

# 博士論文審査報告書

## 論文題目

Fluctuations and Transports in  
Nonequilibrium Mesoscopic  
Systems

非平衡メゾ系における揺らぎと輸送

## 申請者

氏名

門内 隆明  
Takaaki Monnai

専攻・研究指導  
(課程内のみ)

物理学及应用物理学専攻・統計物理学研究

2007年 3月

近年、半導体等におけるナノデバイスの構築や生体分子モーターの一分子計測などナノテクノロジーの発展に伴い、古典熱力学が適用できないメゾ系の非平衡過程を扱う熱統計力学の新しい枠組みが模索されている。これらの系では環境の影響が大きく、例えば分子モーターのように水に囲まれた系のダイナミクスは過減衰 Langevin 方程式および同値な Fokker・Planck 方程式でよく記述される。さらに、これらの系では働く仕事や吸収する熱を揺らぐ量として計測することが可能である。1990年代に入り、このような系において成立する二つの新しい関係式が発見された。一つは揺らぎ定理と呼ばれ、エントロピー生成が  $a$  という値をとる確率と時間反転過程においてエントロピー生成が  $-a$  という値をとる確率の比が系の性質に依らない簡単な形をもつことを主張する。もう一つは、外部操作によるパラメータ変化により、系がある平衡状態から同じ温度  $T$  の別の平衡状態に変化するとき両平衡状態間の自由エネルギー差が  $-kT \log \exp(-W/kT)$  で与えられることを主張し、発見者にちなみ Jarzynski 等式と呼ばれる。ここで、 $W$  は個々の実験で観測される仕事、 $k$  は Boltzmann 定数、 $\dots$  は観測結果にわたる平均を表す。両関係式とも様々な状況に拡張されている。

本研究では以上の背景を踏まえ、主にブラウン運動やタンパク質の結晶化等を念頭におき、エントロピー生成の揺らぎおよび平衡状態、非平衡定常状態への緩和現象を解析する。前者に関しては、バイアスがかかったランダム・ウォークにおいて揺らぎ定理を簡潔な方法で導出し、ミクロ可逆性を量子系に拡張し Jarzynski 等式と揺らぎ定理の量子力学版を導いた。後者に関しては、中間状態が存在する反応系に Kramers 理論を拡張し中間状態の存在により反応が加速される可能性を示し、さらにバイアスがかかった周期ポテンシャルを例に非平衡定常状態への緩和が Fokker・Planck 方程式の複素固有値問題で扱えることを示した。

本論文は7章からなる。以下に各章の概要と評価を記述する。

第1章は序論であり、研究の背景を概観し、本論文の構成を述べる。

第2章では、Spohn・Lebowitz によるジャンプ過程に関する揺らぎ定理、Wang らによるコロイド粒子を用いた揺らぎ定理の実験的検証、自由エネルギー変化に関する Jarzynski 等式、ミクロ可逆性に基つき古典確率過程について揺らぎ定理と Jarzynski 等式を統一する Crooks の理論、過減衰 Langevin 系の輸送現象を記述する Kramers 理論について簡単に説明する。

第3章では、傾いたラチェット系について揺らぎ定理を導く。この系は、例えば、分子モーター・キネシンのマイクロチューブ上での輸送を記述すると考えられている。まず、ラチェット系の輸送をバイアスのかかったランダム・ウォークで記述する。この際、左右の遷移確率は Kramers 遷移率を用いて計算される。そして、定常状態に関する揺らぎ定理が、左右の Kramers 遷移率の比が局所詳細つりあいを満たすことから導かれる。ここで、エントロピー生成はブラウン粒子に外からなされた仕事を温度で割った量として計

算される。さらに、Langevin 方程式に基づき遷移課程で成り立つ揺らぎ定理を示し、同様の結果を Fokker・Planck 方程式の数値解に基づき導く。通常は証明が複雑な揺らぎ定理を初等的考察で示した意義は大きい。

第 4 章では古典確率過程に関する Crooks 理論の量子開放系への拡張を試みる。古典系では局所詳細釣り合いの条件からミクロ可逆性と呼ばれる条件が導かれ、Crooks は同条件から揺らぎ定理および Jarzynski 等式が導出できることを示した。本章では、まず、Maes による孤立量子系における揺らぎ定理を概観した後、量子ミクロ可逆性を導入する。この条件は初期状態・終状態間の遷移確率と散逸を結ぶ等式である。続いて、この等式から量子揺らぎ定理、量子 Jarzynski 等式を導く。そして、量子ミクロ可逆性を、理想ボース気体の環境と線形に弱結合する非有界ポテンシャルを持つ系に関し影響汎関数の方法で結合の 1 次摂動の範囲で、半古典 Langevin 系に関し Planck 定数の 1 次の範囲で確認する。メゾ系の熱力学に対する量子効果を議論する上で本提案は重要な役割を演じると考えられるが、量子ミクロ可逆性が高次項を考慮した場合に成立するか否かを確認することは今後の課題である。

第 5 章では中間状態が存在する場合に Kramers 公式を拡張する。Kramers は熱揺動を受ける粒子の単一バリア越えの反応率を求めた。近年タンパク質の結晶化などで多重準安定な系における熱輸送が関心を集めており、本章では、対称な 3 連井戸ポテンシャル上の熱揺動する粒子の低温輸送を Fokker・Planck 方程式を用いて考察する。輸送率は Fokker・Planck 演算子の第一励起固有値で与えられる。Fokker・Planck 方程式は温度の平方根を有効 Planck 定数とする Schroedinger 方程式に書き換えることができるので、低温における緩和定数を Schroedinger 演算子の固有値問題の WKB 近似を用いて解析することができる。Schroedinger 方程式に付随する有効 3 連井戸ポテンシャルにおいて各井戸のエネルギー準位がほぼ縮退しトンネル項が準位間隔より大きくなる場合と縮退していない場合の二通りについて緩和定数を求めた。後者の場合には通常の Kramers 公式が再現され、特に正味の活性化エネルギーは 2 つのポテンシャル壁の高さの和となる。前者の場合、通常の Kramers 公式は適用できず、反応率は、正味の活性化エネルギーを 2 つのポテンシャル壁の高さの算術平均で、中央の井戸の曲率を中央と左の井戸の曲率の幾何平均に置き換えた Kramers 型公式で表される。特に活性化因子にポテンシャル壁の高さの平均が現れることから、中間状態として小さいポテンシャル障壁をもつ状態が存在することで緩和が促進されることが結論される。さらに、Fokker・Planck 演算子の固有値を数値的に求め上述の WKB 解析の結果を確認した。3 連井戸ポテンシャルにおいて二つのポテンシャル壁の通過過程が独立ではなく Kramers 理論からのずれが生じ得ることを示したことは熱輸送理論への重要な寄与と考えられる。

第 6 章では傾いた周期的ポテンシャル中の熱拡散系において、周期的初期分布から非平衡定常状態への緩和過程を WKB 法で解析した。平衡状態への

緩和過程をWKB法で扱う手法はよく知られているが、非平衡定常状態への緩和過程についてはFokker・Planck演算子と等価なSchroedinger演算子が一様外場の影響で非エルミートのになるため解析方法はよく知られていない。実際、確率分布関数の周期性から等価Schroedinger方程式の波動関数は外場の正方向に指数関数的に減衰しなければならず、その結果、等価Schroedinger演算子は一般に非エルミートのになる。前章同様、緩和定数はFokker・Planck演算子の第一励起固有値の実部で与えられるので、まず数値対角化法により第一励起固有値を求めた。この結果、第一励起固有値は、傾きが小さい場合には実数に、傾きが大きい場合には複素数になることが見出された。そこで、傾きが小さくポテンシャル極小が存在する場合は周期固有関数を、傾きが大きくポテンシャル極小が存在しない場合には指数減衰固有関数を仮定して、Schroedinger演算子の固有値をWKB量子化条件に基づいて求める。これらの近似理論値は数値計算の結果を良く再現する。指数減衰固有関数に対するSchroedinger演算子のWKB近似は、今回の解析で初めて用いられたもので、その結果は大変興味深い。しかし、当該演算子の数学的構造の解明は今後の課題である。

第7章は論文全体のまとめにあてられる。付録Aでは第5章で導出した3連井戸に関するKramers公式が平均初期通過時刻を用いて導出され、付録Bでは第6章で扱った傾きの大きい場合の緩和定数の摂動計算が詳述される。

以上をまとめると著者は、バイアスがかかったランダム・ウォークにおいて揺らぎ定理を簡潔な方法で導出し、ミクロ可逆性を量子系に拡張しJarzynski等式と揺らぎ定理の量子力学版を導いた。さらに、中間状態が存在する反応系にKramers理論を拡張し中間状態の存在により反応が加速される可能性を示し、バイアスがかかった周期ポテンシャルを例に非平衡定常状態への緩和が扱えるWKB近似を確立した。これらの業績は、メゾスコピック系を扱う理論のフロンティアを拡張し、統計物理学に大きく貢献したと考えることができる。よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。

2007年 3月

#### 審査委員

(主査) 早稲田大学教授	理学博士	京都大学	田崎秀一
早稲田大学教授	理学博士	早稲田大学	相澤洋二
早稲田大学教授	工学博士	東京大学	栗原 進
早稲田大学助教授	博士(理学)	京都大学	山崎義弘
大阪市立大学大学院教授	理学博士	東京大学	中村勝弘