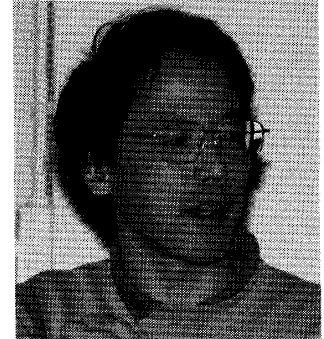


非平衡物理の最近の発展 — コメント：川崎から大沢へ —

早川 尚男

非平衡物理は今も発展し続ける分野である。またそこで構築された枠組みを適用するターゲットは、近年物性物理から生物物理に舵を切ったようにも思える。本講演では川崎の「非平衡物理の系譜」に関する講演を受けて、川崎によって蒔かれた種がどう結実し、どういう発展しつつあるかを説明した後、大沢によって語られる生物物理とどう関わってくるかについてショートコメントを行う。



1 はじめに

非平衡物理はボルツマン以来の時間の不可逆性に対する根源的問いに応えるべく時間に依存した現象を解析する学問である。川崎によって語られた通り、久保による線形応答理論の完成によって少なくとも輸送現象に関しては枠組が出来上がり、その額縁に何を入れるかということが興味の関心になってきた。Green-中野-久保公式 [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8] が輸送係数はカレントの時間相関関数で決まると語っても、実際に相関関数を計算するのは難しく、非平衡特有のロングタイムテール [9] や長距離相関 [10] の存在が計算を困難にしている。

久保以降の非平衡物理の発展史の中で川崎の果たした役割は大きい [11]。気体論におけるリング項の評価と三次元輸送係数の有限であることを示した論文 [12]、また Ising model における Kawasaki dynamics の導入と保存系ダイナミクスにおける輸送係数の動的異常性の無さを示した論文 [13]、更に臨界動力学におけるモード結合理論 [14] 等是不朽の業績として知られる。また臨界動力学における動的くりこみ群の応用においても重要な貢献 [15] をし、小貫と共に完成したずり流における非平衡臨界現象の研究 [16] も現代的価値を失わない。

乱暴に要約すれば先の段落で挙げた研究は線形応答論という額縁に絵を入れる作業だったのだが、額縁そのものを拡張し、新しくしようという動きは遅々として進まなかった。即ち線形応答論を非線形領域に広げて 勿論、そうした試みは久保による線形応答論の完成以降、久保による第二論文 [17] を含めて多々なされてきたが、「非」のつく学問分野の悲しさで、一般論として成功を取めたとは言いがたく、その必要性にも乏しかった。

非平衡業界自体は動的くりこみ群の完成した 70 年代以降は求心力を失い分裂していった。基研の長期研究会をフォローしても非平衡の研究会はカオスに関するものとパターン形成に関するものに分裂し、やがてカオスから複雑系が出て、パターンからソフトマターが出て、お互いの共通言語も失って行ったようにも思う。

このような状況で、川崎に代表される非平衡物理の系譜がどう受け継がれ、どう現代的な意味を持つのかを問うのが本講演の第一の目的であり、それがどのように大沢に代表される生物物理の研究に意味を持つのかということが第二の目的である。本講演の構成は次節で揺らぎの定理を紹介し、その次に Jarzynski 等式を紹介し、更にそれらに続く幾つかの試みとこうした最近発展の物理的意味についてコメントする。

2 揺らぎの定理

1872 年に Boltzmann が Boltzmann 方程式を提出し、熱力学第二法則を力学的に導いたと高らかに宣言した。それに対して 1876 年に Loschmidt が力学は時間反転対称なので、エントロピーが増えるケースもあれば、それと同様にエントロピーが減ることも可能だと指摘したことはよく知られている。勿論、Boltzmann は分布関数の発展を論じたのであるからエントロピー生成が正というのは確率的な意味しか持たないのは現代的視点からすれば自明である。しかし、実際にどの程度の確率で負のエントロピー生成があるという問いに答えた物理理論は近年迄存在しなかった。

1993 年に Evans, Cohen and Morris [18] は揺らぎの定理を提唱し、正のエントロピー生成と負のエントロピー生成の確率は独立ではなく、両者は簡単な関係式で結ばれていることを指摘した。具体的にはエントロピー生成率を $\sigma(t)$ とし、その時間平均 $\bar{\sigma}_t \equiv (1/t) \int_0^t ds \sigma(s)$ とすると

$$\frac{p(\bar{\sigma}_t = A)}{p(\bar{\sigma}_t = -A)} = \exp[At] \quad (1)$$

で表されるとしている。彼らは数値計算からこの定理の成立を提唱したが、程無く Gallavotti and Cohen[19] によってその成立が証明された。また古典系ではあるが、揺らぎの定理に基づき平衡近傍の揺らぎに限定すれば線形応答理論の結果を再現することに成功している。

Evans 等の最初の論文 [18] では明示的に書かれていないが、揺らぎの定理が線形応答理論を含む形になっていることを示した Evans and Searles[20] では揺らぎの定理そのものが川崎の強い影響下にあることが分かる (より正確には Yamada and Kawasaki[21] なのだが、Evans and Searles[20] では Kawasaki formalism, Kawasaki approach, Kawasaki response といった言葉が Introduction に散りばめられている)。元々、Yamada and Kawasaki[21] は非線形応答理論の構築を試みたのであるが、それほど成功を収めていたとは言いがたい。しかし揺らぎの定理という形で復活して、川崎の仕事は現代的な意味を持つようになったのである。同時に揺らぎの定理は自然な非線形応答論も含んでいることは強調して然るべきであろう。(揺らぎの定理の完備したレビューが Evans and Searles[22] によって書かれている。)

久保によって完成された線形応答論の基礎の一つに Onsager の相反定理 [23] がある。これは不可逆過程で成立する輸送係数の対称性を指摘したものであり、非平衡物理の中の金字塔の一つである。Onsager は相反定理の提唱後 20 年ほどして、相反定理と不可分な「不可逆過程の変分原理」に関する論文を Muchlup と共に書き上げた [24]。同様の定式化は橋爪によっても同時期に完成されている。[25] この理論は Langevin 方程式系の経路積分による定式化と言える。Onsager-Muchlup-Hashitsume の理論は散逸極小原理を回復する変分原理を与えており、非平衡物理の中で果たした役割は大きい。実際、Onsager のノーベル賞の主たる対象となった研究業績は相反定理に関するものであった。ごく最近になって Andrieux and Gaspard[26] によって、化学反応系に限定された形ではあるが、揺らぎの定理を用いて任意の次数の非線形輸送係数に成り立つべき相反定理を導いた。

揺らぎの定理が意味を持つのは言うまでもないが少数多体系である。熱力学系では平均値が揺らぎを卓越しているということは中心極限定理の教えるところである。

したがって熱力学極限を取る系では負のエントロピー生成は無視でき、熱力学と何ら矛盾することはない。しかし比較的小さな系であれば、揺らぎの効果が平均値と同程度になり、負のエントロピー生成も無視できない有限の確率で生じる。

本節の終わりに幾つかコメントをしておきたい。元々揺らぎの定理は流体を構成する古典粒子系で数値計算に基づき発見されたが、数学的導出については少なくとも二通りの手法が存在する。Evans and Searles[22] によればそれぞれ Liouville derivation と Lyapunov derivation と名付けられ、Gallavotti and Cohen[19] の導出は後者に属する。前者の場合は熱浴の影響等で相体積が膨張することを積極的に使っているし、後者でもトレーサー粒子の escape rate が正の Lyapunov 数の総和で決まることを用いており、完全に可逆な保存系での第二法則の導出にはあたらない。また揺らぎの定理は詳細釣り合いの成立が仮定された動的モデルには有効であるが、元々のダイナミクスに詳細釣り合いがない場合には一般に成り立つ理由がない。最後に量子系での揺らぎの定理についてコメントをしておこう。

量子系の揺らぎの定理は Kurchan[27] によって導かれた。しかし最近になって門内、田崎 [28] によって Kurchan の導出は最初と最後に観測した場合に相当し、その場合は量子系でも揺らぎの定理が成立するが、エネルギー流や粒子流の継続観測をした場合には揺らぎの定理には量子補正がつくという驚くべき結果を報告している。

いずれにしても量子系の揺らぎの定理は未だ解決しておらず、応用的観点からでも電気伝導の中野-久保公式を包括する非線形輸送論を構築する必要からその整備が待たれている。

3 Jarzynski 等式

1997 年に Jarzynski[30] は非平衡系での仕事 W と自由エネルギー変化 ΔF に関する興味深い等式を提出した。その等式は β を始状態での逆温度として

$$\overline{\exp(-\beta W)} = \exp[-\beta \Delta F] \quad (2)$$

である。但し左辺の $\overline{e^{-\beta W}}$ はアンサンブル平均を表す。

この等式は比較的簡単に導出できるばかりでなく Jenssen の不等式 $\overline{e^{-\beta W}} \geq e^{-\beta \Delta F}$ と組み合わせることで熱力学の第二法則の一表式である

$$\overline{W} \geq \Delta F \quad (3)$$

が導かれる点が驚きをもって迎えられた。^{*1} 著者自身によってコメントされている通り $e^{-\beta W}$ を決めるのは $W < \bar{W}$ のプロセスであり、そういう W は稀なので極めて多数のアンサンブルが必要になる点に注意が必要である。また β はあくまで初期状態での逆温度なので例えば始点と終点を同じ状態にして $\exp[-\beta W] = 1^{*2}$ とし、有限速度の操作で $W < 0$ の領域があるから熱力学第二法則に矛盾するのでは、という疑問は正しくない。実際にはそういう速い操作に伴って温度の上昇があるが、Jarzynski 等式は操作間の温度変化については何も触れていないからである。

揺らぎの定理の提唱者の一人である Cohen が最近になって Jarzynski 等式の正当性に疑義を挟む [32] 等、Jarzynski 等式が完全に理解されているとは言い難い状況にある。(それに対する Jarzynski の反論の論文 [33] によって基礎がより明確になった)。しかしながら特筆すべきは Crook [34] によって Jarzynski 等式から (エントロピー生成率に対するものではない) 揺らぎの定理が導かれている点である。従って Jarzynski 等式は揺らぎの定理と密接に関わっている。

本節の最後に Jarzynski 等式の実験的検証について簡単に触れよう。実験的検証は Liphardt 等による RNA 分子を用いた実験 [35] によって行われた。しなやかでそれほど分子量の大きくない RNA 分子において Jarzynski 等式が成立したことは生物においてこうした揺らぎが重要である点を考慮すると示唆的である。またこの実験で技術的に重要なのは一分子計測によって自由エネルギー変化が測れることだった。一分子計測による力学測定は大沢の弟子である柳田のグループ [36] によって始まったと言って良い。また早くから Huxley 流のタイトカップリングに対抗してルースカップリング [37] の描像を提出したのも大沢グループであり、非平衡や生物物理でよく使われる熱ラチェットモデルを導入したのも Vale and Oosawa [38] であった。従って (生体高分子のような) 少数多体系で熱力学や揺らぎの重要性を早くから認識したのは大沢であったと言える。

4 日本での最近の非平衡物理研究

本節では、揺らぎの定理や熱力学第二法則の成立等に関わっている日本での研究を紹介しよう。日本の非平衡の研究者で揺らぎの重要性をいち早く認識し、Langevin 方程式系でエネルギー論を可能にする stochastic energetics を定式化して、その大衆化を行ったのは関本謙 [39, 40] である。関本は基研からフランスへと活躍の場を広げ、より生物物理に特化したエネルギー論を活発に研究している。また既に述べた通り田崎秀一は C^* 代数を用いた系統的研究に基づき、熱力学第二法則や Landauer の輸送公式等に興味深い研究を行っている [41]。また田崎晴明も衝突のような動的な過程迄含めて第二法則の成立に関わった興味深い研究を展開している [42]。彼らが共通に用いているのは相対エントロピーの正定値性である。その点に関しては小嶋等の先駆的研究がある [43]。

最近、その活発な研究ぶりで注目されているのは佐々真一である。佐々は波多野恭弘と共に揺らぎの定理に似た恒等式を提出している [44]。この Hatano-Sasa は stochastic process では有効であることは数値計算によって確認されている。より最近になって佐々は原田崇弘と共に非平衡 Langevin 系に成り立つ恒等式の存在を示した [45]。この恒等式は揺動散逸定理 (FDT) の破れを

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} (\tilde{C}(\omega) - 2kT\tilde{R}'(\omega)) = \frac{J}{\gamma} \quad (4)$$

という美しい形にまとめ上げた。ここで $\tilde{C}$, $\tilde{R}'$ はそれぞれ相関関数と応答関数 (実部) のフーリエ変換であり、 J , γ はエネルギー散逸率と摩擦係数である。

この表式は何らかの意味で保存則をローカルに破ることが非線形性を際だたせるという意味で興味深い。逆に言えば通常の非散逸の粒子系の熱伝導で FDT の破れをバルクで検出することは困難ということになる。近年、ガラス系や生物物理系においてしばしば FDT の破れが問題になっており、様々な場で FDT に変わる記述法が求められている。従ってこの恒等式が Langevin 系以外でも一般に成立すれば重要な貢献を果たすことになる。

5 議論

本講演では揺らぎの定理を中心にして非平衡系で近年用いられるようになった新しい定理、恒等式を紹介してきた。いわば、これらの関係式は額縁を与えただけなので、額縁に入れる絵抜きに物理

^{*1} この不等式は相対エントロピーの非負性からも導ける。[31]

^{*2} 一部では Kawasaki identity とも呼ばれる

を語ることは難しい。また実験的にどのように何を計測すべきかという視点も重要である。現時点ではまだこれらの定理の有用性を語ることは難しい。(技術的には摂動論において Ward-Takahashi identity の役割を果たすかもしれない)。しかしながら、Harada-Sasa[45] の研究成果の紹介の項で説明した通り、近年ガラスや高分子、生物物理系等、多くの系で非線形領域の非平衡問題が問題になっており、その一般論が求められている現状がある。発展しつつある実験と理論が共同歩調を取れば新しい物理の一分野が急速に形成されていくのではなからうか。

もう一つの興味は揺らぎの定理が成立しないような強い非平衡系を記述する一般的方法論があるかということである。揺らぎの定理の成立には詳細釣り合いの存在が必要であると既に語った。従って例えば粉体系 [46] のように詳細釣り合いを充たさない (少数) 多体系では揺らぎの定理は存在しないと思われる [47, 48]。それを反映してか粉体ガスでは輸送係数はカレントの時間相関関数で表すことはできない [49]。つまり Green-Kubo 公式は成り立たないのである。また粉体ガス系ではずりによって定常化するが、自由冷却状態と全く異なる流動状態になるという点で、単純にずりによって散乱関数の方向がずれるだけ [50] という散逸のない系と著しい対比をなしている。粉体ガス系ではずりによる発熱がエネルギー供給源になっているが、星間ガス系では輻射による光電効果等がエネルギー供給源になっており [51]、他にも粉体として共通な性質を示す系が多々あると思われる。このような系を特徴づけるためにはどのような一般論があるのかは興味の尽きないところであり、今後の研究の進展が待たれる。

また講演中に質問があった通り、久保による金属微粒子の統計力学はいわば量子論的に小さい系の統計力学を論じた。本講演で述べた話は非平衡系の話であり、久保効果 [52] は直接は本講演とは繋がらない。久保効果は量子効果なので量子系の揺らぎの定理が確立していない現状では尚更直接比較することは難しい。しかし揺らぎの理論は元来平衡系で発達し、線形非平衡系に適用されたことや、相反定理は平衡分布関数の性質を用いて証明されていることから考えると久保効果が本講演の揺らぎの理論と無関係とは思えない。今後、こうした話が発展していくことだろう。

参考文献

- [1] M.S. Green, J. Chem. Phys. **20**, 1281 (1952); *ibid* **22**, 398 (1954).
- [2] H. Nakano, Prog. Theor. Phys. **15**, 77 (1956).
- [3] R. Kubo, J. Phys. Soc. Jpn. **12**, 570 (1957).
- [4] 橋爪夏樹、「統計力学の進歩」 久保教授還暦記念事業編集委員会編 (裳華房, 1981) .
- [5] F. Nakano, Int. J. Mod. Phys. B **7**, 2397 (1993).
- [6] 中嶋貞雄, 日本物理学会誌 vol.50, No.10, 699 (1995).
- [7] 一柳正和, 不可逆過程の物理: 日本統計物理学史から (日本評論社, 1999).
- [8] 木村初男、山下護、杉山勝、「中野藤生先生インタビュー」、物性研究 **84**, 157 (2005).
- [9] M. H. Ernst, E.H. Haug and J. M. J. van Leeuwen, Phys. Rev. Lett. **25**, 1254 (1970).
- [10] K. Kawasaki and J. D. Gunton, Phys. Rev. A **8**, 2048 (1973).
- [11] 早川尚男, 川崎恭治インタビュー、物性研究 **76**, 299 (2001).
- [12] K. Kawasaki and I. Oppenheim, Phys. Rev. **139**, A1763 (1965).
- [13] K. Kawasaki, Phys. Rev. **145**, 224 (1966); *ibid* **148**, 375 (1966); *onod* **150**, 285 (1966).
- [14] K. Kawasaki, Phys. Rev. **150**, 291 (1966). Ann. Phys. (New York) **66**, 1 (1971).
- [15] K. Kawasaki and J. D. Gunton, J. Phys. A **8**, 69 (1975).
- [16] A. Onuki and K. Kawasaki, Ann. Phys. (New York), **121**, 456 (1979).
- [17] R. Kubo, M. Yokota, and S. Nakajima, J. Phys. Soc. Jpn. **12**, 1203 (1957).
- [18] D. J. Evans, E. G. D. Cohen and G. P. Morris, Phys. Rev. Lett. **71**, 2401 (1993).
- [19] G. Gallavotti and E. G. D. Cohen, Phys. Rev. Lett. **74**, 2694 (1995).
- [20] D. J. Evans and D. J. Searles, Phys. Rev. E **52**, 5839 (1995).
- [21] T. Yamada and K. Kawasaki, Prog. Theor. Phys. **38**, 1031 (1967).
- [22] D. J. Evans and D. J. Searles, Adv. Phys. **51**, 1529 (2002).
- [23] L. Onsager, Phys. Rev. **37**, 405 (1931); *ibid* **38**, 2265 (1931).
- [24] L. Onsager and S. Muchlup, Phys. Rev. **91**, 1505 (1953); S. Muchlup and L. Onsager, Phys. Rev. **91**, 1512 (1953).
- [25] N. Hashitsume, Proc. Intern. Conf. Theore. Phys. Kyoto, p.495 (1953).
- [26] D. Andrieux and P. Gaspard, J. Chem. Phys. **121**, 6167 (2005).
- [27] J. Kurchan, cond-mat/0007360.
- [28] T. Monnai and S. Tasaki, cond-mat/0308337.
- [29] C. Jarzynski and D. K. Wojcik, Phys. Rev. Lett. **92**, 230602 (2004).
- [30] C. Jarzynski, Phys. Rev. Lett. **78**, 2690 (1997).

- [31] H. Tasaki, cond-mat/0009244.
- [32] E. G. D. Cohen and D. Mauzerall, J. Stat. Mech. (2004) P07006.
- [33] C. Jarzynski, J. Stat. Mech. (2004) P09005.
- [34] G. E. Crooks, J. Stat. Phys. **90**, 1481 (1998).
- [35] J. Liphardt, S. Dumont, S. B. Smith, I. Tinoco Jr., C. Bustamante, Science **296**, 1832 (2002).
- [36] A. Ishijima, Y. Harada, H. Kojima, T. Funatsu, H. Higuchi and T. Yanagida, Biochem. Biophys. Res. Commun. **199** 1057 (1994).
- [37] T. Yanagida, T. Arai and F. Oosawa, Nature **316** 366 (1985).
- [38] R. D. Vale and F. Oosawa, Adv. Biophys. **26**, 97 (1990).
- [39] K. Sekimoto, J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 1234 (1997).
- [40] 関本謙、ゆらぎのエネルギー論 (岩波 2003)
- [41] 田崎秀一、2005 年京都大学集中講義 (論文準備中) .
- [42] C. Maes and H. Tasaki, cond-mat/0511419.
- [43] I. Ojima, H. Hasegawa, M. Ichiyanagi, J. Stat. Phys. **50**, 633 (1988): I. Ojima, J. Stat. Phys. **56**, 203 (1989).
- [44] Y. Hatano and S. Sasa, Phys. Rev. Lett. **86**, 3463 (2001).
- [45] T. Harada and S. Sasa, Phys. Rev. Lett. **95**, 130602 (2005).
- [46] 早川尚男、散逸粒子系の力学 (岩波書店, 2003).
- [47] K. Feitosa and N. Menon, Phys. Rev. Lett. **92**, 164301 (2004).
- [48] A. Puglisi, P. Visco, A. Barrat, E. Trizac and F. van Wijland, Phys. Rev. Lett. **95**, 110202 (2005).
- [49] J. W. Dufty and J. J. Brey, J. Stat. Phys. **109**, 433 (2002).
- [50] K. Miyazaki, D. R. Reichman and R. Yamamoto, Phys. Rev. E **70**, 011501 (2004).
- [51] Ya B. Zel'dovich and S. B. Pikel'ner, JETP **29**, 170 (1969).
- [52] R. Kubo, J. Phys. Soc. Jpn. **17**, 975 (1962).

討論

佐々:何か質問はありますか。はい、坂東さん。

坂東: small system というのは、それでも統計的な picture が成り立つような small system という意味なのでしょうか。統計という概念と、合わないような気がするのです。

早川:それは微妙です。例えばゆらぎの定理で entropy production が positive というのが、普通は言われるわけですが、これをシステムサイズを無限大にしたら、もちろんこんなのは消えてしまうわけです。だからそのへんの、熱力学極限を取るよりは、ちょっと小さい、もちろん 1 個の粒子で、統計集団とか、議論できないようなレベルではないと。ある程度、例えば先ほど見たような生体高分子ぐらいのレベルで、分子は数えられるけれども、ちょっと微妙なスケールです。そのへんのところを記述する道具というのが、いま、発展しつつあるということです。ここでも用意したのですが、粉体系なども数えられるのです。ユニットが目で見えるわけです。それでせいぜい万オーダーとか、その程度の粒子という感じです。

佐々:原子から見ると large system なのですね。

早川:それはもちろん。

佐々:アベレージとゆらぎが同程度に見えている system という意味で使っています。macro limit をまず念頭に置いて、それに対する “small” です。

早川:統計集団として平均値とか揺らぎとが定義できないと困ります。

佐々:ほかに何か、ありますか。

南部:ちょっと質問があります。その後ですね、久保さんが言われております、例えば mesoscopic の視点で、フェルミオンとボゾンの違いというのがあるという話があったのですが、フェルミ統計が効いてくるとか、そういう現象があったのではないのでしょうか。

早川:金属微粒子の話ですか。

南部:それはあれからどうなっていますか。

早川:それは厳しい質問で、むしろ川上さんのほうが詳しいのではないかと思います。あれは fine particle の統計力学で順位が離散的になるということがはっきり見えて、それはそれなりに応用されて、それはうまく収まってしまったという印象を、私は持っています。だからこういった話とつながるかという、これは前提として言わなかったのが、非平衡の話なのです。あれは熱平衡の話なので、またちょっと文脈が違うと思います。