

ゆらぐ系の熱力学から熱機関の法則へ： パワーと効率の普遍的関係

白石直人*

1 イントロダクション

1.1 考えたい問題：熱機関のパワーと効率

「熱機関の効率の上限はどれだけか」というのは、熱力学の教科書でもお馴染みの問題である。温度 T_H 、 T_L ($T_H > T_L$) の二熱浴に駆動されるサイクルの熱機関の効率 $\eta := W/Q_H$ (W ：外部にした仕事、 Q_H ：高温熱源から吸収した熱) の上限は、Carnot 効率

$$\eta_C := 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad (1)$$

で与えられる。この結果は、学部で習う熱力学の講義のハイライトの一つでもある。

さて、熱機関を特徴づける量として、もう一つ「パワー」ないし「仕事率」と呼ばれる量がある。これは「単位時間あたりに取り出した仕事の大きさ」であり、一サイクルの時間の長さ τ を用いて W/τ で与えられる。効率は高ければ高いほど、パワーは大きければ大きいほど、性能のいい熱機関だといえる。そうすると、

熱機関の効率とパワーはどのような関係にあるのか

というのは、非常に自然に浮かんでくる疑問である。ところが驚くべきことに、熱機関の効率とパワーの間にはどのような一般的な関係があるのか、という問題は、未だほとんど手つかずの問題として残されていた*1。それどころか、これよりもはるかに簡単そうな問題である

有限のパワーの熱機関は Carnot 効率に達成できるか

という問題でさえ、実は未解決問題として残されていた。

この問題はなぜ難しいのだろうか。まず、既存のマクロ系の枠組では、この問題を解くことが出来ないということを確認しておこう。熱力学は非常に確立された現象論的枠組だが、熱力学の法則には「スピード」の概念は含まれていない。Carnot は「準静的過程（パワーゼロ）であれば Carnot 効率になる」ことは示したが、その逆、「Carnot 効率になるのは準静的過程だけなのか」については特に論じていない。熱力学第二法則は、遷移が「可能か不可能か」に答えるだけで、遷移にどのくらいの時間がかかるのかは一切教えてくれない。そのため、問題そのものは熱力学で完全に記述可能であるにもかかわらず、「有限パワーかつ Carnot 効率」という熱機関が存在しうるか否かについて、熱力学は何も教えてくれないのである。

では、線形非平衡熱力学ではどうだろうか。線形非平衡熱力学は、線形領域にある非平衡定常状態の系を扱う。効率とパワーの問題を論じる際には、例えば熱電気輸送などの交差輸送を対象とし、化学ポテンシャル勾配に逆らって流れた電流を仕事とみなす。この場合にも効率やパワーを定義することができ、上限は正しく Carnot 効率で与えられる。線形領域というかなり特殊な、しかも取り扱いやすい設定に限定されたのだから、この設定の下でならパワーと効率の問題は解けるだろうと思うかもしれないが、話はそう簡単ではない。系が

* 慶應義塾大学理工学部物理学科 理論研究室齊藤グループ (日本学術振興会特別研究員 PD)

*1 もちろんモデルや設定を限定した場合には、いろいろな先行研究がある。例えば、線形領域の熱機関に対する現象論的な考察は、「endoreversible thermodynamics」の枠組として 7-80 年代に議論されていた [1, 2]。また、やや文脈は違うが、overdamped Langevin 系で分布を変化させる際の、スピードとエントロピー生成の関係も過去に議論がある [3, 4]。

時間反転対称性を満たす場合には、確かに「有限パワーかつ Carnot 効率」は不可能だと示せるが、磁場などによって時間反転対称性が破れている場合には、「有限パワーかつ Carnot 効率」が実現したとしても、線形非平衡熱力学とは特に矛盾をきたさない、という結果が得られている [5] (詳細は 2 章で議論する)。

このように、既存の確立した枠組では、「有限パワーかつ Carnot 効率は可能か」というような、ほとんど明らかと思えるような問題さえ解くことが出来ないのである。その一方、論文 [5] 以降、時間反転対称性の破れた具体的なモデルを線形領域で解析し、パワーと効率の関係を議論する論文が多数現れたが、具体的なモデルの主に線形領域の解析の範囲内では、有限パワーと Carnot 効率の共存は不可能だという結果が得られている [6–16]。つまり、これまでの研究では

- 一般的な枠組の解析では、「有限パワーと Carnot 効率の共存」は否定されていない。
- 具体的なモデルの線形領域の解析では、すべて「有限パワーと Carnot 効率の共存」は出来ないという結果が得られている。

という、極めて宙ぶらりんな状況であった。「有限パワーと Carnot 効率の共存は可能か」という非常に簡単そうな問題でさえこの状況なのであり、まして一般的なパワーと効率の関係はほとんどアプローチできていなかった。

これに対し本講義録では、「ゆらぐ系の熱力学」という、非平衡統計力学においてここ 20 年ほど非常に活発に研究されている分野の知見を活用することで、パワーと効率の一般的な関係を明らかにする。ゆらぐ系の熱力学というのは、レーザーピンセットにトラップされた Brown 粒子や分子モーターのような、熱ゆらぎの無視できないような小さな系に対して、熱力学の枠組を拡張したものである。通常の熱力学は熱ゆらぎのないマクロな系に対する枠組だが、適切に熱やエントロピーを定義すれば、ゆらぐ小さな系においても熱力学第二法則や揺動散逸定理などの関係式が成り立つ。そのみならず、ゆらぎの定理や Jarzynski 等式など、高次のゆらぎに対する関係式も次々と発見され、活発に研究がなされている。

これまでのゆらぐ系の熱力学の研究においては、激しくゆらいでいる系を対象とし、高次ゆらぎに関する関係式を議論することが多かった。これに対し今回は、「マクロな熱機関をミクロな要素に分割した場合、個々の要素がゆらぐ系の熱力学を満たす」という事実に着目する。通常の熱力学は系全体に対して一つの情報しか得られないのに対し、ゆらぐ系の熱力学の手法を用いれば分割した個々の要素についての情報が得られるので、より強い制限を与えることが出来る。これを利用して、マクロな系においても非自明な予言を与える一般的関係式である、パワーと効率の間のトレードオフ関係式を導く。特にそのコローラリーとして「有限パワーと Carnot 効率は共存できない」という禁止定理が得られる。

1.2 講義録の流れ

本講義録では、「ゆらぐ系の熱力学」の手法と結果を概観しつつ、パワーと効率のトレードオフ関係式を導くのを目標とする。具体的には、「ゆらぐ系の熱力学」の結果として

- 高次ゆらぎに対するきれいな関係式である「ゆらぎの定理」
- マクロな系に対する結果である「効率とパワーのトレードオフ関係式」

の二つを議論したい。前者の導出は、分かってしまえば非常に簡単なので、ポイントをきちんと押さえられるように議論したい。また、ゆらぎの定理からの既存の関係式の導出や、定常流がある系に対するゆらぎの定理の拡張である Hatano-Sasa 関係式についても論じる。後者については、理論面でもっとも重要な結果である「エントロピー生成と熱流の間の不等式」を軸に議論を進める。最近の関連する結果なども最後に紹介したい。

1.3 記法と定義のまとめ

- 下付き添え字で状態をラベルする。
- 確率変数については、ハット付き「 \hat{A} 」は確率的にゆらぐ確率変数、ハットなし「 A 」はその平均値を

表す。

- 物理量にバーを受けた \bar{A} は、時間平均 $\frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt A(t)$ を表す。
- 確率的時間発展の（確率的）軌道は Γ と書く。特に注記がない限り、時間幅は $t = 0$ から $t = \tau$ までとする。ジャンプの回数は N 回、初期状態は w_{n_0} 、時刻 t_k における k 回目の遷移は $w_{n_{k-1}} \rightarrow w_{n_k}$ という風に表す。
- $\{w_i\}$: とりうる状態。
- R_{ij} : 遷移行列。状態 w_j から状態 w_i への遷移確率を表す。
- R_{ij}^\dagger : 遷移行列 R に対する反転遷移行列。
- \tilde{R} : 遷移行列 R に対する双対行列。
- p_i : 状態 w_i の確率分布。 \mathbf{p} で全体の確率分布を指す。
- E_i : 状態 w_i のエネルギー。
- s_i : 確率的エントロピー。 $s_i := -\ln p_i$
- $S(\mathbf{p})$: Shannon エントロピー。 $S(\mathbf{p}) := -\sum_i p_i \ln p_i$
- $\hat{\sigma}$: エントロピー生成。
- σ : 平均のエントロピー生成率（単位時間当たりのエントロピー生成）。
- σ^{ex} : 過剰エントロピー生成。
- $\hat{\sigma}^{\text{HS}}$: Hatano-Sasa エントロピー生成。
- J^{q} : 熱浴と系との間の熱流。
- η : 熱機関の効率。
- η_{C} : Carnot 効率。
- W : 系が外部にした仕事。
- Q_{H} : 系が高温熱浴から吸収した熱。
- Q_{L} : 系が低温熱浴に放出した熱。
- A : アクティビティ。
- $L(p, p')$: 分布 p と p' の間のトレースノルム。

2 背景：線形非平衡熱力学で何がいえるか

ではまず、線形非平衡熱力学の枠組で非平衡定常状態の系について何がいえるか考えてみよう。なお、この章の内容は本予稿の他の内容から完全に独立しており、この章を読んでいなくても本講義録を読むうえでは一切差支えない。

定常状態における 2 種類のカレントを J_1, J_2 、それに共役な熱力学力^{*2}を X_1, X_2 と書く。特に J_2 を熱流、 $X_2 := 1/T_L - 1/T_H$ を逆温度の差とし、 J_1 は X_1 に逆らって流れているものとしよう ($X_1 J_1 \leq 0$ かつ $X_2 J_2 \geq 0$)。パワーと効率はそれぞれ $\dot{W} := -X_1 J_1 T$ と $\eta := -X_1 J_1 T / J_2$ で与えられる。

系に磁場 B がかかっている状況を考えると、系は線形領域にあるので、各カレントは Onsager 行列 L を用いて

$$J_1 = L_{11}(B)X_1 + L_{12}(B)X_2, \quad (2)$$

$$J_2 = L_{21}(B)X_1 + L_{22}(B)X_2, \quad (3)$$

と線形展開できる。ここで、Onsager の相反定理^{*3}は $L_{12}(B) = L_{21}(-B)$ の関係しか与えず、 $B \neq 0$ であれば一般に $L_{12}(B) \neq L_{21}(B)$ である点に注意しておく。以下では磁場 B がある状況のみ議論するので、変数 B は以降省略する。

^{*2} 本予稿において、「共役」は、エントロピーの意味での共役を指すものとする。

^{*3} 磁場がない場合には、「Onsager 行列の二つの非対角項は等しい」というのが Onsager の相反定理である。

エントロピー生成率は $\dot{S} := J_1 X_1 + J_2 X_2$ で与えられる。これは

$$\begin{aligned}\dot{S} &= L_{11} X_1^2 + (L_{12} + L_{21}) X_1 X_2 + L_{22} X_2^2 \\ &= L_{11} \left(X_1 + \frac{L_{12} + L_{21}}{2L_{11}} X_2 \right)^2 + \left(L_{22} - \frac{(L_{12} + L_{21})^2}{4L_{11}} \right) X_2^2\end{aligned}\quad (4)$$

と変形出来る。さて、熱力学第二法則は、エントロピー生成率が任意の X_1 、 X_2 に対して非負であることを要請するので、これによって Onsager 行列に対する制限を得ることが出来る。 $X_1 = 0$ および $X_2 = 0$ と置くことで得られる明らかな関係式 $L_{11} \geq 0$ 、 $L_{22} \geq 0$ 以外に、式 (4) で $X_1 = -(L_{12} + L_{21})X_2/2L_{11}$ と置くことで、以下の関係式

$$L_{22} - \frac{(L_{12} + L_{21})^2}{4L_{11}} \geq 0 \quad (5)$$

も得られる。第二法則から得られる制限はこれですべてである。特に三つ目の制限により、エントロピー生成率は以下のように二次の量でバウンドされる。

$$\dot{S} \geq L_{11} \left(X_1 + \frac{L_{12} + L_{21}}{2L_{11}} X_2 \right)^2 = \frac{1}{L_{11}} \left(J_1 + \frac{L_{21} - L_{12}}{2} X_2 \right)^2. \quad (6)$$

では Carnot 効率 $\dot{S} = 0$ から何がいえるか考えよう。まず時間反転対称性がある場合、すなわち $L_{12} = L_{21}$ の場合を考えよう。この場合、式 (6) は

$$|J_1| \leq \sqrt{\dot{S} L_{11}}, \quad (7)$$

となり、Carnot 効率 $\dot{S} = 0$ のときには $|J_1| = 0$ 、すなわちパワーはゼロという結果が得られる。

では次に時間反転対称性が破れている場合を考えよう。この場合は式 (4) より、Carnot 効率 $\dot{S} = 0$ が満たされるのは

$$L_{22} - \frac{(L_{12} + L_{21})^2}{4L_{11}} = 0 \quad (8)$$

$$J_1 + \frac{L_{21} - L_{12}}{2} X_2 = L_{11} X_1 + \frac{L_{21} + L_{12}}{2} X_2 = 0 \quad (9)$$

が満たされる場合、その場合に限られる。もし $L_{12} \neq L_{21}$ であれば、 X_2 と X_1 の関係を $X_1 = -(L_{21} + L_{12})X_2/2L_{11} \neq 0$ と選ぶことができ、このとき Onsager 行列 L が $L_{22} - (L_{12} + L_{21})^2/4L_{11} = 0$ を満たしているならば、これは式 (9) を満たす。そして $X_2 \neq 0$ は有限パワー ($J_1 \neq 0$) を意味している。

3 道具：ゆらぐ系の熱力学

3.1 確率過程の導入

ではいよいよ、ゆらぐ系の熱力学を見ていこう。扱う対象としては、有限個の安定な状態を取る生体内のタンパク質や、古典領域の量子ドットなどを思い浮かべてほしい^{*4}。これらの系は、平衡状態の熱浴、あるいは粒子浴に接しており、そこからの熱ゆらぎを受けて確率的に時間発展する。ゆらぐ系の熱力学は、このような「ゆらぎながら時間発展する系」が満たすべき関係式を与えてくれる。

特に、系のダイナミクスが Markov 的、すなわち次の瞬間にとる状態の確率分布は現在の状態のみで決まるとしよう。この仮定は物理的には、熱浴は常に平衡状態にあるとみなしていることと等価である^{*5}。この条件の下では、系のダイナミクスは Markov 過程という確率過程の枠組で記述することが出来る。

^{*4} ここで、とりうる状態が離散的な場合に限定されている点が気になる人がいるかもしれない。実際、コロイド粒子のように、連続空間中で確率的に時間発展する系も多数存在する。そのような系を扱う場合には、一旦位置空間及び運動量空間に適切な離散化を施し、その後連続極限をとる事で適切に取り扱うことが出来る。そのため、離散的な状態のみを取り扱うことにしても一般性は失っていない。なお、離散化と連続極限の手続きを知りたい人は、[17] の Supplemental Material の C、D を見ていただきたい。

^{*5} 現在の系と熱浴の状態が定まれば、次の瞬間の系の状態は定まるが、熱浴の状態が常に平衡状態にあるとみなしてよいならば、熱浴の状態は定まってしまうので、現在の系の状態だけで、次の瞬間の状態が定まると解釈できる。あるいは、瞬時に熱浴は緩和するので、非マルコフ性を担うメモリー効果が熱浴に存在しないと理解してもよい。

系がとりうる状態が w_1, w_2, \dots, w_N の N 通りあるとし、時刻 t で状態 w_i を取る確率を $p_i(t)$ と書くことにする。このとき、確率 $p_i(t)$ の時間発展は、以下のマスター方程式

$$\frac{d}{dt} p_i(t) = \sum_j R_{ij}(t) p_j(t) \quad (10)$$

で与えられる。ここで R は遷移行列である。この意味を少し見ておこう。まず、遷移行列の非対角項 R_{ij} ($i \neq j$) は「今の状態が w_j であるという条件の下で、単位時間後の状態が w_i である確率」を表している。要するに、今の状態が確率 1 で w_j ならば、微小時間 Δt 後に状態が w_i に遷移する確率は $R_{ij} \Delta t$ で与えられるということである。一方、遷移行列の対角項 R_{jj} ($i = j$) は「今の状態が w_j であるという条件の下で、単位時間後の状態が w_j 以外の状態である確率」に -1 を掛けたものである。遷移行列の対角項が上記の性質を満たすため、規格化条件

$$\sum_i R_{ij} = 0 \quad (11)$$

が成り立つ。以上の意味づけを見れば、 $\sum_{j(\neq i)} R_{ij}(t) p_j(t)$ が「単位時間中に w_i 以外の状態から w_i に状態が変化する確率」、 $R_{ii}(t) p_i(t)$ が「単位時間中に w_i の状態から w_i 以外の状態に変化する確率（を引いたもの）」であり、式 (10) が確かに確率の時間微分を与えていることが分かる。 R_{ii} は状態 w_i のエスケープレートとも呼ばれる。

熱浴に接する系のダイナミクスを確率過程で記述する場合には、遷移行列は熱浴の寄与を反映したものになる。なお、系が複数の熱浴に接している場合には、系全体の遷移行列 R は、各熱浴 ν に対する遷移行列 R^ν の和に分解される。

$$R_{ij} = \sum_\nu R_{ij}^\nu \quad (12)$$

各遷移行列 R^ν は、規格化条件 (11) を満たす。

3.2 ゆらぐ系の熱力学の記述

こうした確率過程の量を用いて、熱力学の諸量を書き下すことが出来る。なお、以下の説明では記法を簡単にするために、ある遷移 $w_i \rightarrow w_j$ を駆動する熱浴はただ一つであり、複数の熱浴が同時に同じ遷移を駆動することはないものと仮定する。この仮定は単に記法を簡便にするためだけのもので、この仮定を外しても議論は同様に成り立つ。

まず熱を書き表そう。時刻 t において遷移 $w_i \rightarrow w_j$ が生じた際の、系からその遷移を駆動する熱浴への発熱 $Q_{i \rightarrow j}(t)$ は、エネルギー保存則より $Q_{i \rightarrow j}(t) = E_j(t) - E_i(t)$ で与えられる。ただし $E_i(t)$ は、時刻 t における状態 w_i のエネルギーである。「系から熱浴 ν に流れた熱流の期待値 J_ν^q 」はこの期待値と同じものであり、以下のように書くことが出来る。

$$J_\nu^q(t) = - \sum_{i,j} (E_i(t) - E_j(t)) R_{ij}^\nu(t) p_j(t) = - \sum_{i,j} E_i(t) R_{ij}^\nu(t) p_j(t). \quad (13)$$

特に熱流をすべて足し合わせれば、系から熱浴に流れたエネルギーの総量になるため、瞬間の仕事率を

$$\dot{W} := \sum_i p_i(t) \frac{d}{dt} E_i(t) \quad (14)$$

で定義する*6 と、熱力学第一法則

$$\sum_\nu J_\nu^q(t) - \dot{W} = - \sum_{i,j} E_i(t) R_{ij}(t) p_j(t) - \sum_i p_i(t) \frac{d}{dt} E_i(t) = - \frac{d}{dt} \left(\sum_i E_i(t) p_i(t) \right) \quad (15)$$

が成り立つ。

*6 これが「使えるエネルギー」という意味での仕事なのかについては議論もありうるが、ひとまずここでは「コントロールパラメータの操作を経由してやり取りされたエネルギー」を「仕事」と呼ぶ立場をとる。

次に系のエントロピーを定義しよう。平衡統計力学においては、エネルギーシェル内のとりうる状態の総数を用いて Boltzmann エントロピーが定義され、これが操作的に定義された熱力学エントロピーと一致した。しかし今は系はゆらいでいるので、エントロピーもまた確率的な量として定義したい。「時刻 t で状態 w_i をとっているときのエントロピー」の定義の仕方として、ここでは情報理論的なアプローチをとることとする*7。エントロピーは「その事象が実現した場合の驚きの度合い（状態が一つに定まることで、どのくらい不確定さの度合いが下がったか）」の指標と見ることが出来る*8ので、定義として以下の確率的エントロピー

$$s_i := -\ln p_i \quad (16)$$

を用いることにする。確率的エントロピーは、(A) 発生確率が低い事象ほど「驚きの度合い」は大きくなる、(B) 独立な事象 X, Y について、「 X かつ Y 」という事象の「驚きの度合い」は、各 X, Y の「驚きの度合い」の和になる、という二つの条件を満たす連続関数として、定数倍を除いて式 (16) に一意に定まる。確率的エントロピーの平均値をとると、確率分布 \mathbf{p} のエントロピーとして、よく知られた Shannon エントロピー

$$S(\mathbf{p}) := \sum_i p_i s_i = -\sum_i p_i \ln p_i \quad (17)$$

が得られる*9。

これらを用いると、時刻 0 から τ まで時間発展したゆらぐ系のエントロピー生成を定義出来る。「エントロピー生成」とは、系と熱浴のエントロピー増加量の和のことである。系のエントロピーとしては確率的エントロピー、熱浴のエントロピーとしては熱力学エントロピーを用いて定義しよう。今、時刻 0 から τ までの観察を行った結果、状態変化の軌道 Γ として、「初期状態は w_{n_0} 、遷移は全部で N 回生じ、時刻 t_k で k 回目の遷移 $w_{n_{k-1}} \rightarrow w_{n_k}$ が発生した」というものが得られたとしよう。このとき、この軌道 Γ におけるエントロピー生成は

$$\hat{\sigma} = \sum_{k=1}^N \beta^\nu Q_{n_{k-1} \rightarrow n_k}(t_k) + s_{n_N}(\tau) - s_{n_0}(0) \quad (18)$$

で与えられる。ただし β は接触する熱浴の温度と Boltzmann 定数の積の逆数であり、 ν はその遷移を駆動する熱浴のものをとるとする。この期待値を $\sigma := \langle \hat{\sigma} \rangle$ と書く。ただし、各軌道に対して定義される量についてのブラケット $\langle A(\Gamma) \rangle$ は、各軌道の出現確率密度 $P(\Gamma)$ に対する平均 $\int d\Gamma A(\Gamma) P(\Gamma)$ として定義する*10。軌道の出現確率 $P(\Gamma)$ は、具体的に書き下すと

$$P(\Gamma) = p_{n_0}(0) \prod_{k=1}^N R_{n_k, n_{k-1}}(t_k) \prod_{k=0}^N \exp \left[\int_{t_k}^{t_{k+1}} dt R_{n_k, n_k}(t) \right] \quad (19)$$

となる。右辺に現れた指数の肩 $\int_{t_k}^{t_{k+1}} dt R_{n_k, n_k}(t)$ は、「時刻 t_k から t_{k+1} までの間、遷移せずに状態 w_{n_k} に留まり続けている確率」を表している*11。

さらに、時刻 t における瞬間のエントロピー生成率を

$$\dot{\sigma}(t) = \sum_{\nu} \sum_{i,j} R'_{ji}(t) p_i(t) [\beta Q_{i \rightarrow j}(t) + s_j(t) - s_i(t)] \quad (20)$$

と書く*12。この時間積分がエントロピー生成に一致すること ($\int dt \dot{\sigma}(t) = \sigma$) は直ちに確認できる。

*7 情報理論の定評ある教科書としては、Cover-Thomas [18] がある。

*8 エントロピーは「可能な状態の広さ」と特徴付けられることもあるが、可能な状態が多ければ多いほど、その中からある一つの状態に定まることによって不確定さは減るので、この見方と整合的である。「情報」としてのエントロピーも、似たような発想に基づいている。

*9 カノニカル分布やマイクロカノニカル分布に対する Shannon エントロピーは、その平衡状態の熱力学エントロピーと一致する。これも Shannon エントロピーの定義の妥当性を示す一つの証拠である。

*10 「連続時間に対する全軌道の確率密度積分」というのは、直観的には理解可能だと思うが、数学的定式化としてはかなり曖昧な定義である。数学的に厳密に定義する場合には、一度時間を離散化し、とりうる軌道の総数を有限にして定義した後に、連続極限をとったと考える。

*11 時刻 t で状態 i にいるという条件の下で「時刻 $t + \Delta t$ までその状態にとどまり続けている確率」は $1 + R_{ii}(t)\Delta t = e^{R_{ii}(t)\Delta t} + O(\Delta t^2)$ と書ける (R_{ii} が負である点に注意) ので、あとはこれの積をとることで求めたい表式を得る。

*12 $\sum_i p_i(t) \frac{d}{dt} \ln p_i(t) = 0$ なので、確率的エントロピーの時間変化の寄与は無視できる点を注意しておく。

3.3 遷移行列に対する物理的制限

ここまでの議論では、与えられた確率過程に対する制限は一切課されていなかった。実際には、与えられる確率過程は熱浴によって駆動されているものなので、この物理的事実を反映して遷移行列には一定の制限がかかる。どのような制限がかかるのかについて考えることにしよう。

逆温度 β の熱浴に接している系のダイナミクスを、確率過程で記述する状況を考えよう。すると、熱力学第ゼロ法則より「もし系が逆温度 β の平衡状態にあるならば、系の状態は一切変化しない」ということが期待される。これを「遷移行列に対する物理的制限」として採用しよう。つまり、マスター方程式を思い出すと、逆温度 β の熱浴に接している系のダイナミクスを記述する遷移行列は

$$\sum_j R_{ij} e^{-\beta E_j} = 0 \quad (21)$$

が任意の i で成り立たなければならない。

上の性質はすべての物理系で成り立つべき性質だが、対象となる物理系を制限して、その代わりにもう少し強い要請を遷移行列に対して課すこともある。平衡状態には「時間の流れがない」、すなわち「平衡状態をビデオに撮ったものと、それをビデオ逆回しにしたものとは、区別することが出来ない」という性質がある。そのため、系が「時間反転によって符号を変える量（運動量、磁場など）」を一切持たないのであれば、「系が平衡状態であれば、ミクロレベルでも一切の確率流が存在しない」ことになる。これを式で書くと

$$R_{ij} e^{-\beta E_j} = R_{ji} e^{-\beta E_i} \quad (22)$$

となる。これは「局所詳細釣り合い条件 (LDB)」と呼ばれている。なお、局所詳細釣り合い条件は遷移行列 R に対する条件であり、確率分布 p に関する条件ではないことに注意しておく。

なお系が複数の熱浴に接している場合には、式 (21) は熱浴ごとの遷移行列 R^{ν} に対して要請される。局所詳細釣り合い条件 (22) も、各熱浴ごとの遷移レートに対して要請される。

4 結果 1 : ゆらぎの定理

4.1 ゆらぎの定理

以上の枠組みの下で、エントロピー生成の高次ゆらぎに関する以下の関係式を導ける。

ゆらぎの定理*¹³

軌道ごとのエントロピー生成は、以下の関係式を満たす。これは積分型ゆらぎ定理と呼ばれている。

$$\langle e^{-\hat{\sigma}} \rangle = 1 \quad (23)$$

この式は、エントロピー生成の激しいゆらぎを拾うことで初めて成り立つ式である。実際、 $e^{-\hat{\sigma}}$ はエントロピー生成 $\hat{\sigma}$ が正である限り 1 より小さい値しかとらないので、ゆらぎの定理が成り立つためには、エントロピーが減るという「普通には起こらないような稀な出来事」が非常に低い確率で発生し、それが大きな重みを持つことで、エントロピーが増える「ありふれた出来事」とバランスする必要がある。このように、ゆらぎの定理は「エントロピーが減るような稀な出来事」まで考慮して初めて成り立つ関係式なので、ゆらぎの定理そのものは任意の系で成り立つが、実際にこれが有意味となる状況設定は、数個の分子の入ったシリンダーのピストンを素早く引く、レーザートラップされたコロイド粒子に対しトラップを素早く変化させる、などである。

*¹³ ゆらぎの定理は、最初 Evans, Cohen, Morriss らの数値実験によって発見された [19]。ただしこの時点では、数値実験で用いられた熱浴がきわめて特殊だったため、その一般性は明らかでなかった。この結果を踏まえ、数理物理の研究者らによって、いくつかの仮定の下で定常状態のエントロピー生成の性質として議論が行われたが [20]、議論は難解で見通しはあまりよくなかった。一方、この流れとは独立に、Jarzynski によってゆらぎの定理と本質的に同じ関係式 (Jarzynski 等式) が発見された [21]。Jarzynski 等式の一般性は非常に明確だったため、すぐにゆらぎの定理についてもその一般性に対する理解は進んだ [22-24]。

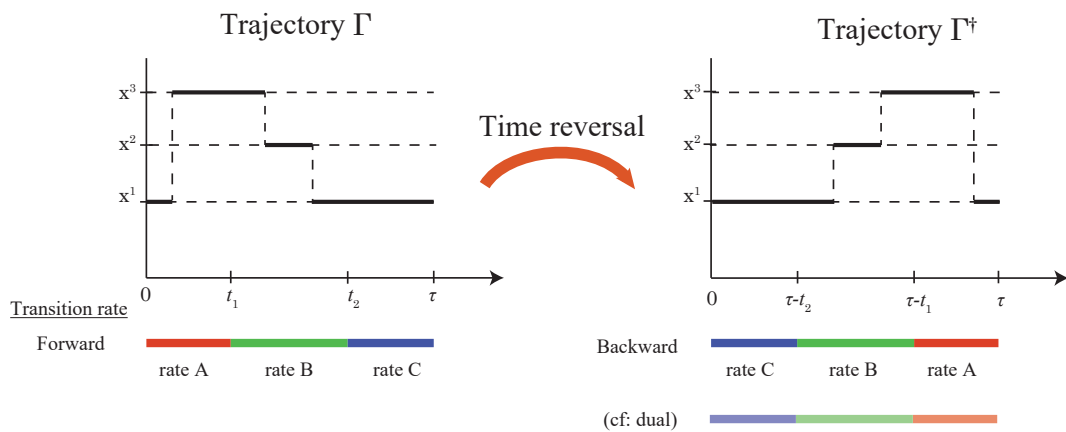


図1 遷移行列 R の下で実現した軌道 Γ に対する、反転遷移行列 R^\dagger と時間反転軌道 Γ^\dagger の例。反転遷移行列の代わりに別の遷移行列を取れば、別のゆらぎの定理タイプの等式を得ることが出来る。

ゆらぎの定理からは、上述の熱力学第二法則 (28) や揺動散逸定理など、既知の熱力学・非平衡統計力学の関係式を導くことが出来る。そのため、ゆらぎの定理は線形応答を非線形領域へと拡張させたものだ、という風に言及されることもある。

証明. 与えられた各熱浴の遷移行列 $R_{ij}^\nu(t)$ に対し、反転遷移行列 $R^{\nu\dagger}$ を以下のように定義する。

$$R_{ij}^{\nu\dagger}(\tau - t) := R_{ji}^\nu(t) e^{-\beta^\nu(E_i(t) - E_j(t))} \quad (24)$$

この行列が遷移行列であること、すなわち規格化条件 (11) を満たすことは、カノニカル分布が不変であるという物理的要請 (21) から確認できる。定義より明らかなように、対角項 (エスケープレート) は元の遷移行列と反転遷移行列とで等しい、すなわち $R_{ii}^{\nu\dagger} = R_{ii}^\nu$ である。また、局所詳細釣り合い条件を満たしている場合には、対角項に限らず任意の項で元の遷移行列と反転遷移行列は等しくなる ($R_{ij}^{\nu\dagger} = R_{ij}^\nu$)。

この遷移行列 R^\dagger を用いると、

$$\begin{aligned} & P(\Gamma) e^{-\hat{\sigma}(\Gamma)} \\ &= \left(p_{n_0}(0) \prod_{k=1}^N R_{n_k, n_{k-1}}^\nu(t_k) \prod_{k=0}^N \exp \left[\int_{t_k}^{t_{k+1}} dt R_{n_k, n_k}(t) \right] \right) \cdot \left(\frac{p_{n_N}(\tau)}{p_{n_0}(0)} \prod_{k=1}^N \frac{R_{n_{k-1}, n_k}^{\nu\dagger}(\tau - t_k)}{R_{n_k, n_{k-1}}^\nu(t_k)} \right) \\ &= p_{n_N}(\tau) \prod_{k=1}^N R_{n_{k-1}, n_k}^{\nu\dagger}(\tau - t_k) \prod_{k=0}^N \exp \left[\int_{\tau - t_k}^{\tau - t_{k+1}} dt R_{n_k, n_k}^\dagger(\tau - t) \right] \\ &= P^\dagger(\Gamma^\dagger) \end{aligned} \quad (25)$$

を得る。ただし P^\dagger は遷移行列 R^\dagger の下での軌道の出現確率を表し、時間反転軌道 Γ^\dagger は軌道 Γ を時間反転したもので「初期状態が w_{n_N} 、遷移は全部で N 回生じ、時刻 $\tau - t_k$ で $N - k + 1$ 回目の遷移 $w_{n_k} \rightarrow w_{n_{k-1}}$ が発生した」というものを表している。図1は、 Γ に対してどのような軌道が Γ^\dagger として対応しているかの例を表している。

最後に、時間反転でヤコビアンが変化しない、すなわち $d\Gamma = d\Gamma^\dagger$ であることを用いると、求めたかったゆらぎの定理

$$\langle e^{-\hat{\sigma}} \rangle = \int d\Gamma P(\Gamma) e^{-\hat{\sigma}(\Gamma)} = \int d\Gamma P^\dagger(\Gamma^\dagger) = \int d\Gamma^\dagger P^\dagger(\Gamma^\dagger) = 1 \quad (26)$$

を得る。なお最後の等式は、とりうる全軌道に対する確率の積分が1であることを用いている。□

これに対して $e^x \geq 1 + x$ という不等式を当てはめると、

$$1 = \langle e^{-\hat{\sigma}} \rangle \geq 1 - \langle \hat{\sigma} \rangle \quad (27)$$

が得られる。すなわち

熱力学第二法則

平均のエントロピー生成は非負である。

$$\sigma \geq 0 \quad (28)$$

温度が ΔT だけ異なる二熱浴に接する定常状態の系を考えよう。時刻 t において高温熱浴から低温熱浴に流れる (ゆらぐ) 熱流を $\hat{J}(t)$ と書くことにする。このとき、以下の揺動散逸定理が成り立つ。

揺動散逸定理

熱伝導度 (温度差を付けたときにどれだけ熱流が流れるか) と温度の積は、平衡状態での熱流ゆらぎに等しい。

$$\int_0^\infty dt \langle \hat{J}(t) \hat{J}(0) \rangle_0 = T \frac{\partial}{\partial \Delta T} \langle \hat{J}(0) \rangle \Big|_{\Delta T=0} \quad (29)$$

ただし下付き添え字の何もないブラケット $\langle \cdot \rangle$ は温度差 ΔT の定常状態での期待値を、 $\langle \cdot \rangle_0$ は平衡期待値をそれぞれ表している。

証明. 温度差 ΔT の定常状態での、長時間 $0 \leq t \leq \tau$ のゆらぎの定理を考えよう。長時間の状況においては、流れた熱流の総量 $\int_0^\tau dt \hat{J}(t)$ が $O(\tau)$ の量、確率的エントロピーの差が $O(1)$ の量であるため、エントロピー生成 $\hat{\sigma}$ としては熱流からの寄与のみを考えれば十分である、すなわち

$$\hat{\sigma} = \Delta\beta \int_0^\tau dt \hat{J}(t) = \frac{\Delta T}{T^2} \int_0^\tau dt \hat{J}(t) \quad (30)$$

と書ける。

ゆらぎの定理の左辺の指数関数を Taylor 展開すると

$$1 - \left\langle \Delta\beta \int_0^\tau dt \hat{J}(t) \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2} \Delta\beta^2 \int_0^\tau dt' \int_0^\tau dt \hat{J}(t) \hat{J}(t') \right\rangle + O(\Delta\beta^3) = 1 \quad (31)$$

となる。一方、 $P(\Gamma)$ は $\Delta\beta$ の関数なので、ブラケットそのものも $\Delta\beta$ で Taylor 展開できる。

$$\langle \cdot \rangle = \langle \cdot \rangle_0 + \frac{\partial \langle \cdot \rangle}{\partial \Delta\beta} \Big|_{\Delta\beta=0} \Delta\beta + O(\Delta\beta^2) \quad (32)$$

これらを代入して $\Delta\beta$ の次数ごとに係数比較を行う。

$\Delta\beta$ の 1 次の項は

$$\left\langle \int_0^\tau dt \hat{J}(t) \right\rangle_0 = 0 \quad (33)$$

であり、これは平衡状態では熱流は平均すると流れないという熱力学第ゼロ法則を表している。

$\Delta\beta$ の 2 次の項は

$$\left\langle \frac{1}{2} \int_0^\tau dt' \int_0^\tau dt \hat{J}(t) \hat{J}(t') \right\rangle_0 = \frac{\partial}{\partial \Delta\beta} \left\langle \int_0^\tau dt \hat{J}(t) \right\rangle \Big|_{\Delta\beta=0} \quad (34)$$

を与える。式 (34) に $1/\tau$ をかけて長時間極限 $\tau \rightarrow \infty$ をとると^{*14}、左辺は

$$\begin{aligned} \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \left\langle \frac{1}{2} \int_0^\tau dt' \int_0^\tau dt \hat{J}(t) \hat{J}(t') \right\rangle_0 &= \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \left\langle \int_0^\tau dt' \int_0^{t'} dt \hat{J}(t) \hat{J}(t') \right\rangle_0 \\ &= \int_0^\infty dt \langle \hat{J}(t) \hat{J}(0) \rangle_0, \end{aligned} \quad (35)$$

^{*14} ここでは $\int_0^\tau dt \langle \hat{J}(t) \hat{J}(0) \rangle_0$ が長時間極限 $\tau \rightarrow \infty$ で収束することは仮定している。

となり、右辺は $\partial \langle \hat{J}(0) \rangle / \partial \Delta\beta \Big|_{\Delta\beta=0}$ となる。これはすなわち

$$\int_0^\infty dt \langle \hat{J}(t) \hat{J}(0) \rangle_0 = \frac{\partial}{\partial \Delta\beta} \langle \hat{J}(0) \rangle \Big|_{\Delta\beta=0}, \quad (36)$$

という関係を示しており、これに $\partial/\partial \Delta\beta = T \partial/\partial \Delta T$ を代入することで、求めたかった揺動散逸定理 (29) を得る。□

4.2 Hatano-Sasa 等式

さて、熱力学第二法則 (28) は、熱浴が一つの場合、操作を準静的に行えば等号達成する。特に準静的過程におけるクラウジウス関係式 $S(\mathbf{p}(\tau)) - S(\mathbf{p}(0)) = -\beta Q$ は、右辺の「経路に依存する測定量」である熱によって、左辺の「熱力学的性質を特徴づけるエントロピーという状態量」の差を与えるという意味を持つ。発熱は経路に依存する量なので、一般には始状態と終状態を定めても一意に定まらないが、単一熱浴に接する準静的過程の場合には一意に定まっており、しかもそれが熱力学を規定する量を与える。

しかし、熱浴が系に複数接している場合には、定常熱流によるエントロピー生成があるため、操作を準静的に行っても熱力学第二法則 (28) は等号達成できない。クラウジウス関係式のような準静的過程で等号達成するような、言い換えれば定常状態の性質をきちんと特徴づける関係式を得るには、エントロピー生成のうち定常的な分を差し引いて、状態変化に寄与した分のみを取り出す必要がある。これを行うため、時刻 t の遷移行列に対する定常分布 \mathbf{p}^{ss} を用いて、過剰 (excess) エントロピー生成

$$\sigma_{i \rightarrow j}^{\text{ex}}(t) := \ln \frac{p_j^{\text{ss}}(t)}{p_i^{\text{ss}}(t)} \quad (37)$$

という量を導入しよう*15。熱浴が一つの場合には、過剰エントロピー生成 σ^{ex} は熱浴のエントロピー生成と一致することは簡単に確認できる。すなわち過剰エントロピー生成は、熱浴のエントロピー生成を一般化したものとみなすことが出来る。これを用いて、次の Hatano-Sasa 等式を導ける。

Hatano-Sasa 等式 [25]

軌道 Γ に対する (確率的) Hatano-Sasa エントロピー生成を

$$\hat{\sigma}^{\text{HS}} := \sum_{k=1}^N \sigma_{n_{k-1} \rightarrow n_k}^{\text{ex}}(t_k) + s_{n_N}(T) - s_{n_0}(0) \quad (38)$$

で定義する。このとき、以下の Hatano-Sasa 等式が成り立つ。

$$\langle e^{-\hat{\sigma}^{\text{HS}}} \rangle = 1 \quad (39)$$

Hatano-Sasa 等式は、元々のゆらぎの定理 (23) を一般の確率過程に対して一般化したものになっている。Hatano-Sasa 等式からは、対応する第二法則的な不等式 $\sigma^{\text{HS}} \geq 0$ が得られる。これはももとの第二法則 (28) と違い、任意の確率過程に対して準静的操作の下で等号達成可能である。

証明. 与えられた遷移行列 R に対し、双対 (dual) 行列 \tilde{R} を

$$\tilde{R}_{ij}(\tau - t) := \frac{R_{ji}(t) p_i^{\text{ss}}(t)}{p_j^{\text{ss}}(t)} \quad (40)$$

*15 今回は天下一りに定義を導入したが、「定常維持熱 (housekeeping heat)」とそれに対応するエントロピー生成を定義し、全体のエントロピー生成とそれとの差によって過剰エントロピー生成を定義する方が正統なやり方である。

で定義する^{*16}。これが遷移行列であること、すなわち規格化条件 (11) を満たすことは、定常性の条件 $\sum_i R_{ji} p_i^{ss} = 0$ が任意の j で成り立つことを用いて

$$\sum_i \frac{R_{ji}(t) p_i^{ss}(t)}{p_j^{ss}(t)} = \frac{1}{p_j^{ss}(t)} \sum_i R_{ji}(t) p_i^{ss}(t) = 0 \quad (41)$$

より示せる。同じく定常性の条件より、元の遷移行列と双対遷移行列の対角項（エスケープレート）は等しいことが示せる。

$$\tilde{R}_{ii} = - \sum_{j(\neq i)} \tilde{R}_{ji} = - \sum_{j(\neq i)} \frac{R_{ij} p_j^{ss}}{p_i^{ss}} = \frac{R_{ii} p_i^{ss}}{p_i^{ss}} = R_{ii}. \quad (42)$$

この双対遷移行列を用いると

$$\begin{aligned} & P(\Gamma) e^{-\hat{\sigma}^{\text{HS}}(\Gamma)} \\ &= \left(p_{n_0}(0) \prod_{k=1}^N R_{n_k, n_{k-1}}(t_k) \prod_{k=0}^N \exp \left[\int_{t_k}^{t_{k+1}} dt R_{n_k, n_k}(t) \right] \right) \cdot \left(\frac{p_{n_N}(\tau)}{p_{n_0}(0)} \prod_{k=1}^N \frac{p_{n_{k-1}}^{ss}(t_k)}{p_{n_k}^{ss}(t_k)} \right) \\ &= p_{n_N}(\tau) \prod_{k=1}^N \tilde{R}_{n_{k-1}, n_k}(\tau - t_k) \prod_{k=0}^N \exp \left[\int_{\tau - t_k}^{\tau - t_{k+1}} dt \tilde{R}_{n_k, n_k}(\tau - t) \right] \\ &= \tilde{P}(\Gamma^\dagger) \end{aligned} \quad (43)$$

が示せる。以下、ゆらぎの定理の場合と同様にして

$$\langle e^{-\hat{\sigma}^{\text{HS}}} \rangle = \int d\Gamma P(\Gamma) e^{-\hat{\sigma}^{\text{HS}}(\Gamma)} = \int d\Gamma^\dagger \tilde{P}(\Gamma^\dagger) = 1 \quad (44)$$

と求めたかった結果を得る。□

ここまで見てわかるように、ゆらぎの定理タイプの等式を導出する際のカギとなるのは、

$$P'(\Gamma^\dagger) = e^{-\hat{X}(\Gamma)} P(\Gamma) \quad (45)$$

という形の関係式を見つけてくる場所である^{*17} ^{*18}。 \hat{X} は「何らかの物理量」、 $P'(\cdot)$ は「何らかの遷移レートの下での軌道の出現確率」である。もしこのような関係を満たす \hat{X} と $P'(\cdot)$ のペアを見つけてくるのが出来たならば、新しいゆらぎの定理タイプの等式 $\langle e^{-\hat{X}} \rangle = 1$ が得られる。勿論 \hat{X} が人工的な量でよければ、このような関係式はいくらでも得ることが出来る。なのでただ等式が得られただけでは特に意味がなく、重要なのは \hat{X} が物理的に有意義な量であるかという点である。

5 結果2：パワーと効率のトレードオフ不等式

5.1 熱流とエントロピー生成率の不等式

平均のエントロピー生成率が非負である ($\dot{\sigma} \geq 0$) というのが熱力学第二法則の主張であった。しかし、実はそれよりも強い不等式を得ることが出来る。簡単のため、系は一粒子系で、系に接する熱浴は一つしかないものとしよう。このとき、以下が成り立つ。

^{*16} 熱浴が一つの場合は、双対行列と反転遷移行列は一致する。

^{*17} $P'(\Gamma^\dagger)$ ではなく $P'(\Gamma)$ を取る場合もある。例えば Speck-Seifert 等式 [26] や Kawaguchi-Nakayama 等式 [27] など。

^{*18} 多くの場合に P と P' を与える遷移行列の対角項は一致する。一致しない場合には、エスケープレートのための補正の項が \hat{X} に付け加わる。例えば Shiraishi-Sagawa 等式 [28] では、各瞬間の分布変化のための確率流の寄与が \hat{X} においてカウントされていた。

熱流とエントロピー生成率の不等式 1 [17]

確率過程の定常分布はカノニカル分布であるとする ($\sum_j R_{ij}(t)e^{-\beta E_j(t)} = 0$)。このとき、

$$|J^q(t)| \leq \sqrt{\Theta^{(1)}(t)\dot{\sigma}(t)} \quad (46)$$

が成り立つ。ただし時間スケールを決める係数 $\Theta^{(1)}(t)$ は

$$\Theta^{(1)}(t) := \frac{1}{c_0} \sum_{i \neq j} (\Delta E_i)^2 (R_{ij}(t)p_j(t) + R_{ji}(t)p_i(t)). \quad (47)$$

である。ここで $\Delta E_i := E_i - \langle E_i \rangle$ は平均 $\langle E_i \rangle = \sum_i E_i(t)p_i(t)$ からのエネルギーのゆらぎの大きさを表しており、 $c_0 := 8/9$ は定数である。

熱浴が複数ある場合は、 ν 番目の熱浴との間の熱流を J_ν^q として、式 (46) 左辺を $\sum_\nu |J_\nu^q|$ に置き換えればよい。多粒子系の場合、特に熱力学極限を取る場合には、 ΔE_i の定義に少し工夫が必要^{*19}だが、やはり同様の結果が得られる。

もし遷移行列が、任意の i と j について局所詳細釣り合い条件 (22) を満たす場合、より強い不等式を得ることが出来る。

定理：熱流とエントロピー生成率の不等式 2 [17]

遷移行列が局所詳細釣り合い条件 (22) を満たすとき

$$|J^q(t)| \leq \sqrt{\Theta^{(2)}(t)\dot{\sigma}(t)} \quad (48)$$

が成り立つ。ただし時間スケールを決める係数 $\Theta^{(2)}(t)$ は

$$\Theta^{(2)}(t) := \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} (E_i(t) - E_j(t))^2 R_{ij}(t)p_j(t). \quad (49)$$

であり、これは熱流の 2 次モーメントとみなせる。

$\Theta^{(1)}$ はいささか人工的な量だが、物理的に自然な条件の下で、この上限値は得ることが出来る [29]。 $\Theta^{(2)}$ は、熱流の 2 次モーメントとみなせる量であり、特に underdamped Langevin 方程式では運動量期待値に比例し、平衡近傍では熱伝導度に一致する [29]。

証明。以降出てくる量はすべて時刻 t における量のみなので、以下では t 依存性は省略することにする。

まず式 (46) の証明を行おう。エントロピー生成率 (20) は、反転遷移行列 R^\dagger を用いて

$$\dot{\sigma} = \sum_{i,j} R_{ij}p_j \ln \frac{R_{ij}p_j}{R_{ji}^\dagger p_i} \quad (50)$$

と書くことが出来る。また、熱流 J^q は、遷移行列の規格化条件 (11) を用いることにより、

$$J^q = - \sum_{i,j} E_i R_{ij}p_j = - \sum_{i,j} E_i (R_{ij}p_j - R_{ji}^\dagger p_i) = - \sum_{i,j} \Delta E_i (R_{ij}p_j - R_{ji}^\dagger p_i) \quad (51)$$

と書ける。

^{*19} 着目粒子以外の粒子が固定されている条件の下でのアンサンブルを考え、そこでのエネルギーゆらぎを用いる必要がある。詳細な定義とその場合の証明は原論文 [17] を見ていただきたい。

さてここで、非負の a, b に対して成り立つ不等式*20

$$a \ln \frac{a}{b} + b - a \geq \frac{8}{9} \frac{(a-b)^2}{a+b} \quad (52)$$

を用いると

$$\begin{aligned} |J^q|^2 &= \left| \sum_{i,j} \Delta E_i (R_{ij} p_j - R_{ji}^\dagger p_i) \right|^2 \\ &= \left| \sum_{i \neq j} \left(\Delta E_i \sqrt{R_{ij} p_j + R_{ji}^\dagger p_i} \cdot \frac{R_{ij} p_j - R_{ji}^\dagger p_i}{\sqrt{R_{ij} p_j + R_{ji}^\dagger p_i}} \right) \right|^2 \\ &\leq \left(\sum_{i \neq j} (\Delta E_i)^2 (R_{ij} p_j + R_{ji}^\dagger p_i) \right) \left(\sum_{i \neq j} \frac{(R_{ij} p_j - R_{ji}^\dagger p_i)^2}{R_{ij} p_j + R_{ji}^\dagger p_i} \right) \\ &\leq \frac{9}{8} \left(\sum_{i \neq j} (\Delta E_i)^2 (R_{ij} p_j + R_{ji}^\dagger p_i) \right) \left(\sum_{i \neq j} R_{ij} p_j \ln \frac{R_{ij} p_j}{R_{ji}^\dagger p_i} + R_{ji}^\dagger p_i - R_{ij} p_j \right) \\ &= \frac{9}{8} \left(\sum_{i \neq j} (\Delta E_i)^2 (R_{ij} p_j + R_{ji}^\dagger p_i) \right) \left(\sum_{i \neq j} R_{ij} p_j \ln \frac{R_{ij} p_j}{R_{ji}^\dagger p_i} \right) \\ &= \Theta^{(1)} \dot{\sigma} \end{aligned} \quad (53)$$

となり、求めたかった結果を得る。ただし 3 行目の変形では、 $a_i > 0$ 、 $b_i > 0$ に対して成り立つ Schwarz の不等式

$$\left(\sum_i a_i b_i \right)^2 \leq \left(\sum_i a_i^2 \right) \left(\sum_i b_i^2 \right) \quad (54)$$

を用いた。

では次に、局所詳細釣り合い (22) がある場合に成り立つ不等式 (48) の証明を行おう。局所詳細釣り合いが成り立つ場合には、反転遷移行列と元の遷移行列が一致する。

$$R_{ij}^\dagger = R_{ij} \quad (55)$$

そのため、熱流に対する

$$J^q = \frac{1}{2} \sum_{i,j} (E_j - E_i) (R_{ij} p_j - R_{ji} p_i) \quad (56)$$

という表式が成り立つ。また、エントロピー生成率の評価として

$$(a-b) \ln \frac{a}{b} \geq \frac{2(a-b)^2}{a+b} \quad (57)$$

*20 証明は、 a/b に関する 1 変数関数に書き直したのちに、微分して微係数の正負を検討することで証明できる。証明は原論文 [17] に出ている。なお、係数の $8/9$ はタイトではなく、数値的に解くと $0.896 \dots$ まで係数を改善することが出来る。

という不等式*21を利用することにより、同様の計算を経て

$$\begin{aligned}
 |J^q|^2 &= \left| \sum_{i \neq j} \left(\frac{1}{2}(E_i - E_j) \sqrt{R_{ij}p_j + R_{ji}p_i} \cdot \frac{R_{ij}p_j - R_{ji}p_i}{\sqrt{R_{ij}p_j + R_{ji}p_i}} \right) \right|^2 \\
 &\leq \left(\sum_{i \neq j} \frac{1}{4}(E_i - E_j)^2 (R_{ij}p_j + R_{ji}p_i) \right) \left(\sum_{i \neq j} \frac{(R_{ij}p_j - R_{ji}p_i)^2}{R_{ij}p_j + R_{ji}p_i} \right) \\
 &\leq \left(\sum_{i \neq j} \frac{1}{4}(E_i - E_j)^2 (R_{ij}p_j + R_{ji}p_i) \right) \left(\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} (R_{ij}p_j - R_{ji}p_i) \ln \frac{R_{ij}p_j}{R_{ji}p_i} \right) \\
 &= \Theta^{(2)} \delta
 \end{aligned} \tag{58}$$

と、求めたかった不等式を得る。 □

導出における基本的な方向性は、二つの分布 p, q ($\sum_i p_i = \sum_i q_i$) に対する相対エントロピー [18]*22

$$D(p||q) := \sum_i p_i \ln \frac{p_i}{q_i} \tag{59}$$

をうまく下から評価することである。エントロピー生成率は式 (50) で表されているように、相対エントロピーの形で書けている。なので相対エントロピーに対する不等式はそのままエントロピー生成率に対する不等式になる。

相対エントロピーが非負

$$D(p||q) \geq 0 \tag{60}$$

であることは、 $\ln x \leq x - 1$ を用いることで

$$D(p||q) = - \sum_i p_i \ln \frac{q_i}{p_i} \geq - \sum_i p_i \left(\frac{q_i}{p_i} - 1 \right) = 0 \tag{61}$$

と簡単に示せる。これをエントロピー生成率に適用すると、これは熱力学第二法則を与える式に対応する。

一方、関係式 (52) は、

$$D(p||q) \geq \sum_i \frac{c_0(p_i - q_i)^2}{p_i + q_i} \tag{62}$$

という、非負性よりも強いバウンドの存在を示している。これに対応するのが一つ目の不等式 (46) である*23。

5.2 効率とパワーのトレードオフ不等式

前の節で得られた不等式 (46)、(48) を、二熱浴のサイクルの熱機関に適用すると、以下のパワーと効率のトレードオフ不等式を得る。特に重要なコララリーとして、有限パワーとカルノー効率は両立不可能であるという禁止定理を得ることが出来る*24。

*21 この証明も原論文 [17] に出ている。

*22 一般に相対エントロピーというと、分布が確率分布 ($\sum_i p_i = \sum_i q_i = 1$) の場合を指すことが多いが、ここでは一般の分布に対して拡張して考えている。

*23 なお、この左辺の量は triangular discrimination として情報理論では知られている量である。既存のバウンドは $D(p||q) \geq \frac{27}{32} \sum_i \frac{(p_i - q_i)^2}{p_i + q_i}$ であり [30]、これは今回得られた不等式よりも弱い不等式である。

*24 今回の結果は古典マルコフ過程で記述される熱機関に対するものだが、量子マルコフ過程で記述される熱機関に対しても同様の結果が成り立つ [31]。また、量子非マルコフ過程で記述される熱機関に対しては、全く異なるアプローチによって速度と効率のトレードオフ不等式を示すことが出来、やはり有限パワーとカルノー効率が両立不可能であるという結果が得られる [31]。

パワーと効率のトレードオフ不等式 [17]

高温熱浴から熱 Q_H を吸収し、低温熱浴に熱 Q_L を放出し、仕事 W を取り出す熱機関で、一サイクルにかかる時間が τ のものを考えよう。このとき、パワー W/τ と効率 $\eta := W/Q_H$ の間には

$$\frac{W}{\tau} \leq \bar{\Theta} \beta_L \eta (\eta_C - \eta) \quad (63)$$

という不等式が成り立つ。ここで、 $\bar{\Theta} := 1/\tau \cdot \int_0^\tau dt \Theta(t)$ は $\Theta(t)$ の時間平均であり、 $\eta_C := 1 - \beta_H/\beta_L$ は Carnot 効率である。

Θ は $\Theta^{(1)}$ または $\Theta^{(2)}$ をとる。もしこれより強い $|J^q| \leq \sqrt{\Theta \dot{\sigma}}$ 型の不等式を示すことが出来たら、その Θ を用いることも出来る。

証明. まず熱力学より、このサイクル過程に伴う全体の熱力学的エントロピーの増加量 ΔS は

$$\Delta S = \beta_L Q_L - \beta_H Q_H \quad (64)$$

と書ける。今はサイクル過程を考えているので、エントロピーの増加は熱浴でしか起きておらず、ゆらぐ系の熱力学におけるエントロピー生成の定義では、熱浴のエントロピー増加量は熱力学的エントロピーで定義されていたことを思い出すと、 $\Delta S = \int_0^\tau dt \dot{\sigma}(t)$ が成り立つことが分かる。

さて、前節で得られた不等式を用いると、

$$\begin{aligned} (Q_H + Q_L)^2 &= \left(- \int_0^\tau dt J_H^q(t) + \int_0^\tau dt J_L^q(t) \right)^2 \\ &\leq \left(\int_0^\tau dt \sum_{\nu \in \{H,L\}} |J_\nu^q(t)| \right)^2 \\ &\leq \left(\int_0^\tau dt \sqrt{\Theta(t) \dot{\sigma}(t)} \right)^2 \\ &\leq \left(\int_0^\tau dt \Theta(t) \right) \left(\int_0^\tau dt \dot{\sigma} \right) \\ &= \tau \bar{\Theta} \Delta S, \end{aligned} \quad (65)$$

という不等式が得られる。ただし4行目では Schwarz の不等式を用いた。これに熱力学から得られる関係式

$$\eta(\eta_C - \eta) = \frac{W}{Q_H} \left(\frac{Q_L}{Q_H} - \frac{\beta_H}{\beta_L} \right) = \frac{W}{Q_H} \frac{Q_L \beta_L - Q_H \beta_H}{\beta_L Q_H} = \frac{W \Delta S}{\beta_L (Q_H)^2}, \quad (66)$$

を組み合わせることにより、欲しかったパワーと効率の不等式を得る。

$$\frac{W}{\tau} = \eta(\eta_C - \eta) \frac{\beta_L (Q_H)^2}{\tau \Delta S} \leq \eta(\eta_C - \eta) \frac{\beta_L (Q_H)^2 \bar{\Theta}}{(Q_H + Q_L)^2} \leq \eta(\eta_C - \eta) \beta_L \bar{\Theta}. \quad (67)$$

ただし最後に $Q_L \geq 0$ を用いた。□

熱力学や線形非平衡熱力学など、既存のマクロ系に対する枠組で解決できなかった問題が、ゆらぐ系の熱力学を用いて解決できたのは、ゆらぐ系の熱力学がマクロな系を「個々のマイクロな要素」に分解し、個々の要素に対する制約を得てから再び足し上げる、という方法を用いていることによる。マクロな系に対する枠組だと、一つのマクロな系についてそれ全体で一つの情報しか得られない。一方、マクロな系をマイクロな要素に対する情報に分ければ、より細かな情報を得られるので、全体としてより強い制約が得られる可能性がある。

特に、可能な遷移一つ一つに対してまで要素を分割し、一本の遷移に対する熱力学を構成している「部分エントロピー生成」という道具 [28] は、この方向性と非常に整合的である。マイクロな要素に分解することで、既

存のマクロな枠組での結果よりも強い結果を得る、というタイプの研究はいくつか存在する^{*25}が、まだまだ発展途上であり、今後の研究が期待される。

5.3 古典速度限界

熱流とエントロピー生成率の不等式の導出の技法を応用することで、「速度限界 (speed limit)」と呼ばれる問題に対しても関係式を与えることが出来る。速度限界とは、始状態と終状態(確率過程ならば、始分布と終分布)が与えられた状況で、出来るだけ短い時間で始状態から終状態へと状態を変化させようとした際に、「状態変化にかかる時間」の上限を、何らかの「コスト」を用いて与える不等式のことである。この問題は元々、外部から孤立した量子系の操作の問題として与えられ、エネルギーゆらぎの大きさと状態変化にかかる時間がバウンドされる、すなわち「状態を素早く変化させたいのならば、状態のエネルギーゆらぎは途中で不可避免的に大きくなるを得ない」ということである。この事実は Mandelstam-Tamm 不等式 [34]、Margolus-Levitin 不等式 [35] などによって明らかにされ、「量子速度限界」とも呼ばれている。

上記の結果は量子系に対するものだが、これを古典系に拡張しようという試みはいろいろと存在する [36-39]。しかしこれまでの結果は、量子速度限界の導出過程をただそのまま古典系に焼き直そうとしたものが多く、そのため不等式はいろいろと得られているものの、速度をバウンドする量が非常に形式的になってしまうものがほとんどであった^{*26}。「エネルギーゆらぎ」のように物理的意味が明快な量子系の場合の結果と違い、ad hoc に導入された量であるため物理的な意味がよく分からない、というのは、これまでの結果における大きな問題であった。これまでの研究を踏まえると、何らかの速度限界が古典系にも存在することは強く示唆されているものの、「古典速度限界」と呼ぶべき物理的な関係式は未だ得られておらず、物理的意味の明快な古典速度限界を得ることが重要な課題だといえる。そこでこの節では、古典確率過程で記述される系を対象として、物理的な意味が確立している量によって速度をバウンドする「古典速度限界」を導出する。

問題設定として、二つの確率分布 p, p' が与えられており、時刻 $t = 0$ での分布が $p(0) = p$ 、時刻 $t = \tau$ での分布が $p(\tau) = p'$ となるように状態変化させるとしよう。 τ が状態変化にかかる時間、すなわちスピードを規定する量である。二つの分布の距離の定義としては、最も簡単な絶対値距離、すなわち

$$L(p, p') := \sum_i |p_i - p'_i| \quad (68)$$

を用いる。このとき、以下が成り立つ。

定理：古典速度限界 (局所詳細釣り合いを満たす場合) [44]

系が局所詳細釣り合い条件 (22) を満たしていると仮定する。このとき、以下の不等式

$$\frac{L(p, p')^2}{2\sigma \bar{A}} \leq \tau \quad (69)$$

が成り立つ。ただし \bar{A} は、アクティビティ

$$A(t) := \sum_{i \neq j} R_{ij}(t) p_j(t) \quad (70)$$

の時間平均 $\bar{A} := \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt A(t)$ である。

アクティビティは「単位時間あたりに、どれだけミクロな状態の遷移が起きたか」を定量化したもので、大雑把には系のタイムスケールを与える量である。アクティビティは、ガラスの物理における動的異常の特徴づ

^{*25} 例えば、外から操作されているわけではなく自律的に動いている熱機関がカルノー効率を達成するための一般的条件は、このようなアプローチで導出されている [32, 33]。

^{*26} 例えば何らかのオペレーターノルムが現れる不等式は知られているが、その物理的意味付けはなかなか難しい。

け [40, 41] や非平衡定常状態への熱力学の拡張 [42, 43] などの分野で用いられ議論がなされている量である。特に、非平衡定常状態のダイナミクスの大偏差関数においては、時間反転非対称な部分がエントロピー生成、時間反転対称な部分がアクティビティによって担われ、この二つによってダイナミクス全体が記述される。基本的にはアクティビティは系のタイムスケールを与える量なので、「エントロピー生成の大きさが、素早い状態変化のコストである」とも理解できる。これは、先程の「エントロピー生成と熱流の不等式」の含意とも整合的で、エントロピー生成が操作のスピードを一般的にバウンドしているという描像が得られる。

さて式 (69) はエントロピー生成を含むため、系が複数の熱浴に接していて定常流が存在する場合、一般にはこの不等式は非常に緩い不等式になってしまう。特に操作が非常にゆっくりの場合には、この不等式は $\tau \geq 0$ という自明な不等式になってしまう。しかし、一般の確率過程で記述される古典系に対して成り立つ、よりタイトな不等式が存在する。

定理：古典速度限界（一般の場合） [44]

一般の古典系に対し、以下の不等式

$$\frac{c_0 L(p, p')^2}{2\sigma^{\text{HS}} A} \leq \tau \quad (71)$$

が成り立つ。ただし $c_0 = 8/9$ 、 σ^{HS} は式 (38) で定義された Hatano-Sasa エントロピー（のアンサンブル平均）である。

すなわち、複数熱浴に接していて定常流が存在したり、詳細釣り合いを満たさなかったりする一般の場合には、エントロピー生成 σ の代わりに Hatano-Sasa エントロピー生成 σ^{HS} が同じ役割を果たすのである。これは、Hatano-Sasa エントロピーの導入の動機を見れば極めて自然なものである。

証明. まず式 (69) の証明から行う。証明の方法は式 (48) とほとんど同じである。まず、瞬間の確率分布の時間微分に対する不等式を導く（以下の式では、時間 t への依存性は省略している）。

$$\begin{aligned} \sum_i \left| \frac{d}{dt} p_i \right| &\leq \sum_{\nu, i} \left| \sum_{j(\neq i)} (R_{ij}^\nu p_j - R_{ji}^\nu p_i) \right| \\ &\leq \sum_{\nu, i} \sqrt{\left(\sum_{j(\neq i)} \frac{(R_{ij}^\nu p_j - R_{ji}^\nu p_i)^2}{R_{ij}^\nu p_j + R_{ji}^\nu p_i} \right) \left(\sum_{j(\neq i)} (R_{ij}^\nu p_j + R_{ji}^\nu p_i) \right)} \\ &\leq \sqrt{\left(\sum_{\nu, i \neq j} \frac{(R_{ij}^\nu p_j - R_{ji}^\nu p_i)^2}{R_{ij}^\nu p_j + R_{ji}^\nu p_i} \right) \left(\sum_{i \neq j} (R_{ij} p_j + R_{ji} p_i) \right)} \\ &\leq \sqrt{2\dot{\sigma} A}. \end{aligned} \quad (72)$$

ただし二行目と三行目では Schwarz の不等式を用いている。これを時間積分することで、求めたかった不等式 (69) を得る。

$$L(p, p') \leq \sum_i \int_0^\tau dt \left| \frac{d}{dt} p_i \right| \leq \int_0^\tau dt \sqrt{2\dot{\sigma} A} \leq \sqrt{2\tau \Sigma \bar{A}}. \quad (73)$$

では次に式 (71) の導出に移ろう。導出はほとんど同じであり、上記の証明を式 (46) になぞらえる形で書き

直せばいい。

$$\begin{aligned}
 \sum_i \left| \frac{d}{dt} p_i \right| &= \sum_i \left| \sum_{j(\neq i)} (R_{ij} p_j - \tilde{R}_{ji} p_i) \right| \\
 &\leq \sqrt{\left(c_0 \sum_{i \neq j} \frac{(R_{ij} p_j - \tilde{R}_{ji} p_i)^2}{R_{ij} p_j + \tilde{R}_{ji} p_i} \right) \left(\frac{1}{c_0} \sum_{i \neq j} (R_{ij} p_j + \tilde{R}_{ji} p_i) \right)} \\
 &\leq \sqrt{\dot{\sigma}^{\text{HS}} \frac{2A}{c_0}}.
 \end{aligned} \tag{74}$$

あとは時間積分について全く同じ処理をすれば、求めたかった結果を得る。 \square

参考文献

- [1] F. L. Curzon and B. Ahlborn, *Efficiency of a Carnot engine at maximum power output*, Am. J. Phys. **43**, 22 (1975).
- [2] B. Andresen, R. S. Berry, M. J. Ondrechen, and P. Salamon, *Thermodynamics for processes in finite time*. Acc. Chem. Res. **17**, 266 (1984).
- [3] K. Sekimoto and S.-i. Sasa, *Complementarity relation for irreversible process derived from stochastic energetics*. J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 3326 (1997).
- [4] E. Aurell, K. Gawędzki, C. Mejía-Monasterio, R. Mohayaei, P. Muratore-Ginanneschi, *Refined second law of thermodynamics for fast random processes*. J. Stat. Phys. **147**, 487 (2012).
- [5] G. Benenti, K. Saito, and G. Casati, *Thermodynamic bounds on efficiency for systems with broken time-reversal symmetry*. Phys. Rev. Lett. **106**, 230602 (2011).
- [6] B. Sothmann and M. Büttiker, *Magnon-driven quantum-dot heat engine*. Europhys. Lett. **99**, 27001 (2012).
- [7] K. Brandner, K. Saito, and U. Seifert, *Strong bounds on Onsager coefficients and efficiency for three-terminal thermoelectric transport in a magnetic field*. Phys. Rev. Lett. **110**, 070603 (2013).
- [8] K. Brandner and U. Seifert, *Multi-terminal thermoelectric transport in a magnetic field: bounds on Onsager coefficients and efficiency*. New J. Phys. **15**, 105003 (2013).
- [9] V. Balachandran, G. Benenti, and G. Casati, *Efficiency of three-terminal thermoelectric transport under broken time-reversal symmetry*. Phys. Rev. B **87**, 165419 (2013).
- [10] K. Brandner and U. Seifert, *Bound on thermoelectric power in a magnetic field within linear response*. Phys. Rev. E **91**, 012121 (2015).
- [11] K. Yamamoto, O. Entin-Wohlman, A. Aharony, and N. Hatano, *Efficiency bounds on thermoelectric transport in magnetic fields: The role of inelastic processes*. Phys. Rev. B **94**, 121402 (2016).
- [12] K. Brandner, K. Saito, and U. Seifert, *Thermodynamics of micro-and nano-systems driven by periodic temperature variations*. Phys. Rev. X **5**, 031019 (2015).
- [13] K. Proesmans and C. Van den Broeck, *Onsager coefficients in periodically driven systems*. Phys. Rev. Lett. **115**, 090601 (2015).
- [14] K. Proesmans, B. Cleuren, and C. Van den Broeck, *Linear stochastic thermodynamics for periodically driven systems*. J. Stat. Mech. P023202 (2016).
- [15] P. Pietzonka and U. Seifert, *Universal trade-off between power, efficiency and constancy in steady-state heat engines*. arXiv:1705.05817 (2017).
- [16] O. Raz, Y. Subaşı, and R. Pugatch, *Geometric Heat Engines Featuring Power that Grows with Efficiency*. Phys. Rev. Lett. **116**, 160601 (2016).

- [17] N. Shiraishi, K. Saito, and H. Tasaki, *Universal Trade-Off Relation between Power and Efficiency for Heat Engines*, Phys. Rev. Lett. **117**, 190601 (2016).
- [18] T. M. Cover and J. A. Thomas, *Elements of Information Theory*. Wiley (1991).
- [19] D. J. Evans, E. G. D. Cohen, and G. P. Morriss, *Probability of second law violations in shearing steady states*. Phys. Rev. Lett. **71**, 2401 (1993).
- [20] G. Gallavotti and E. G. D. Cohen, *Dynamical ensembles in nonequilibrium statistical mechanics*. Phys. Rev. Lett. **74**, 2694 (1995).
- [21] C. Jarzynski, *Nonequilibrium Equality for Free Energy Differences*. Phys. Rev. Lett. **78**, 2690 (1997).
- [22] J. Kurchan, *Fluctuation theorem for stochastic dynamics*. J. Phys. A Math. **31**, 3716 (1998).
- [23] G. E. Crooks, *Entropy production fluctuation theorem and the nonequilibrium work relation for free energy differences*. Phys. Rev. E **60**, 2721 (1999).
- [24] C. Jarzynski, *Hamiltonian derivation of a detailed fluctuation theorem*. J. Stat. Phys. **98**, 77 (2000).
- [25] T. Hatano and S.-i. Sasa, *Steady-State Thermodynamics of Langevin Systems*. Phys. Rev. Lett. **86**, 3463 (2001).
- [26] T. Speck and U. Seifert, *Integral fluctuation theorem for the housekeeping heat*. J. Phys. A Math. **38** L581 (2005).
- [27] K. Kawaguchi and Y. Nakayama, *Fluctuation theorem for hidden entropy production*. Phys. Rev. E **88**, 022147 (2013).
- [28] N. Shiraishi and T. Sagawa, *Fluctuation theorem for partially masked nonequilibrium dynamics*. Phys. Rev. E **91**, 012130 (2015).
- [29] N. Shiraishi and K. Saito, *Fundamental relation between entropy production and heat current*. arXiv:1806.09389 (2018).
- [30] I. J. Taneja, *Bounds On Triangular Discrimination, Harmonic Mean and Symmetric Chi-square Divergences*. arXiv:math/0505238 (2005).
- [31] N. Shiraishi and H. Tajima, *Efficiency versus speed in quantum heat engines: Rigorous constraint from Lieb-Robinson bound*. Phys. Rev. E **96**, 022138 (2017).
- [32] N. Shiraishi, *Attainability of Carnot efficiency with autonomous engines*. Phys. Rev. E **92**, 050101 (2015).
- [33] N. Shiraishi, *Stationary engines in and beyond the linear response regime at the Carnot efficiency*. Phys. Rev. E **95**, 052128 (2017).
- [34] L. Mandelstam and I. Tamm, *The uncertainty relation between energy and time in nonrelativistic quantum mechanics*. J. Phys. (USSR) **9**, 249 (1945).
- [35] N. Margolus and L. B. Levitin, *The maximum speed of dynamical evolution*. Physica D **120**, 188 (1998).
- [36] S. Deffner, *Geometric quantum speed limits: a case for Wigner phase space*. New J. Phys. **19**, 103018 (2017).
- [37] B. Shanahan, A. Chenu, N. Margolus, A. del Campo, *Quantum Speed Limits Across the Quantum-to-Classical Transition*. Phys. Rev. Lett. **120**, 070401 (2018).
- [38] M. Okuyama and M. Ohzeki, *Quantum Speed Limit is Not Quantum*. Phys. Rev. Lett. **120**, 070402 (2018).
- [39] S. Ito, *Stochastic thermodynamic interpretation of information geometry*, Phys. Rev. Lett. **121**, 030605 (2018).
- [40] V. Lecomte and C. Appert-Rolland and F. van Wijland, *Thermodynamic formalism for systems with Markov dynamics*. J. Stat. Phys. **127**, 51 (2007).
- [41] J. P. Garrahan, R. L. Jack, V. Lecomte, E. Pitard, K. van Duijvendijk, and F. van Wijland, *Dynam-*

- ical First-Order Phase Transition in Kinetically Constrained Models of Glasses*. Phys. Rev. Lett. **98**, 195702 (2007).
- [42] M. Baiesi, C. Maes, and B. Wynants, *Fluctuations and Response of Nonequilibrium States*. Phys. Rev. Lett. **103**, 010602 (2009).
- [43] M. Baiesi, C. Maes, and B. Wynants, *Nonequilibrium Linear Response for Markov Dynamics, I: Jump Processes and Overdamped Diffusions*. J. Stat. Phys. **137**, 1094 (2009).
- [44] N. Shiraishi, K. Funo, and K. Saito, *Speed Limit for Classical Stochastic Processes*. arXiv:1802.06554 (2018).