

## 揺らぎ定理に基づく熱力学の構成

杉山 友規

東京工業大学理工学研究科

近年、揺らぎ定理[1,2]の発見により、非平衡系における仕事や熱量そしてエントロピー生成の微視的スケールにおける揺らぎの構造が明らかになった。この定理は様々な導出が存在し、また様々な文脈で表現されているが、最も重要な点は非平衡系を記述する微視的確率モデル（確率過程）が従う対称性を規定していることにあると言える。即ち、この定理は、平衡統計物理学（統計力学）で謂う所の等重率の原理に対応すると考えることが出来る。この立場に立ったとき、我々は、微視的スケールの確率論である揺らぎ定理と巨視的スケールにおける決定論である熱力学の間を繋ぐ架け橋がどのようなものであるかと言うことに興味を持つ。多くの場合、この様な研究は積分形の揺らぎ定理である Jarzynski 恒等式[3]を用いて、微視的物理量の期待値を熱力学的物理量であると仮定して遂行される。しかし、果たして熱力学は期待値に関する理論であったのだろうか？そもそも、統計物理学の本質は熱力学極限を取る操作（即ち、微視的物理量を粗視化し、システムサイズを大きくする操作）にあると言っても過言ではない。この操作のおかげで、微視的スケールに存在する揺らぎは系が大きくなると共に減衰し、極限においては決定論的な熱力学が構築されるのである。この様に考えると、期待値を用いた従来の揺らぎ定理と熱力学の対応付けには問題があると言わざるを得ない。本講演では、この点を克服し、微視的物理量に対し直接熱力学極限を取ることによって、揺らぎ定理と熱力学（特に第2法則）の関係を明らかにする。また、熱力学極限を考えることによって初めて理解される準安定状態に対する自由エネルギーの測定方法を提示する。

構成は以下の通りである。まず、簡単に揺らぎ定理の主張について紹介し、続いて統計力学を例として熱力学極限を取る操作について復習する。その後、非平衡系を記述する確率モデル（確率過程）に対し熱力学極限を取り、揺らぎ定理と熱力学第2法則の関係を明らかにする。最後に、以上の議論を用いて、準安定状態に対する自由エネルギーの測定方法を提示する。

### 参考文献

- [1] C. Jarzynski, J. Stat. Phys. **98**, 77 (2000).
- [2] G. E. Crooks, Phys. Rev. E **60**, 2721 (1999).
- [3] C. Jarzynski, Phys. Rev. Lett. **78**, 2690 (1997).
- [4] D. A. Dawson, J. Stat. Phys. **31**, 29 (1983).
- [5] M. I. Freidlin and A. D. Wentzell,  
Random Perturbations of Dynamical Systems (Springer, 1984).