準平衡状態の熱力学

服部 哲弥

19991225–28;20050708

Abstract

論文 [4, 5] で formulate されている熱浴の中の少数自由度系の熱統計力学を,「準平衡状態」(と, とりあえずここで勝手に命名する状態) および「準平衡状態に相対的に準静的な過程」(という, 私が勝手に定義する過程) に拡張することによって, 論文 [1] の内容を再構成し, 結果を再現できることを示す.

[1] で計算されているモデルにおいて情報処理に伴なって発熱が起きるという現象 [3] は, [1] の解釈によらなくても, 相対的に準静的でない (相対的に非可逆な) 過程が含まれていると理解することで, 通常の熱力学の言葉で説明できる.

1 準平衡状態と相対的に準静的な過程.

定義および定式化の要約.

1. μ が**準平衡状態** (quasi-equilibrium state) であるとは, 統計力学的アンサンブル (確率測度) であって,
   (a) μ 自体は平衡状態とは限らず, 長い時間 τ_q の後に平衡状態 μ_0 に至るが,
   (b) 別の系 (近似系, 即ち, ポテンシャル U を近似する仮想的なポテンシャル $\tilde{U}$ の系) での平衡状態 $\tilde{\mu}$ が存在して, μ と $\tilde{\mu}$ は近似的に等しく,
   (c) かつ, 近似系 $\tilde{U}$ の下での $\tilde{\mu}$ への緩和時間 (初期状態から平衡状態 $\tilde{\mu}$ に達する時間スケール) $\tilde{\tau}$ が $\tilde{\tau} \ll \tau_q$ を満たすときをいう.

   通常の熱力学でいう平衡状態は $\tau_q = \infty$ であるような準平衡状態とみることができるので, 準平衡状態の定義は通常の平衡状態の定義の拡張である.
2. 準平衡状態 μ から別の準平衡状態 μ' への状態変化[1] が μ (および μ') に対して**相対的に準静的である**とは, 対応する近似平衡系 $\tilde{\mu}$ から $\tilde{\mu'}$ への準静的過程があって, その変化の間常に近似系が元の系の近似になっていて, かつ, その変化の速さの時間スケール ΔT が $\tilde{\tau} \ll \Delta T \ll \tau_q$ を満たすときをいう[2].
3. 以下の近似法を提唱する.
   (a) μ における (近似的な) 熱力学的量として $\tilde{\mu}$ の対応する量を用いる.
   (b) μ および μ' に相対的に準静的な変化は, 対応する $\tilde{\mu}$ から $\tilde{\mu'}$ への準静的な過程における仕事や発熱を, 通常の熱力学によって計算することで近似する. したがって, 特に, 仕事や発熱は始状態と終状態の状態量の差で書ける.

即ち, $\Delta T_{tot} \gg \tau_q$ の時間スケールで見ると準静的でない変化を, 準静的な変化であると近似するシステマティックな方法として準平衡状態をとらえる.

直感的な説明.

図左端のように体積 $2V_1$ の直方体の箱の中央に仕切を入れ, 右側に理想気体を入れてその圧力が p_1 となるようにし, 左側は真空とする. 箱の右端の壁はピストンになっているとし, 箱は温度 T の熱浴に接しているとする. 仕切に穴をあける. 穴の大きさは, 気体が箱の左半分に広がる時間スケール τ_q がたいへん大きくなるよう, 非常に小さくする.

---

[1] 通常の熱力学と同様に, 人 (エージェント) が系の壁やポテンシャルを動かすことによる変化. §3 ではポテンシャル U のあらわな時間依存性 $U(x,t)$ によって表現する.

[2] ΔT の時間スケールで行う操作が元の系で準静的であると近似できるためには μ が平衡状態であると近似できる必要があるから, τ_q に比べて十分小さく $\tilde{\tau}$ に比べて十分大きくなければならない.

$\Delta T_{tot} \gg \tau_q$ の間放置すると，系は外に対して何の仕事もせずに気体が体積 $2V_1$ の箱全体に一様に広がる（圧力はボイルの法則 $pV = p_1V_1$ に従って決まる）．もちろん，せっかくの自由エネルギーのうち $p_1V_1 \log 2$ を無駄遣いしたことになる．

この自由エネルギーを「救う」（外に仕事をさせる）方法がある（上図参照）．

1. τ_q よりはずっと速いが準静的とみなせるほどにはゆっくりした時間スケール $\Delta T \ll \tau_q$ で箱の右端の壁のピストンを引き出し[3]，体積を膨張させて $V_2 \gg V_1$ とし，
2. 極めてゆっくりと（$\Delta T_{tot} \gg \tau_q$ のスピードで）ピストンを押し入れてもとの箱のサイズ $V_1 + V_2$ に戻す.

このサイクルで系がピストンにする仕事の総計は $-W = p_1V_1\left(\int_{V_1}^{V_2}\frac{dV}{V} + \int_{V_1+V_2}^{2V_1}\frac{dV}{V}\right)$ である．第１段階では，$\Delta T \ll \tau_q$ なので，穴から左に広がる気体はほとんどないので，中央の仕切が完全だと思って良いし，第２段階では常に箱の左側まで込めて平衡になるようにゆっくり系を変化させるから，仕切がないのがよい近似だからである．計算すると，$-W = p_1V_1 \log\frac{2V_1}{V_1+V_2}$ となり，$V_2 \gg V_1$ の極限では

$$-W = p_1V_1 \log 2$$

となって，自由エネルギーは回収できる．

最初に書いた定義との対応では，中央の穴があいているのが U，完全な仕切で置き換える近似が $\tilde{U}$ に対応する．初期状態の，右半分だけに気体のある状態が準静的状態 $\mu = \tilde{\mu}$ である．

次に，μ に相対的に準静的な過程において外界が系にする仕事 W と系の発熱 Q を検討する．W や Q は途中の経路によるので，一般には始状態と終状態の状態量の差では書けない．実際，ここに挙げた例で何もせずに $\Delta T_{tot} \gg \tau_q$ の間放置すれば，エントロピー S は（体積が２倍になるので）$Nk \log 2$ だけ増加するが，熱の収支はないので

$$T\Delta S = NkT \log 2 = p_1V_1 \log 2 \neq 0 = -Q$$

である（理想気体の状態方程式 $p_1V_1 = NkT$ を用いた）．即ち $-Q$ が始状態と終状態のエントロピーの差にならない．

通常の熱力学では，準静的過程ならば $TdS = -dQ$ が成り立つ，即ち，Q や W が（途中の経路によらずに）始状態と終状態の状態量の差で書ける，と教える．新たに要請したことは，μ に対して相対的に準静的な過程でもこれが良い，という主張である．実際，ここで考えている例では等温変化なので内部エネルギー U は不変だから，ピストンがする仕事と系の発熱は等しいので

$$-Q = -W = p_1V_1 \log\frac{2V_1}{V_1+V_2}$$

となる．従って，$V_2 \gg V_1$ なる近似の下で $-Q \approx p_1V_1 \log 2 = T\Delta S$ となり，たしかに，定義のところで主張したとおり，μ に相対的に準静的な過程でも通常の準静的な過程と同様に Q が始状態と終状態の差で書ける．

なお，§3 で取り上げる問題には，この例に含まれない強い不可逆過程（相対的にも準静的でない過程）が含まれる．

準平衡状態の概念が有効な状況．

準平衡状態の概念が有効な（通常の平衡系熱統計力学と比べて真の拡張になっている）のは，状態変化の時間スケール ΔT および全観測時間[4] ΔT_{tot} との間に

$$\tilde{\tau} \ll \Delta T \ll \tau_q \ll \Delta T_{tot}$$

[3] もちろん τ_q がこの不等号を許すほど大きくなるように穴を小さくする．
[4] あるいはポテンシャルの変化のサイクルを完了する時間や，理論的な興味においては宇宙の年齢など．

なる関係がある場合である[5] ΔT については既に述べた．ΔT_{tot} が必要なのは，μ が非平衡状態であることが分かるには τ_q より十分長い時間 ΔT_{tot} が必要だからである．

準平衡状態の概念の新しい点は，非平衡状態へ（から）の状態変化に対する熱力学量の計算を，平衡系の熱力学を用いて計算できる点である．しかし，準平衡状態といっても，熱的に極めて安定でそこからの遷移が最大観測時間 ΔT_{tot} より長ければ，物理的には平衡状態と変わらない．このような場合は通常の平衡系熱統計力学で取り扱うことができて，ここでの結論と異なることはない．

例えば，永久磁石の自発磁化は厳密には自由度無限大の極限で初めて磁力の方向が永久に固定する (spontaneous symmetry breaking)．現実の磁石は原子が有限個しかないから，この意味では（論理の遊びとしては）「非平衡状態」である．しかし，状態の遷移（磁石の向きが動くこと）は宇宙時間のスケールより長い $(\exp(CN/(kT)))$ ので，実際に観測されるのは永久磁石である．即ち，熱力学極限 $N \to \infty$ における平衡状態のほうが正しい物理的描像である．このような場合に「準平衡状態」であると主張することは間違いではないけれども意味がない．

この意味で，マクロ系の熱力学においては準平衡状態の議論によって通常の熱統計力学に比べて新しい結果を得るケースは少ないものと思われる[6]．

2 [4, 5] の該当部分の要約[7]．

Langevin 方程式と Fokker-Planck 方程式．

以上の定義と主張はかなり一般的な物理的状況下で成り立つと思うが，話を well-defined にするために，以下では系として Langevin 方程式

$$\gamma dX(t) = -U_{,x}(X(t), t)dt + \sigma dB(t), \quad \sigma^2 = 2\gamma kT, \tag{1}$$

に従う 1 自由度系を扱う．$B = B(t)$ は Brownian motion $(dB^2 = dt)$，$\gamma > 0$ は熱浴による熱的な抵抗力（摩擦力）を表すパラメータ，k は Boltzmann 定数， $T > 0$ は温度．ポテンシャル $U = U(x, t)$ は一般には時間依存性を持つ．

U があらわな時間依存性を持たない場合，(1) は

$$\mu_0([x, x+dx]) = \rho_0(x)dx, \quad \rho_0(x) = \frac{1}{Z}\exp(-U(x)/(kT)), \; Z = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-U(x)/(kT))dx, \tag{2}$$

で定義される定常状態（不変測度）μ_0 を持ち，$X(t)$ の分布 $\mu(t)$ は任意の物理的な初期条件[8] から，(2) に漸近する．さらに，$\mu(t)$ の分布密度関数 $\rho(x, t)$ $(\mu([x, x+dx]; t) = \rho(x, t)dt)$ は Fokker-Planck equation

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\frac{1}{\gamma}\left(\frac{\partial U}{\partial x} + kT\frac{\partial}{\partial x}\right)\rho \tag{3}$$

を満たすことが知られているそうである[9]． μ_0 の密度 $\rho = \rho_0$ が右辺を 0 にすることは明らかだから，たしかに (2) は定常状態である．

熱浴の中の少数自由度系の熱統計力学．

この系について「熱力学」，特にエネルギーの収支，を考える．

---

[5] ここは話を単純にしてある．始状態と終状態で τ_q が異なる場合には，ΔT のほうが一方の τ_q より大きい可能性もある．§3 はそのような例を扱う．しかしいずれにせよ，τ_q （の少なくとも一つ）より長い観測時間が必要である．

[6] Generic には短い時定数の緩和はミクロな時間で起こり，相転移などは $\exp(CN/(kT))$ という宇宙規模の時間の間安定なので．もちろん,「直感的な説明」の小節で書いたような，思考実験のための人工的な系は作れる．§2 以降で扱う少数自由度系ならば指数部の N がないので，全てが観測時間内に収まる可能性がある．

[7] 私にとって理解しやすいように説明を書いたので，[4, 5] の主張をそのまま忠実に反映している保証はない．

[8] 例えば初期分布の台が有界区間に含まれるならば問題ないだろう．

[9] 私は確率微分方程式の数学をまだ勉強していない

$dW = U_{,t}(X(t),t)dt$ および

$$dQ = dW - dU \tag{4}$$

とおく[10]．

熱力学ではいつものことだが，外界の仕事 $W(t_1,t_2)=\int_{t_1}^{t_2} dW$ と粒子の運動によって発生する熱 $Q(t_1,t_2)=\int_{t_1}^{t_2} dQ$ は一般には始状態 $(t=t_1)$ と終状態 $(t=t_2)$ だけでは決まらず，sample X の path 全体 $(t_1 \le t \le t_2)$ に依存する：

$$W(t_1,t_2) = W(\{X(t) \mid t_1 \le t \le t_2\}) = \int_{t_1}^{t_2} U_{,t}(X(t),t)dt. \tag{5}$$

従って特に，時間積分と統計力学的期待値（アンサンブル平均）の順序交換

$$\langle W(t_1,t_2)\rangle \stackrel{?}{=} \int_{t_1}^{t_2} \langle U_{,t}\rangle(t)dt \tag{6}$$

は一般には正しくない．それゆえ，始状態，終状態がともに平衡状態であっても，一般的には (1) の sample 毎の解 X を求めなければ状態変化に対する仕事や熱を計算できない．

しかし，U の（人，エージェントによる）変化が極めて緩やかで，途中で常に平衡状態を実現しながら変化しているとみなせる場合（準静的過程）には,（途中で全て平衡状態なのだから）(6) が成り立つ．

準静的過程に対してはアンサンブル平均 $\langle\cdot\rangle$ は，各 t 毎に (2) において $U(x)=U(x,t)$ とおいたものなので[11]，

$$F(t) = -kT\log\left(\int_{-\infty}^{\infty}\exp(-U(x,t)/(kT))dx\right) \tag{7}$$

とおくと，

$$\langle U_{,t}\rangle(t) = \frac{dF}{dt} \tag{8}$$

を得る．準静的過程に対しては (5), (6), (9) から

$$\langle W\rangle = \langle W(t_1,t_2)\rangle = F(t_2) - F(t_1) = \Delta F \tag{9}$$

となる．(4) と (9) から

$$\langle Q\rangle = \langle Q(t_1,t_2)\rangle = \Delta F - \Delta\langle U\rangle,\quad \Delta\langle U\rangle = \langle U\rangle(t_2) - \langle U\rangle(t_1), \tag{10}$$

を得る．

[4, 5] では準静的でない過程（非平衡状態が平衡状態になるより速くポテンシャルを動かす過程）を扱うために，(9) を 0 次近似として， $O(\Delta T^{-1})$ による展開を考察している．具体的な成果として，ΔT^{-1} の係数を C と書くことにすると，$C>0$ を示して，

$$\langle W\rangle - \Delta F = C\Delta T^{-1}, \tag{11}$$

あるいは

$$(\langle W\rangle - \Delta F)\Delta T = C > 0$$

なる（エントロピー生成と時間スケールの）「不確定性関係」を導いている．

この議論の不満は,「強い不可逆過程に伴う 0 次の大きさの量」の議論が難しい点である．即ち，強いて (11) のように展開すると $C=O(\Delta T^1)$ となるようなケースである[12]．準平衡状態を用いれば「大きな量」を計算できる場合がある．

---

[10] 20050708 改訂：形式的には (1) に $\dot{X}$ をかけて積分すれば $dQ=\gamma\dot{X}^2(t)dt+\dot{X}(t)dB(t)$ を得るが，$\dot{X}^2(t)$ は一般には（超関数の積なので）ill-defined．しかし，以後の議論で Q の具体的な表式は用いていない．つまり，ここでの議論は $W-U$ が熱であると単に解釈しているだけである．この形式的な表式から，Q が注目している粒子から熱浴に移される熱量であるという理解が可能ならば，この式を正当化する試みに意味が出てくるだろうが，私は現時点でそのような議論を知らない．

[11] そのような過程を準静的過程と呼ぶ，というのが数学的な定義としては妥当だろう

[12] §1 の「直感的説明」の小節のような状況が具体例である．古典的な意味での準静的過程だとあまりにもゆっくり系を動かすので，最初に気体の分布が小さな穴を通して左右の箱に一様になってから系を動かすことになり，外に対して仕事ができないのが「0 次」となる．そこから (11) のようにやろうとすると ΔT^{-1} の 1 次で $p_1V_1\log 2$ なる $O(1)$ の量を得なければならなくなり，難しい．

準平衡状態に相対的な準静的過程を準静的過程であると近似して計算した場合の誤差を考える．系を操作する時間 ΔT が大きいとする近似なので，(11) のアナロジーに従うと ΔT^{-1} についての correction $O(\Delta T^{-1})$ が誤差となる．逆に言えば，これが無視できる問題では §1 の定義が有効である．

3 準平衡状態を用いた計算．

準備的な注意[13]．

本題に入る前に [4, 5] と [1] の関連について注意しておく．[4, 5] は慣性項のない Langevin equation (1) に基づく議論なのに対して，[1] は慣性項を含めた

$$\begin{aligned}\gamma dX(t) &= -dP(t) - U_{,x}(X(t),t)dt + \sigma dB(t), \\ mdX(t) &= P(t)dt,\end{aligned} \tag{12}$$

を扱う．このときエネルギーの収支を考えると，

$$dW = dU(X(t),t) + dK(P(t)) + dQ, \quad K(p) = \frac{1}{2m}p^2,$$

と，運動エネルギーを加えねばならない．そうすると，(12) の定常状態 μ_0 は (2) ではなく，

$$\rho(x,p,t) = \frac{1}{Z}\exp(-K(p) - U(x,t)) \tag{13}$$

と，運動エネルギーの寄与を入れなければいけないと思われる．

私は (12) に対応する Fokker-Planck equation を知らない（が，当然，(3) とは異なる）ので，(13) が本当にその Fokker-Planck equation の定常状態になっているかどうか知らない．

また，このケースは数学的には (1) に比べて難しい部分があるらしい[14]．

もっとも，[1] で論じる量は運動量 P に関係しないので，p 積分は分離して行うと分母分子でキャンセルして結局，(2) に帰着する．

以上のことを考えて，[1] のように (12) を扱うのでなく，同じ問題を (1) で扱う．（上に述べたように数字の上では同じ結果を与えるので [1] の結果と比較可能である．）

[1] の理論値の導出．

準平衡状態の例として，[1] に従って，原点に山がある double-well potential $U(x) = \frac{1}{4}(x^2 - A)^2$ $(A \geq 0)$ を考える．但し，以下の議論の筋道は U の具体形にはよらない．

(1) の定常状態は (2) の μ_0 であるが，ポテンシャルの $x > 0$ の谷底 $x = \sqrt{A}$ に粒子がいる状態を初期条件 $X(0) = \sqrt{A}$ $(\rho(x,0) = \delta(x - \sqrt{A}))$ として時間発展を追うと，$A^2/4 \gg kT$ のとき次のように２段階の過程を経て μ_0 に至るはずである：

1. $x > 0$ での緩和（準定常状態 μ への接近）：ポテンシャルの山を越えるのに要する時間は Kramer の公式によれば $\tau_q = \exp((U(0) - U(\sqrt{A}))/(kT))$ となるとのことである[15]．従って，$\Delta T \ll \tau_q$ なる間は粒子は $x > 0$ 側にとどまる．そこでは分布は $x > 0$ に集中したある分布 μ に急速に（緩和時間 $\tilde{\tau} \ll \tau_q$ で）近づくはずである[16]．

[13] この小節は本題ではないので，簡単のため (4) を導いたのと同様の議論を形式的なアナロジーで行う．とばして直ちに次の小節「理論値の導出」に進んでも問題はない．

[14] 正確なことは知らないが，(12) の第２式に dB が入っていない点が何らかの問題を難しくするらしい．

[15] 私はその精密な導出を知らないが，large deviation の方法による数学的に厳密かつ精密な結果も決着しているらしい．

[16] 厳密に言えば，どんなに短い時間でも熱揺らぎによって山越えを起こす確率が微少ながらある．しかし，その大きさは粒子が原点に達する確率に比例するから平衡状態での原点の確率密度 $\rho_0(0) \propto \exp(-U(0)/(kT))$ にほぼ比例するだろう．$U(0)$ が大きければ（障壁が高ければ）その確率は極めて小さい．

準定常状態 μ は，double-well potential U に加えて $x=0$ に無限大のポテンシャルをおいたもの $\tilde{U}$ に対する平衡状態 $\tilde{\mu}$ に近い．近似系 $\tilde{\mu}$ の密度 $\tilde{\rho}$ は

$$
\begin{aligned}
\tilde{\rho}(x) &= \begin{cases} \dfrac{1}{\tilde{Z}} \exp(-U(x)/(kT)), & x>0, \\ 0, & x \le 0, \end{cases} \\
\tilde{Z} &= \int_0^\infty \exp(-U(x)/(kT)) dx,
\end{aligned}
\tag{14}
$$

で与えられる．

2. 山越えと真の緩和（定常状態 μ_0 への接近）：$\Delta T_{tot} \gg \tau_q$ なる時間スケールで見ると，$x>0$ での準定常分布 ρ は $\rho(x,t) \propto \tilde{\rho}(x) \propto \exp(-U(x)/(kT))$ という形を変えないまま全体の比例係数が時間とともに小さくなり，その分 $x<0$ に漏れていく．$x<0$ 側に集中した分布 $(\propto \tilde{\rho}(-x))$ が大きくなり，$x=0$ に関して対称な真の平衡分布 μ_0 に近づく．

[1] では，A を時間変化させる．時刻 t_1 $(A(t_1)=A)$ において準定常状態 μ から出発して，$A(t)$ を次第に小さくして，時刻 t_2 において single-well $(A(t_2)=0)$ にする操作を（情報の）「消去」と呼び，そのときの発熱量や人（エージェント）のする仕事を計算している．これを，ここでの定式化で再現しよう．

近似平衡状態 $\tilde{\mu} \approx \mu$ は (14) で与えられる．μ に相対的に準静的な過程の取り方が重要である．近似系 (14) は原点に高さ無限のポテンシャル U_∞ を加えた系であるから，U_∞ を残したまま $A(t)$ に従って A の値を下げるのが，対応する準静的過程となるべきである．即ち，近似系は

$$
\begin{aligned}
\tilde{\rho}(x,t) &= \begin{cases} \dfrac{1}{\tilde{Z}(t)} \exp(-U(x,t)/(kT)), & x>0, \\ 0, & x \le 0, \end{cases} \\
\tilde{Z}(t) &= \int_0^\infty \exp(-U(x,t)/(kT)) dx, \quad U(x,t) = \frac{1}{4}(x^2 - A(t))^2.
\end{aligned}
\tag{15}
$$

この準静的過程で近似できるのは，粒子が $x>0$ 側にとどまっている確率が高い準平衡状態を通る過程である．この点で今の問題は特殊である．というのは， $A(t_2)=0$ なので，元の系では粒子は途中で必ず原点の（時間とともに低くなった）山を越えて $x<0$ 側にも移動するから，ある時刻から先は (15) は良い近似ではなくなるからである．

そこで，$t_1 < t_m < t_2$ なる時刻 t_m において粒子は $\tilde{\rho}$ が良い近似になっている状態から原点に関して対称な真の平衡状態に移ると近似する．結果が t_m に大きく依存するようならばこの近似は悪いが，t_m 依存性が小さければ良い近似と考えられる．t_m **における分布の変化 (jump) は**単なる粒子の「山越え」だから，**仕事 W や熱量 Q には寄与しない**.

$t_1 < t < t_m$ では系は (15) で近似され，$t_m < t < t_2$ では粒子がポテンシャルの正負両方に広がった分布

$$
\rho(x,t) = \frac{1}{Z(t)} \exp(-U(x,t)/(kT)), \quad Z(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-U(x,t)/(kT)) dx, \quad U(x,t) = \frac{1}{4}(x^2 - A(t))^2, \tag{16}
$$

で近似される．特に $U(x,t_2) = \frac{1}{4}x^4$ である．

$t \neq t_m$ では全ての過程が準静的とみなせるとすると， (9) と (10) から [1] の「情報消去」 $t_1 \to t_2$ において，外界がする仕事は

$$
\langle W \rangle = \langle W(t_1,t_2) \rangle = (F(t_2) - F(t_m+0)) + (F(t_m-0) - F(t_1)),
$$

系の発熱量は

$$
\begin{aligned}
&\langle Q \rangle = \langle Q(t_1,t_2) \rangle = (F(t_2) - F(t_m+0)) + (F(t_m-0) - F(t_1)) \\
&-((\langle U \rangle (t_2) - \langle U \rangle (t_m+0)) + (\langle U \rangle (t_m-0) - \langle U \rangle (t_1))),
\end{aligned}
$$

となる．ここで

$$\begin{aligned}
F(t_2) &= -kT\log\left(\int_{-\infty}^{\infty}\exp(-x^4/(4kT))dx\right),\\
F(t_m+0) &= -kT\log\left(\int_{-\infty}^{\infty}\exp(-(x^2-A_m)^2/(4kT))dx\right),\\
F(t_m-0) &= -kT\log\left(\int_{0}^{\infty}\exp(-(x^2-A_m)^2/(4kT))dx\right),\\
F(t_1) &= -kT\log\left(\int_{0}^{\infty}\exp(-(x^2-A)^2/(4kT))dx\right),\\
U(t_2) &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty}\frac{1}{4}x^4\exp(-x^4/(4kT))dx}{\int_{-\infty}^{\infty}\exp(-x^4/(4kT))dx},\\
U(t_m+0) &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty}\frac{1}{4}(x^2-A_m)^2\exp(-(x^2-A_m)^2/(4kT))dx}{\int_{-\infty}^{\infty}\exp(-(x^2-A_m)^2/(4kT))dx},\\
U(t_m-0) &= \frac{\int_{0}^{\infty}\frac{1}{4}(x^2-A_m)^2\exp(-(x^2-A_m)^2/(4kT))dx}{\int_{0}^{\infty}\exp(-(x^2-A_m)^2/(4kT))dx},\\
U(t_1) &= \frac{\int_{0}^{\infty}\frac{1}{4}(x^2-A)^2\exp(-(x^2-A)^2/(4kT))dx}{\int_{0}^{\infty}\exp(-(x^2-A)^2/(4kT))dx}.
\end{aligned}$$

特に，

$$-F(t_m+0))+F(t_m-0)=kT\log\frac{\int_{-\infty}^{\infty}\exp(-(x^2-A_m)^2/(4kT))dx}{\int_{0}^{\infty}\exp(-(x^2-A_m)^2/(4kT))dx}=kT\log 2$$

および

$$\langle U\rangle(t_m+0))-\langle U\rangle(t_m-0)=0$$

に注意すると，

$$\begin{aligned}
\langle W\rangle &= \langle W(t_1,t_2)\rangle = F(t_2)-F(t_1)+kT\log 2,\\
\langle Q\rangle &= \langle Q(t_1,t_2)\rangle = (F(t_2)-F(t_1))+kT\log 2-(\langle U\rangle(t_2)-\langle U\rangle(t_1))
\end{aligned}\tag{17}$$

となって $\langle W\rangle$, $\langle Q\rangle$ は t_m によらない．これらは [1] の理論値と一致する．[1] によれば，その値はシミュレーションによる実験値（アンサンブル平均）にも近いことが分かっている．

[1] では「書き込み過程」も議論しているが，ここでの定式化で計算した結果はやはり [1] に一致する．(「山越え」の問題が生じないので，準定常状態の理論がそのまま使えて，仕事 $\langle W'\rangle$, 熱量 $\langle Q'\rangle$ とも始状態と終状態の状態量の差で書ける：$\langle W'\rangle=F(t_1)-F(t_2)$, $\langle Q'\rangle=(F(t_1)-F(t_2))-(\langle U\rangle(t_1)-\langle U\rangle(t_2))$.）

かくして [1] の結果を全て再現することができる．

エントロピー生成と計算熱力学．

[1] では double-well potential から出発して原点の山をつぶした ($A(t)=0$) のち，電場 $\delta U=-B(t)x$ をかけて粒子を右の方にゆっくり引っ張っておいてから，double-well の原点の山を再び元の A で指定される高さに持ち上げて，最後にゆっくり（しかし，準平衡状態が壊れない程度に速く）電場を取り除く，というサイクルを「情報消去と情報書き込み」のモデルとして考察している．

(17) から，このサイクルで外界が系にする仕事（のアンサンブル平均）$\langle W\rangle$ の合計は状態量 F の差で書けない部分，即ち，$kT\log 2$ であり，そのエネルギーは系からの発熱 $\langle Q\rangle$ に変わる．即ち，エントロピーが（無駄に＝不可逆的に）$kT\log 2$ だけ増加したことになる．その意味で [3] の主張のような $kT\log 2$ の熱エネルギーが情報消去によって発生したと言える．

このエントロピー生成の由来は，double-well の山が低くなる過程で，山の一方に集中していた粒子が外界に対して仕事をすることなく山を越えて広がってしまうことにある．さらに元を正せば，最初の状態が $x>0$ 側の谷に集中した準定常状態であって真の定常状態ではないので，粒子が山を越えれば真空中に広がる理想気体と同様にエントロピー生成が起こることにある．

結局，計算熱力学の視点からは，次のことが言える．情報を準定常状態に保存すれば消去の過程でエントロピー生成（従ってサイクルにしたときの $kT\log 2$ の net の熱発生）が起こる．ただ，真空中に広がる気体

の例で書いたように，自由エネルギーの無駄遣いをしないような相対的に準静的な過程が存在する．([1] のサイクルでは，電場をかけて粒子を寄せておいてから原点の山を低くすれば良い.)

実際の計算機素子で情報消去を行う場合にそのような相対的に準静的な過程を用いることができるか否かは素子の性質によると思うので，[3] のように現実の素子で熱発生が不可避であると言い切れるかどうかは私にはまだわからない．例えば quantum flux parametron [2] ではどうなのか，後藤先生の議論を教えて頂く必要がありそうです.

4 [1] に関する意見.

今回の考察のきっかけは [1] （他関連計３論文）について意見を個人的に求められたことなので，以上の結論に基づいて意見を述べる.

1. [1] の結論は古典的な熱統計力学を準定常状態に適用することで得られる．即ち，基本的に正しい，と同時に通常の熱力学に対立するものではない.
2. [1] の §1 の最後に 'non-ergodic system like a computer' および 'phase space in which the state point can really go around' とあるが，これらは誤解を招く.
   というのは，著者が実際に computer の '0' や '1' 状態のモデルとして扱っている状態は double-well potential の片側の谷に粒子がいる状態であるが，double-well potential の中で Langevin equation に従う粒子の系は，十分長い時間がたてば熱揺らぎによって反対側の谷に行けるので，この系は ergodic である.
   「ある時間スケールで見たとき」という形容詞で著者の意図を説明しているようであるが，それより長い時間スケールも考えられる状況で non-ergodic という言葉を使うのは誤解を招く．Non-ergodic とせずに，準平衡状態として定式化すれば，計算はそのまま成立して，かつ，誤解はなかったであろう.
3. 計算機の高速化・高集積化に伴って情報処理素子は急速に小さくなっているため，遠からず熱揺らぎが（恐らく量子効果も）無視できないほど小型の素子になる．そのような素子では '0' および '1' 状態を，熱的に（宇宙時間スケールで）安定な平衡状態で実現していては素子の速度が遅すぎるのかもしれない．非平衡状態（準平衡状態）で論理的情報を短い時間保持し，その間に計算をやってしまう，という方向に計算機素子は進むのかもしれない．[1] はそのような可能性を議論したといえるだろう.

5 補足：量子効果について.

宮沢先生から，(i) 量子効果を入れない古典熱力学だけでは矛盾しないか？(ii) 現実の計算機素子では，熱揺らぎが無視できないほど小型の素子ならば量子効果も無視できないのではないか？ との指摘があった.

(ii) については恐らくその通りであろうが，具体的な素子でどうなっているかは [2] を検討しないと私には何とも言えない.（そもそも [2] において発熱が不可避かどうかも，私はその論文を見たことがないので，なんともいえない.）しかし，以下述べるように古典論による検討は全く無意味とは思わない．また，(i) は以下述べるように結論は,「問題ないだろう」である.

第１の論拠． Langevin 方程式 (1) は数学的に正当化されている．即ち論理的に矛盾はない．十分なめらかで遠方で十分速く大きくなる potential，例えば double-well potential，に対しては解が全時間 $t > 0$ にわたって爆発せずに存在することなども証明されている，そうである．この方程式は量子効果を入れず熱的揺らぎのみを入れたものである．即ち，古典力学と熱力学だけの理論は量子力学までいかなくても論理的には well-defined である.

第２の論拠． 前世紀にブラウン運動が発見された．このブラウン運動する粒子は植物の生殖細胞なので，原子や分子に比べて極めて大きいが，１つの粒子（細胞）として運動している．光学顕微鏡で見える大きさで，量子効果は無視できる．他方，水分子の衝突数の揺らぎ（非等方的になること）から不規則に運動すること

が観測される．即ち，量子力学ではなく古典力学の範囲で熱揺らぎのみを考える物理が現実に存在する．(これをモデル化したのが Langevin 方程式に他ならない.)

宮沢先生にならって書くと,「ミクロ」と「マクロ」を分けるパラメータは Avogadro の逆数 $1/N$ 1つではなく Boltzmann の k と Planck の h の2つ．$k > 0$ のまま $h \to 0$ とする極限は consistent ということになる．そのような理論は，植物の生殖細胞のように，原子分子に比べれば大きいが，熱的な揺らぎが無視できない程度には小さな対象に対して有効である．[4, 5] では分子モーターなどへの適用を考えているようであるが，これはそのような大きさの対象であろう．

計算機素子では実際に情報処理を担うのは電子だろうから，熱揺らぎが問題になるほど少数の電子だけで動作する小型の素子ならば，量子力学を無視することはできない，という宮沢先生の指摘はもっともであろう．

しかし，仮に「量子 Langevin 方程式」を考えて計算熱力学を計算し，$kT \log 2$ なる結論を得たとすると，これは h を含まないので，$k > 0$ を固定したまま $h \to 0$ とする極限でもやはり $kT \log 2$ を得る可能性がある．そう考えると，古典論でも $kT \log 2$ を議論できる可能性はある．

第3の論拠． 内的整合性があっても量子効果を入れたとたん消えてしまう現象ならば（即ち，$kT \log 2$ に関して $h \to 0$ が singular な極限ならば），古典論で行う計算熱力学は危険である．しかし，(1) 以下で扱った double-well potential の問題では量子力学でも「近似的基底状態」を考えることができる．

具体的な心配は，量子力学に移ったとき基底状態が「山の向こうまで」広がってしまう点であろう．しかし，原点にポテンシャルの山があるので，量子力学の基底状態の波動関数 ϕ は原点付近で振幅が小さい ($|\phi(0)| \ll 1$)．そこで，$\phi(0) = 0$ という境界条件（原点のポテンシャルの山を無限大とする近似）で解いても，$x > 0$ の側の固有関数は大きく変わらない[17]．即ち量子力学的にも「近似的基底状態」が存在する．この場合,「近似的基底状態」は $x > 0$ 側だけ non-zero の $\phi(x)$ と $x < 0$ 側に集中する $\phi(-x)$ が縮退している．本当の基底状態ではないので縮退しても矛盾しない．

分子軌道法では2個の原子それぞれの周りの電子の波動関数 ϕ_1, ϕ_2 から分子軌道を $\phi_1 \pm \phi_2$ で作る．本当の基底状態はほぼ $\phi_1 + \phi_2$ であって，それはポテンシャルの山を越えて広がっている．原子軌道 ϕ_1, ϕ_2 の overlap が少ないときは近似的基底状態として ϕ_1 あるいは ϕ_2 をとることができる．これらは一方の原子の周囲に電子が集中している状態である．２つの原子が（原子軌道の波動関数の広がりに比べて）遠く離れていれば overlap が少ないので，この近似は有効になる．

このように量子力学に移っても，double-well の一方だけに集中した近似的基底状態を考えることができるので，量子統計力学で「準平衡状態」を考えることも可能だと期待される．その $h \to 0$ 極限として古典的熱統計力学の準平衡状態による議論にも意味があると思う．

参考文献

[1] N. Fuchikami, H. Iwata, S. Ishioka, J. Phys. Soc. Jpn. **12** (1999).

[2] E. Goto, N. Yoshida, K. F. Loe, W. Hioe, Proc. 3rd Int. Simp. Foundations of Quantum Mechanics, **412**.

[3] R. Landauer, IBM J. Res. Dev. **5** (1961) 183.

[4] K. Sekimoto, J. Phys. Soc. Jpn. **66** (1997) 1234.

[5] K. Sekimoto, Prog. Thoer. Phys. Sppl. **130** (1998) 17.

[17] 但し，ポテンシャルの山に比べて谷底が十分広がっていて，基底状態のエネルギーがポテンシャルの山の高さよりも十分低いとする．$h \to 0$ の極限をとるときは零点振動は小さくなるので，ある程度 h が小さくなるとこの仮定は満たされる．