。「余分の」発熱の問題は大野氏の示唆による。
 - [8] J. Prost and F. Jülicher; Rev. Mod. Phys. に掲載予定。
 - [9] ここで $[x]$ は x をこえない最大整数値をとるガウス記号、したがって $x - [x]$ は x の(正の)小数部分をあらわす周期1の関数。
 - [10] A. Ajdari and J. Prost: C. R. Acad. Sci. Paris II **315** (1992) 1635; J. Rouselet, L. Salome, A. Ajdari and J. Prost, *Nature***370**,('94) 446-8.;
 - [11] ファインマン物理学「光・熱・波動」岩波書店。
 - [12] 例えば岩波講座・現代物理学の基礎「統計物理学」のBrown運動の章(久保亮五執筆)。
 - [13] C.W. Gardiner *Handbook of Stochastic Methods* (Springer,'85) および H. Risken *The Fokker-Planck Equation* (Springer-Verlag,'89)。
 - [14] 最近の本で R.L. Stratonovich *Nonlinear Nonequilibrium Thermodynamics I & II* (Springer-Verlag,'94)。局所平衡、線形緩和理論をこえた非平衡熱力学のよい本をご存じの方は教えてください。
 - [15] 環境から受ける‘どんぐりの背比べ’的な多数の小さな力を、ある粗視化時間で平均したものはガウス分布に近似的に従う、という中心極限定理の結果を反映させた仮定である。この性質のおかげで Langevin 方程式を Fokker-Planck 方程式という別の等価な表現に書直すことができる [12]。両者の関係は量子力学での Heisenberg 方程式と Schrödinger 方程式との関係に相当する。
 - [16] H.A. Kramers, *Physica* **7**, (1940) 284-304。そこでは確率分布の従う方程式(Kramers 方程式)から速度依存を断熱消去する方法を採用している。
 - [17] 足して2で割る形を採用する物理的な根拠は、本来ある有限時間にわたる環境からの揺動を平均したものである $\xi(t)$ を delta 相関のノイズに理想化する操作に遡る。Gardiner の教科書 [13] の §6.5 を参照。
 - [18] [7] での命名による。
 - [19] 例えば米谷民明著「力学」(培風館)をお推めする。また変分原理の広がりについては「高橋秀俊の物理学講義」(丸善)を参照されたい。
 - [20] J. Prost, J. Chauwin, L. Peliti and A. Ajdari: Phys. Rev. Lett. **72** (1994) 2652, M. O. Magnasco: Phys. Rev. Lett. **72** (1994) 2656, 以後多数。PRL, Biophysical Journal 等に載っている。最近下火になって来た。
 - [21] M.O. Magnasco, *Europhys. Lett.* **33**, ('96) 583。但し導出・文献はなく、教科書に載っているという常識でもない。結果は力と(確率)流の積なので自然だ。蛇足:、ラチェット模型を提案し、その速度を解析した某PRL論文でも、議論のパラグラフで不可解なエネルギー式が導出ぬきに提案されていた。著者達と議論した折りにその件をしつこく尋ねたところ、導出せずに直感的に書き下したといわれた。
 - [22] J.L. Lebowitz, Phys. Rev. **114** ('59) 1192; 大変明快な解説が 長谷川洋, 物性研究 **47**(Fev.'87)にある。