

非平衡とは何か

Physics Lab. 2021 アクティブマター班
東京大学理学部物理学科 3 年 齋藤駿一

13th May 2021

目次

1	非平衡とは	1
2	熱力学 VS. 力学	2
2.1	熱力学と力学のちがい	2
2.2	平衡状態に到達する場合	2
2.3	平衡状態に到達するとは限らない場合	3
3	ゆらぎの定理	3
4	不可逆性の起源	4

1 非平衡とは

非平衡とは何かを語るには、そもそも平衡とは何かということを語らなくてはなりません。平衡とは熱力学に登場する重要な概念です。熱力学では、ピストンの中の気体など、考えている対象のことを系と呼び、系の外側を外界といいます。ふつう系は外界とエネルギーや粒子をやりとりします。ところがほとんどの場合、系をしばらく放っておくと、最終的には温度や圧力、体積などが一定となる状態に到達することが知られています。この状態のことを平衡状態といいます。熱力学はこの平衡状態の記述のほかにも、ある平衡状態から別の平衡状態への遷移の仕方まで見事に説明しています。

しかし現実には平衡状態に達しきっていないような系を考えたい場合があります。たとえば自然界の大気や水の循環は、平衡に達していない現象の例です*¹。また系が小さすぎると平衡状態からのわずかなずれ（熱ゆらぎ）が無視できないこともあります。たとえば生物の細胞は良い例です。このように平衡状態に達していない系の状態のことを非平衡状態といいます。非平衡状態は従来の熱力学で記述することができず扱いが難しいので、まだしっかりとした枠組みが出来上がっていません。「非平衡統計力学」とよばれる分野では、このような非平衡状態を統計力学的に扱う際の一般的な枠組みは存在するのか、存在したとしてそれはどのようなものが研究されています。

*¹ もし平衡状態に到達するなら、温度や圧力が一様になって流れがなくなります。

2 熱力学 VS. 力学

2.1 熱力学と力学のちがい

力学（古典力学^{*2}）の方程式の特徴として、時間を反転させても同じ式が成立する（時間反転対称性を持つ）ということが挙げられます。つまり個々の分子の運動を見る際、それが逆再生されても違和感がないということです。ところが熱力学にはエントロピー増大則とよばれる法則があり、これによって系の逆再生には違和感が生まれます。

この法則の前に、そもそもエントロピーとは何か説明します。ここで言うエントロピーとは、平衡状態に対して定まる量の一つで、文字 S で表されます（注：温度 T 、体積 V 、圧力 P のような量もこうした量の一つです。）。目で見えて分かるというものでもないのに、そういう量があると想像しながら読んでみてください。いま考えている系と外界が平衡状態にあるなら、系のエントロピー S_i と外界のエントロピー S_e を定義できます。そして系と外界のエントロピーを足すと、系と外界を合わせた全系のエントロピー S になります。エントロピー増大則というのは、この全系のエントロピー S は時間とともに増大するか一定のままである（減少しない）という法則です。逆に言えば、このような法則が成り立つようなエントロピーという量がきちんと定義できるということでもあります。

その上で系の逆再生を考えてみましょう。ある平衡状態 A にあった系が外界とエネルギーなどをやりとりして、別の平衡状態 B に達したとします。このとき A 、 B のそれぞれにおける全系のエントロピー $S(A)$ 、 $S(B)$ を比べると、エントロピー増大則より

$$S(A) \leq S(B) \quad (1)$$

となります。ここでは等号が成り立たなかった場合、つまり

$$S(A) < S(B) \quad (2)$$

を考えます。この過程を逆再生すると、系は平衡状態 B から平衡状態 A に遷移することになります。このとき全系のエントロピーは $S(B)$ から $S(A)$ に減少します。これはエントロピー増大則に反しているのに、熱力学的にはありえない現象です。つまり熱力学的には、系の逆再生はエントロピーの減少を意味するのでどうしても違和感がある（時間反転対称性を持たない）ということです。

この「逆再生の違和感」の有無が、熱力学と力学を隔てる大きな壁となっています。なぜ個々の分子の運動を逆再生しても違和感がないのに、分子が集まった系を逆再生すると違和感が生まれるのでしょうか。

2.2 平衡状態に到達する場合

系が平衡状態に到達すると考えられる場合には、この逆再生の違和感がどこから生まれるのか説明することができます（文献 [1]）。まず等重率の原理と呼ばれる原理を仮定します。これは系に含まれるすべての分子の位置と速度が指定された状態（以下「ミクロな状態」と呼びます）がすべて同じ確率で実現するということです。ここで言うミクロな状態は、温度や圧力などが指定された「マクロな状態」とは異なるので注意が必要です。ミクロな状態としては違っていても、系が同じ温度、圧力、体積などを持っていれば、それはマクロな状態としては同じということになります。

^{*2} ここでは古典力学に話を限りますが、量子力学でも同様のことが言えます。

その上で、圧倒的に実現確率の高いマクロな状態が存在すると考えます。この「圧倒的に実現確率の高いマクロな状態」というのが平衡状態というわけです。要は、系を構成するミクロな状態がランダムに変わっていくとして、単純に圧倒的に実現しやすいこの平衡状態に到達すると考えているのです。このとき平衡状態以外の（実現確率の低い）状態に移る確率は極めて低いので、系が平衡状態に「落ち着く」という表現もできます。

2.3 平衡状態に到達するとは限らない場合

しかし系が平衡状態に到達するとは限らないときには、等重率の原理を使った説明が成り立ちません。それどころかエントロピー増大則に反するような現象が起こりえます。その現象を紹介する前の注意ですが、実は先ほどまで考えた平衡状態のエントロピーは、非平衡状態でも使えるように拡張ができます。ここからはその拡張版のエントロピー（統計力学的エントロピー）を考えます*³。もちろん平衡状態では、この統計力学的エントロピーは先ほどのエントロピー（こちらを熱力学的エントロピーと呼びます）と同じ意味だと思ってもらって構いません。

この統計力学的エントロピー*⁴（以下エントロピーと呼びます）が増大している系を考えます。ここである時刻にこの系のすべての分子の速度を逆向きにすることを考えます。ここで、力学では逆再生しても違和感がないことを思い出してください。つまり系は逆再生されて元に戻っていき、全体で見るとエントロピーが減少しているように見えます。これが 1876 年に発表されたロシュミットのパラドックスです。実際に計算機でシミュレーションしてみると、粒子数が 20000 個の場合にはエントロピーの減少は見られませんが、粒子数が 2500 個の場合には確かにエントロピーが減少していることが確認できます（文献 [2]）。これは明らかにエントロピー増大則に反した現象です。こういうことが起こりうるのに、どうして 20000 個のような十分粒子数が多い系ではエントロピーが増大するのでしょうか。

3 ゆらぎの定理

このパラドックスが提示されてから 100 年以上経った 1993 年に、シミュレーションによってある定理が発見されました。これは「ゆらぎの定理」と呼ばれ、ロシュミットのパラドックスに部分的な解決をもたらしました。ゆらぎの定理にはいくつかのバリエーションがあるのですが、ここではその一つである「クルックスのゆらぎの定理」を紹介したいと思います（文献 [3]）。

まず熱浴に接した系を考えます。系は熱浴とエネルギーをやりとりし、平衡状態では温度が熱浴と等しくなります。最初、系はこの平衡状態にあります。次に外部から系に仕事を加えて系を非平衡状態にします。驚くべきことに、ここで非平衡状態はどれだけ平衡状態から離れていても構いません。そして最終的に系を平衡状態に落ち着かせます。この間に全系（系と熱浴）のエントロピー*⁵が ω だけ増加する確率を $P_F(\omega)$ とおきます。またこれを踏まえて、最終的に落ち着いた平衡状態で系のすべての分子の速度を逆向きにします。そうするとロシュミットのパラドックスの言うとおり、系は逆再生されて最初の平衡状態に戻る可能性があります。この過程を辿って全系のエントロピーが ω だけ減少する確率を $P_R(-\omega)$ とおきます。この二つの確率

*³ 後述するギブスエントロピー、ボルツマンエントロピーなど多くのバリエーションがあります。

*⁴ ここではボルツマンの H 定理で議論されるエントロピーを考えています。

*⁵ これも統計力学的エントロピーの一つですが、定義の説明は省略します。

$P_F(\omega)$ 、 $P_R(-\omega)$ に対して次の関係式が成り立つ、というのがクルックスのゆらぎの定理の主張です*6。

$$\frac{P_F(-\omega)}{P_R(+\omega)} = e^{-\omega} \quad (3)$$

これを少し変形すると

$$P_R(-\omega) = e^{-\omega} P_F(\omega) \quad (4)$$

が得られます。エントロピーの増加量 ω が大きいとき $e^{-\omega}$ は非常に小さくなるので、この式は $P_R(-\omega)$ が $P_F(+\omega)$ と比べて非常に小さくなることを示唆しています。この ω は系の粒子数とともに大きくなるので、粒子数が大きいときエントロピーが減少する確率は小さくなります。つまり熱浴に接している十分粒子数の大きな系を考える場合、ロシュミットのパラドックスは滅多に起こらないのです。

しかしゆらぎの定理が成り立つには熱浴が必要です。そのため熱浴のない系についてロシュミットのパラドックスが起こりにくいということは示せていません。この意味で、ゆらぎの定理はあくまで部分的な解決に過ぎないのです。より一般的な系のエントロピー増大についてはまだ研究が続けられています。

4 不可逆性の起源

それでは熱浴があるとは限らない一般の古典的な系について、エントロピー増大則は説明できるのでしょうか。ロシュミットのパラドックスのことは一旦置いておいて、ここでは一般の系でなぜエントロピーが増大するのか、つまり熱力学の不可逆性の起源は何かということをござっくりとお話したいと思います（文献 [2]）。

系に含まれる粒子がすべて古典力学に従うものとします。古典力学的には、時刻 t における系の状態は系に含まれる各粒子の位置と運動量の組によって定まります。系に含まれる粒子の総数を N とすると、一個の粒子の位置は 3 個の変数 $\{q_{i,t}\}_{i=1,2,3}$ で指定できるので、全粒子の位置は $3N$ 個の変数 $\{q_{i,t}\}_{i=1,\dots,3N}$ で指定できます。同様に運動量も $3N$ 個の変数 $\{p_{i,t}\}_{i=1,\dots,3N}$ で指定でき、計 $6N$ 個の変数で系の状態を完全に指定できることになります。そこでこの $6N$ 個の変数を軸にとった空間（位相空間）を考えます。この位相空間上の点が系の状態と一対一対応するわけです*7。

しかし実際には系の状態を粒子一つ一つまで細かく指定することは不可能です。そこで位相空間上の各点 $(\{q_{i,t}\}, \{p_{i,t}\})$ *8 を始点とする $6N$ 本の微小なベクトル $\{(0, \dots, 0, dq_{i,t}, 0, \dots, 0)\}$ 、 $\{(0, \dots, 0, dp_{i,t}, 0, \dots, 0)\}$ が張る微小領域を考え、この領域内の状態の実現確率を

$$\prod_{i=1}^{3N} dq_{i,t} dp_{i,t} \rho(\{q_{i,t}\}, \{p_{i,t}\}, t) \quad (5)$$

と与えるような分布関数 $\rho(\{q_{i,t}\}, \{p_{i,t}\}, t)$ を定義します。この分布関数は系の状態を確率的に指定していることになります。ここでリュウビルの定理と呼ばれる重要な定理があります。これによれば、位相空間の微小

*6 クルックスのゆらぎの定理は「平衡状態→平衡状態」に限らず、たとえばピストンが単振動している状態で系が一定の割合で散逸を続けるような非平衡定常状態を考えて、「非平衡定常状態→非平衡定常状態」という過程を考えても成立します（文献 [3]）。またこの定理の成立にはいろいろと条件が必要のようですが、本題から逸れてしまう気がしたのであまり書きませんでした。定理の証明は文献 [3][4] にあります。

*7 位相空間についての分かりやすい解説は文献 [5] を参照してください。

*8 ここからは $\{q_{i,t}\}_{i=1,\dots,3N}$ 、 $\{p_{i,t}\}_{i=1,\dots,3N}$ をそれぞれ $\{q_{i,t}\}$ 、 $\{p_{i,t}\}$ と省略して書きます。また一般に括弧 $\{\}$ を、 $\{\}$ 内のものに対して $i = 1, \dots, 3N$ のそれぞれを代入した $3N$ 個のパラメータをすべて集めてまとめたものという意味で使います。

な体積要素（位相体積） $\prod_{i=1}^{3N} dq_{i,t} dp_{i,t}$ は時間変化しません。すなわち

$$\prod_{i=1}^{3N} dq_{i,0} dp_{i,0} = \prod_{i=1}^{3N} dq_{i,t} dp_{i,t} \quad (6)$$

が成り立ちます。ところで式 (5) で与えられる確率が時間変化しないということが次のようにして証明できます。もしこの確率が時間変化するなら、 $6N$ 本のベクトルが張る微小領域を出入りする粒子 P が存在することになります。このとき粒子 P は微小領域の境界上のある点 Q を横切ることになりますが、横切る瞬間では点 Q に対して相対速度を持たなくてはなりません。ここで粒子は位相空間のどこにあってもいいので、点 Q に新しく粒子 Q を置くことができます。この場合、横切りの瞬間において、二つの粒子 P、Q は位相空間上の同じ点にあるのに異なる時間変化をすることになります。しかしどちらの粒子も同じ運動方程式に従う以上、時間変化は一意的に決まるはずですが、したがってこのような横切りはあり得ません。以上より、式 (5) が時間変化しないことが分かります。そしてこの事実と式 (6) から

$$\rho(\{q_{i,0}\}, \{p_{i,0}\}, 0) = \rho(\{q_{i,t}\}, \{p_{i,t}\}, t) \quad (7)$$

が導かれます。つまり位相空間上のどの点でも分布関数は時間変化しないということになります。一方で分布関数を用いてエントロピー（ギブスエントロピー）を表すと、

$$S_{Gibbs}(t) = -k \int \prod_{i=1}^{3N} dq_{i,t} dp_{i,t} \rho(\{q_{i,t}\}, \{p_{i,t}\}, t) \ln \rho(\{q_{i,t}\}, \{p_{i,t}\}, t) \quad (8)$$

となることが知られています。ここで k はボルツマン定数です。しかし分布関数も位相体積も一定なので、このままではエントロピーは時間変化しないということになってしまいます。この事情は量子力学を用いた計算でも同じです。

そこでエントロピーの増大を説明するには、リュウビルの定理を破って位相体積を変化させる必要があります。ここからは簡単のため、位相空間上の限られた領域 Ω_0 内の点と同じ確率で実現する場合^{*9}を考えます。ここで領域 Ω_0 全体の位相体積を

$$\Delta\Gamma_t = \int_{\Omega_0} \prod_{i=1}^{3N} dq_{i,t} dp_{i,t} \quad (9)$$

と書きます。この領域についてギブスエントロピーを計算し、さらに量子論的な補正を加えると、プランク定数 h を用いてエントロピーは次のようになります。

$$S(t) = k \ln \frac{\Delta\Gamma_t}{h^{3N}} \quad (10)$$

これはボルツマンエントロピーと呼ばれます。つまり位相体積 $\Delta\Gamma_t$ が時間とともに増大すればエントロピーも増大します。それではなぜ位相体積は増大するのでしょうか。その鍵となる考え方が「情報の粗視化」です。これまでの議論により、粒子一個一個を特定できる目で見れば位相体積は一定となりエントロピーは増大しません。しかし実際に系を観測する際はそこまで精度良くいきません。この「実際の観測における分解能の限界」がエントロピーの増大を引き起こす、という考え方があるのです。最後にこれを解説します。

まず時刻 0 で限られた領域内の点すべて同じ確率で実現すると考えます。この領域の位相体積は $\Delta\Gamma_0$ です。ここから時間が経過しても位相体積は変わりませんが、領域は変形を受けます。とくに系が不安定な場

^{*9} これは古典的な等重率の原理に対応します。

合、つまり初期条件の異なる近接した軌道の差異が時間とともに指数関数的に増大するという場合、この領域の形状は時間とともに複雑になっていきます。このような系は「軌道不安定性」を持つと言います。一方で先述した「分解能の限界」により、位相空間上の点はある範囲で同一視されます。これは不確定性原理よりも大きなスケールでの粗視化となります。これに伴い、位相空間をデジタル的に格子で区切り、領域が侵入した格子の体積を足し上げたものを「粗視的な位相体積」と考えることにします。その場合、ある格子に少しでも領域が侵入すればその格子全体の体積が和に加わるので、粗視的な位相体積は単調増加します。そしてこの粗視的な位相体積を用いてエントロピーを計算すれば、エントロピーの増大則が導かれるのです。

このように、「軌道不安定性」と「分解能の限界」によってエントロピーが増大するという見方ができます。これは非常に仮定が少ないので、様々な系に対してこの説明が適用できます。ただしロシュミットのパラドックスを避けるには、初期条件をうまく選んで系を外的に操作する必要があります。そのためエントロピー増大則の起源はまだ完全には理解されていないのです。

参考文献

- [1] 田崎晴明 (2008) 『統計力学 I』 培風館
- [2] 早川尚男 (2007) 『非平衡統計力学』 サイエンス社
- [3] Crooks, Gavin E. (1999). “Entropy production fluctuation theorem and the nonequilibrium work relation for free energy differences”. *Phys. Rev. E* 60 (3): 2721–2726. doi:10.1103/PhysRevE.60.2721.
- [4] Crooks, Gavin E. (1998). “Nonequilibrium Measurements of Free Energy Differences for Microscopically Reversible Markovian Systems”. *Journal of Statistical Physics* 90 (5/6): 1481–1487. doi:10.1023/A:1023208217925.
- [5] 東京図書「よくわかる解析力学」サポートページ
<http://irobutsu.a.la9.jp/mybook/ykwkrAM/sim/phasespace.html>