熱力学第二法則と「ゆらぎの定理」の検証実験

大阪大学大学院理学研究科 小林研介

1. 日常を支配する熱力学第二法則

身の周りの出来事を物理的現象として理解しようとするとき、私たちは、熱力学 第一法則(エネルギー保存則)よりも熱力学第二法則(エントロピー増大の法則)の方を、 より切実なものとして感じるのではないだろうか?たとえば、カフェオレは、普通は、い つまでたってもカフェオレのままであり、勝手にコーヒーとミルクに分離することはない。 また、机の上においたコップの中の水が、周りの熱を勝手に吸収して沸騰し始めることも ない。これらの現象は、第一法則を破らないけれども、第二法則に反するのである。この ように、第二法則は、時間の矢を決定し、世の中が不可逆であることを表現する点で、私 たちの日常を支配している。読者の皆さんの中には、「生者必滅」や「覆水盆に返らず」と いう文学的な表現を思い起こす方もいらっしゃるかもしれない。科学史をふりかえってみ ても、私たちが第二法則をいかに強く意識してきたかを理解できる。というのも、後に第 二法則に直結することになるカルノーの定理(1824年)は、エネルギー保存則に先立って 見いだされているのである。

熱力学は、このような私たちの日常経験に基づく主張^{注1)}から出発して構築される 学問体系であり、巨視的な現象に対して定量的な予言性を持つ。それでは、第二法則は、 原子・分子というような微視的なレベルで考えた場合、どのように理解されるのだろうか? 実は、これは大きな難問なのである。というのも、カフェオレの例においても、コップと 水の例においても、それらを構成する原子・分子の運動は微視的に見れば常に可逆であり、 なぜ、可逆な過程からだけからなる系が、エントロピー増大という巨視的な不可逆性を持 つに至るのか、ということは全く自明ではないからである[1]。

このことを説明しようとした試みとして、ボルツマンの H 定理(1872 年)がある。 彼は、古典的な力学系においてエントロピーが増大することを示したと主張した。が、そ れは様々な批判を浴びた。中でも有名なものがロシュミットのパラドックス(1876 年)と 呼ばれるものである。ロシュミットは、運動方程式に微視的な時間反転対称性がある場合、 ある運動の軌道には必ず時間反転した軌道が存在するため、力学系が常に平衡を目指して 時間発展するとは限らないと指摘し、ボルツマンの主張に疑問を投げかけた[1]。 注1)たとえば、熱力学の古典的な教科書である「フェルミ熱力学」には、「(熱力学第二法則を)支持す る実験的根拠は、おもに、第二種永久機関をつくろうとするあらゆる努力が失敗に帰したことにある。」と ある。エンリコフェルミ著、加藤正昭訳「フェルミ熱力学」(三省堂)、p.31.

2. ゆらぎの定理

上にのべた状況は、19 世紀以降 100 年以上にわたって続いてきたのだが、1990 年代に入ると統計物理学分野に新しい展開が生まれ始めた。それが「ゆらぎの定理」を中 心とする、熱力学的な過程に対して厳密に成立する一連の関係式の発見である。それらの 関係式は、系にある変化が起こったときに、それにともなうエントロピー変化分や自由エ ネルギーの変化分の確率分布に関する定量的な表現を与える[1,2]。

「ゆらぎの定理」を説明しよう[1-3]。これは 1993 年にエバンス-コーエンーモ リスによって提唱された。熱浴に接続された微少系におけるエントロピーを考える (図 1)。 「微少系」という意味は、 k_BT 程度の熱ゆらぎの影響を大きく受けるような小さい系、とい う意味である (k_B はボルツマン定数、Tは熱浴の温度)。両者の間には粒子や熱のやりとり があるため、それぞれのエントロピーは時間とともに変化していく。もちろん、熱力学第 二法則があるため、系全体 (熱浴+微少系)のエントロピーは減ることはない。しかし、微 小系におけるエントロピーはゆらぐであろう。ゆらぎの定理は、このような状況において、 微少系における有限の時間tあたりのエントロピー生成率 σ_t を考え、時間tの間にエントロピ ーがA (> 0)だけ増大する確率P($\sigma_t = A$)と、Aだけ減少する確率P($\sigma_t = -A$)との間に

$$\frac{P(\sigma_t = A)}{P(\sigma_t = -A)} = \exp(At) \quad (1)$$

が成り立つことを主張する(図 1)。これは、エネルギー保存則と微視的な時間反転対称性のみに基づいた議論から得られる。

微少系におけるエントロピーの変化量を時間*t*ごとに繰り返して測定する、という 状況を考えよう。(後述するように、このような状況は熱浴中にトラップされた微少系を外 場で駆動する実験などで実際に実現される。)繰り返して実験を行い、数多くのイベントを 集めることによって、エントロピーの変化量に対する確率分布 $P(\sigma_t)$ が得られるはずである。 もちろん、理論的にせよ、実験的にせよ、任意の σ_t に対して $P(\sigma_t)$ を求めることができれば、 我々は、非平衡状態にある微小系の時間発展のすべてを理解できたことになるわけだが、 それは通常は難しい。しかし、ゆらぎの定理は、 $P(\sigma_t)$ がどのような関数であろうとも、式 (1)の関係式が成り立つことを主張する。これが、非常に強い主張であることがおわかりいただけると思う。

さらに、式(1)によれば、長時間(大きな t) においては、右辺が大きいために、エ ントロピーが増大する確率(左辺分子)が非常に大きいことが分かる。一方、ごく短時間 (右辺でt→0とおく)においてはエントロピー増大の確率と減少の確率が同程度となる。 すなわち、微小系に限って言えば、短時間では熱力学第二法則が破れても良い。このよう に、式(1)で表されるゆらぎの定理は熱力学第二法則を定量的に記述する。また、不可逆性 を仮定しないで得られた表現であるにも関わらず、このような議論を可能にしている点で、 上に述べたロシュミットのパラドックスを解決したという見方もできる。

ゆらぎの定理については、いくつかの表現の仕方があり、上に説明したものはそ の一つである。また、ゆらぎの定理と強い関連を持つ関係式としてジャルチンスキー等式 (1997年)やクルックス定理(1999年)なども知られている。本稿では詳しく触れる余裕 はないが、ゆらぎの定理から線形応答理論が導けることも重要である。このことは、ゆら ぎの定理を足がかりとして、線形応答理論の守備範囲を超えて非平衡ダイナミクスを取り 扱う方法論を構築できる可能性を示唆している。

3. ゆらぎの定理を検証する

ゆらぎの定理とそれに関連する厳密な関係式は、巨視的な体系に適用される熱力 学を、微視的な観点から見ることを可能にしてくれる。このことは冒頭に述べた「微視的 に可逆な過程から構成される系がなぜ巨視的には不可逆性を持つのか」という長年の疑問 に大きなヒントを与えてくれるはずであり、実験的にゆらぎの定理を検証することは大き な意味を持つ。

それでは、どうやって、ゆらぎの定理を検証すれば良いのだろうか?原理的には そう難しくない。まず、k_BT程度のエネルギーに対して敏感に応答する単一の微少系を用意 する。そして、この系を熱浴と結合させた状況で、何らかの非平衡状態を作りだし、その 後の微小系の時間発展を逐一追って行けば良い。逆に言うと、制約はこれだけなのだから、 いろいろな実験を考えることができる。そういう意味で、ゆらぎの定理の検証実験は、実 験家にとっては腕の見せ所とも言え、様々な系を用いていくつもの実験が行われてきた[4]。

有名な実験として、微粒子を用いた実験がある(2002年)[5]。水中にミクロンサ イズの微粒子を浮遊させる。光ピンセットで微粒子一個を捕捉しながら一方向にひきずる 際に、微粒子がどのように運動するかを CCD カメラで観測する。微粒子の位置と光ピンセットの移動速度から、微粒子の生成するエントロピーが求められる。微粒子は、ふらふらとブラウン運動をしながらも、ほとんどの場合、光ピンセットの動きに追従して引きずられていく(正のエントロピー生成)。しかし、ごく短時間の間であれば、微粒子がピンセットの動きと逆行する場合がある(負のエントロピー生成)。このことは、小さい確率ではあるものの、微粒子が "環境から仕事を取り出した"と解釈できる。(冒頭の「コップの中の水」の例を思い出して欲しい。)そのような軌跡の出現回数と持続時間を勘定する。これは前節で議論した $P(\sigma_t)$ を、観測時間tを変化させながら求めることに相当する。この実験によって、ゆらぎの定理の式(1)が定量的に検証された。

4. 人工原子を用いた検証実験

近年では、微細加工技術を用いて作製された極小の電子回路を用いて、ゆらぎの 定理の検証実験が行われるようになってきた。微小系を電子が流れるという現象は、微小 系につながっている二本の導線の間で、微小系を介した電子の交換が起こる過程である。 二本の導線の間に電位差Vがある状況を考えよう。ここで導線は、電子溜(でんしだめ)、 すなわち熱浴かつ電子の供給/吸収源の役割を持つ。2008 年、齊藤と内海によって、一定 時間の間に、N個の電子が微小系を通過して左から右の導線に移動するイベントの発生確率 をP(N)とすると、以下の式が成り立つことが示された [6]。

$$\frac{P(N)}{P(-N)} = \exp\left(N\frac{eV}{k_BT}\right) \qquad (2)$$

この式は、N個の電子の移動にともなうエントロピー変化NeV/Tが式に含まれていることか らも分かるように、電気伝導におけるゆらぎの定理を表す[7]。重要なことは、式(2)が電気 伝導に強い制約を与えることである。つまり、電位差Vを設定して、一方の導線から他方の 導線へN個の電子を送り込んだとすると、電位の向きに反してN個の電子が逆流してくる確 率P(-N)が0ではなく、式(2)を満たすように有限である、ということである。もちろん、|eV|が k_BT よりも非常に大きいという強い非平衡状態においては、そのような確率は圧倒的に小 さく観測不可能であろう。しかし、|eV|が k_BT と同程度かそれ以下なら、有限の確率P(-N)の 存在は観測可能な効果を与えると期待される。

これまでに、式(2)を検証した実験として、二種類のものが知られている。本節で は人工原子を用いた実験[7]、次節では電子干渉系を用いた我々の実験[8,9]について述べる。 人工原子とは、半導体や金属を微細加工し、トンネル障壁を作り出すことによっ て、小さい領域(典型的には100 nm以下の領域)に電子を閉じ込めた素子である。閉じ込 められた結果、電子には、クーロン相互作用や量子閉じ込め効果が働くようになり、領域 内の電子の個数は、熱的にゆらぐことなく、固定されたものとなる。しかも、近傍に取り 付けたゲート電極に印加する電圧によって、その領域内の電子数を静電的に一個単位で増 減できる。この素子は、まるで導線につないだ原子のようだ、ということで、人工原子(あ るいは量子ドット)と呼ばれる。

人工原子内の電子数の増減を実時間で観測するためには、その近傍に、量子ポイ ントコンタクトと呼ばれる「電荷検出器」を取り付ければよい。電荷検出器は、極小の電 界効果トランジスタとして働き、人工原子内の電子数に応じてその伝導度を変化させるの で、個数変化を観測することが可能となる。この電荷検出器も、人工原子と同様、微細加 工で作ることができる。人工原子を二つ並べた系の横に、電荷検出器を取り付けると、実 時間で移動した電子数とその方向が分かる(人工原子一つだけだと、人工原子内の電子数 の変化はわかるが、方向までは分からない)。

このような「人工原子二つ+電荷検出器」という系で、式(2)の検証実験が行われた。図 2a)に、トンネル障壁を用いて作られた人工原子AとB、および電荷検出器の模式図を示す。素子全体のサイズは、たかだか1µm程度である。人工原子内の電子数が固定されている状態で、左の導線に電圧V < 0を印加すると、電子が左の導線→原子A→原子B→右の導線と移動していくことが期待される。しかしながら、実際には、熱ゆらぎがあるために、電子は導線や原子の間を行ったり来たりしながら移動する(矢印で示した)。その様子は、近傍に設置された電荷検出器によってとらえることができる。

人工原子に電圧Vを印加し、単位時間あたり(典型的には 0.1 秒~1 秒の程度)に、 電子がどちらの方向に何個流れたか、を観測する。それを何度も繰り返すとP(N)が求まる。 求まったP(N)とP(-N)との比を出せば、式(2)が検証できる、というわけである。まず、電 圧Vが十分に小さい時($|eV| \ll k_BT$)を考える。系は平衡状態にあるが、電子は行ったり来 たりしている。単位時間内に移動した電子数がNであるようなイベントの発生確率P(N)をプ ロットすると、図 2b)のようになる。電子数の平均値は 0 であるが、分布はある程度の広が りをもっている。実験結果によれば、P(N)はN = 0に関して左右対称でP(N) = P(-N)を満 たす。これは、式(2)でV → 0とした場合に合致している。次に、有限のバイアス電圧Vを加 えると、正味の電流が発生する。その場合にも電荷検出器によって、P(N)を実験的に求め ることができる。例えば、図 2c)のような実験結果が得られるであろう。近年の実験では、 P(N)とP(-N)の間に式(2)の関係があることが定量的に確認された[7]。

5. 電子干渉計を用いた検証実験

前節で述べた実験において、電子は(障壁をトンネルできるという事実をのぞけ ば)古典的な粒子として振る舞っている。しかしながら、量子力学の教えによれば、電子 は、波動性も持っているはずである。ただし、一電子のダイナミクスを追跡する実験にお いて電子の量子性が観測可能になるのは、測定の時間分解能が*h/eV*および*h/k_BT*よりも良い ときである(*h*はプランク定数)。しかしながら、現時点では、人工原子と電荷検出器を組 み合わせた実験で、この程度の時間分解能を得ることは難しい。

それでは、電子の量子性が重要になるような状況で、ゆらぎの定理をどのように 検証すれば良いのだろうか?近年、私たちはそのような実験を報告した。以下に説明しよ う[8,9]。

再び、式(2)を見よう。実際に電子を一粒ずつ数えることができなくとも、この式 を検証するためには、移動した電子の個数の平均値(電流値に対応)だけではなく、ゆら ぎも考えれば良い。電流は有限時間tあたりに系を通過した電子の個数の期待値 $\langle N \rangle \equiv \sum_N NP(N)$ から求めることができる。すなわち $I = e\langle N \rangle / t$ である。ここで、式(2)を用いると、

$$\langle N \rangle = \sum_{N} NP(N) = -\sum_{N} NP(N) \exp\left(-\frac{NeV}{k_B T}\right) = -\langle N \rangle + \langle N^2 \rangle \frac{eV}{k_B T} + \cdots$$
(3)

という関係式が成り立つ(ここで、 $N \rightarrow -N$ という変数変換と、 $\exp(x) = 1 + x + \cdots$ という、 |x|が小さいときに成り立つ展開式を用いた)。これを見ると、式(2)があるために、電子の個数の平均値(N)と、分散((δN)²) = (N^2) – (N)²との間に密接な関係が生じることが分かる。 一方、実験的には、電子の個数の分散は、電流ゆらぎ(電流雑音)を測定することによっ て得られる。よって、平均値とゆらぎを求めることで、ゆらぎの定理を(少なくとも部分 的には)検証できそうだ、ということが分かる。

具体的には、以下のように行うことができる[6]。素子に電圧 V を印加した際に電流 I が生じる場合、その電流電圧特性は以下のように V の多項式として書き表すことができる。

$$I = G_1 V + \frac{1}{2!} G_2 V^2 + \frac{1}{3!} G_3 V^3 + \cdots \quad (4)$$

第一項だけを見ると、これはオームの法則であり、系が外場に対して G₁という伝導度を持って線形応答する様子を表している。電圧Vが大きいとき、系は非線形応答を示すようになり、それらは応答係数 G₂、G₃などによって特徴付けられる。次に、電流ゆらぎ S を考えよう。上の議論と同様、電流ゆらぎも印加電圧 V の多項式によって表すことができる。

$$S = S_0 + S_1 V + \frac{1}{2!} S_2 V^2 + \cdots \quad (5)$$

式(3)で行った議論を拡張すると、典型的な揺動散逸関係であるジョンソンーナイキストの 関係式 $S_0 = 4k_BTG_1$ が得られる。これは、ゆらぎの定理が線形応答理論を内包していること の一例である。さらに、Vが少し大きい領域 ($eV \sim k_BT$) では、式(3)などを用いて、それぞ れ、非線形応答と非平衡ゆらぎを特徴づける最低次の係数である $G_2 \ge S_1 \ge$ の間に、 $S_1 = 2k_BTG_2$ が成立することを示せる。この関係式は、非線形・非平衡状態に対するもので あり、線形応答理論を超える新しい関係式である[6]。私たちの実験では、この関係式を実 証した。

図 3a)に、実験に用いた極小の電子干渉計(直径 460 nm)を示す。この素子は GaAs/AlGaAs ヘテロ接合界面の二次元電子系を微細加工して作られた。図に示すように、 電子波は矢印のように干渉系を通過し干渉する。電流計で模式的に示したように、実験で は、干渉系を通過した電流の平均値と電流のゆらぎを精密に測定する。図 3b)に磁場を変化 させた場合の電気伝導度を示す。ここで見られる伝導度の振動は、アハラノフーボーム効 果と呼ばれる電子波干渉によるものであり、素子中を電子が量子的に伝導していることを 示している。私たちは、この干渉系において、電圧を変化させながら、電流とそのゆらぎ を精密に測定した。紙幅の関係で詳しくは述べることができないが、電流ゆらぎ(電流雑 音)の精密測定は技術的に大変面白いテーマであり、私たちが最も工夫したところである。 現時点で、我々は、10⁻²⁹ A²/Hz程度の分解能を達成している。より詳しくは、文献[9]をご 覧いただきたい。

私たちの干渉系は、素子背面にとりつけた電極によって、静電的に電子密度と電子軌道を変調できるようになっている。これは実効的に数多くの素子を測定したことと同じである。平衡状態 (V = 0)の時の結果を見てみよう。図 3c)に伝導度 G_1 と熱雑音 S_0 の関係を示す。明らかに G_1 と S_0 は比例している。これは、ジョンソンーナイキストの関係式の表れである。次に、非平衡成分を見てみよう。電流電圧特性の非線形成分を見れば G_2 を求めることができる。また、電流雑音のバイアス電圧依存性から S_1 を求めることできる。その結

果得られた $S_1 \ge G_2$ の関係を図 3d)に示す。二つの量の間にも明白な比例関係 $S_1 \propto G_2$ があることが分かる。この比例関係は、揺動散逸関係を超える高次の「非平衡揺らぎ関係式」であり、ゆらぎの定理から予想される振る舞いに合致している。

私たちは、同様の実験を磁場中でも行っている[8, 9]。磁場は、系に時間反転対称 性の破れをもたらすため、さらに別の関係式が成立することが分かっている[6]。このよう な時間反転対称性が破れた領域におけるゆらぎの定理の検証は、これまでの古典系におけ る実験では不可能であった。この話題は、非平衡系におけるオンサーガーーカシミールの 相反定理の破れと関わる重要な話題であるが、ここではこれ以上は述べない[9]。

6. むすび

ここでご紹介したゆらぎの定理の検証実験は、高感度の CCD カメラや光ピンセッ ト、微細加工技術、高速エレクトロニクスのような技術が発達して初めて可能になったも のである。微視的には可逆な系が巨視的な不可逆性を獲得していく様子を逐一観察できる、 という事実は、一昔前なら考えられなかったようなスリリングで本質的に新しい展開であ る。歴史を遡ってみれば、アインシュタインのブラウン運動の理論を検証したペランの実 験(1908 年)が思いおこされる[10]。ペランは、溶液中で重力の影響をうけながらブラウ ン運動する微粒子の集団的な振る舞いから、アボガドロ数を精密に求めた。それから一世 紀を経た今、微粒子の集団だけではなく、個々の微粒子、個々の分子や、一個の電子の追 跡さえも可能になっているのである。現代の技術を用いれば、この他にも様々な系を用い て研究を行えるであろう。例えば、現在、MEMS(微小電気機械素子)を研究する分野で は、単一の微小振り子の運動を制御することが可能になっているが、こういう系もゆらぎ の定理を検証するための絶好の舞台となっている。最近では、ゆらぎの定理の検証だけで なく、それを拡張した形で、微粒子を用いたマックスウェルの悪魔の実証実験なども行わ れつつある[11]。

我々の電子干渉系を用いた実験は、量子系ではじめてゆらぎの定理を検証したも のである。このような研究を行う研究分野を、メゾスコピック非平衡統計物理学と呼ぶこ ともできる[12]。まだまだ始まったばかりの試みであるが、今後の実験技術の進展により、 近い将来、量子性を保ったまま、個々の電子の時間発展を追跡できるようになるはずであ る。ゆらぎの定理と量子ゆらぎの関係も実験できるようになるであろう。このような研究 は、観測とは何かという問題意識を中心軸として、熱力学と統計力学、そして量子力学を 相互に橋渡しできるような、物理学の見方に深く関わるものに発展していくものと期待される。

謝辞 本研究は、小野輝男、中村秀司、山内祥晃、橋坂昌幸、知田健作、齊藤圭司、内海 裕洋、R. Leturcq、K. Ensslin、A. C. Gossard の各氏との共同研究による成果です。齊藤 圭司氏には本稿執筆にあたり貴重なコメントを頂いたことに感謝します。本研究の一部は、 最先端・次世代研究開発支援プログラム(課題番号:GR058)および文部科学省科学研究 費補助金新学術領域研究「ゆらぎと構造」(No. 25103003)の補助を受けて行われました。

文献

- 1. たとえば、早川尚男「非平衡統計力学」(サイエンス社)。
- 日本物理学会誌 2008 年 10 月号「特集:線形応答理論から 50 年-非線形・非平衡の物 理学」。最新の解説として、佐々真一、日本物理学会誌:現代物理のキーワード(掲載 予定)。
- 3. D.J. Evans, E.G.D. Cohen, and G.P. Morriss, Phys. Rev. Lett. 71, 2401 (1993).
- 4. C. Bustamante, J. Liphardt, and F. Ritort, Phys. Today 58, No. 7, 43 (2005).
- G. M. Wang, E. M. Sevick, E. Mittag, D. J. Searles, and D. J. Evans: Phys. Rev. Lett. 89 050601 (2002).
- 6. K. Saito and Y. Utsumi, Phys. Rev. B78, 115429 (2008).
- T. Fujisawa, T. Hayashi, R. Tomita, and Y. Hirayama: Science **312**, 1634 (2006); Y. Utsumi, D. S. Golubev, M. Marthaler, K. Saito, T. Fujisawa, and G. Schön: Phys. Rev. B **81**, 125331 (2010);
 B. Küng, C. Rossler, M. Beck, M. Marthaler, D. S. Golubev, Y. Utsumi, T. Ihn, and K. Ensslin: Phys. Rev. X **2**, 011001 (2012).
- S. Nakamura, Y. Yamauchi, M. Hashisaka, K. Chida, K. Kobayashi, T. Ono, R. Leturcq, K. Ensslin, K. Saito, Y. Utsumi, and A. C. Gossard, Phys. Rev. Lett. 104, 080602 (2010); Phys. Rev. B 83, 155431 (2011).
- 9. 小林研介、固体物理 Vol. 46, 519-533 (2011).
- 10. 米沢富美子、「ブラウン運動」(共立出版, 1986).
- 11. S. Toyabe, T. Sagawa, M. Ueda, E. Muneyuki, and M. Sano: Nature Physics 6, 988 (2010).
- 12. 小林研介、数理科学 600, 7-13 (2013).



図1:熱浴に接触している微少系を考える。両者の間には粒子流や熱流があり、それぞれの エントロピーは時間とともに変化していく。時刻0における微少系のエントロピーをSとし たとき、時刻tにおいて、微少系のエントロピーがS+Aである確率と、S-Aである確率を 考える (A>0とする)。ゆらぎの定理は、両者の確率の間には式(1)で表せるような厳密な 関係があることを主張する。



図 2:a) 二つの人工原子 (A と B) が導線につながれている状況を示した模式図。近傍に 電荷検出器も置かれている。b) 印加電圧 Vが十分に小さい場合の移動電子数Nの確率分布 P(N)。c) 有限の印加電圧Vで正味の電流が流れている場合の確率分布P(N)。ただし、b)、 c)に示したデータは概念図であり実際のデータではない。



図 3:a) 測定に用いた直径 460 nm の電子干渉計の原子間力顕微鏡像。電流とそのゆらぎを 測定するための電流計を模式的に示した。b) 電気伝導度 G_1 の磁場依存性。アハラノフーボ ーム効果と呼ばれる電子波干渉が観測される。c) 熱雑音 S_0 を伝導度 G_1 に対してプロットし たもの。ジョンソンーナイキスト関係式 $S_0 \propto G_1$ を示す。d) 新しい非平衡ゆらぎ関係式 $S_1 \propto G_2$ の存在を示す実験結果。