

非平衡定常系の熱力学関係式

東京大学 工学部 物理工学科 KAUST ACP 小松 輝久

1 対象設定

非平衡定常状態とは、例えば、系に複数の温度の異なる熱浴が接触し系内に熱が流れつづけているものの巨視的には時間的に一定の状態が保たれている状態のことである。本稿では、古典的な（多体）粒子系を考える。系のハミルトニアンは系の微視的状态 $\Gamma = \{q, p\}$ および外部操作可能なパラメタ（例えば体積など） ν を用いて $H(\Gamma; \nu)$ で与えられる。系には熱浴が複数（以下、例として2つ）の熱浴が接触しており、それぞれの熱浴の逆温度を β_1, β_2 とする。系の状態はパラメタ (β_1, β_2, ν) を一定に保てば、適切な緩和時間の後に唯一の安定な定常状態に落ち着くと仮定する。また、各熱浴から系へ流れ込む熱流を $J_1(t), J_2(t)$ と書き、時刻 0 から t の間に系に流れ込んだ熱流の積分値（エネルギー移動量）を $Q_1(0, t)$ 等と書く。特に系が (β_1, β_2, ν) で指定される定常状態にある場合の、各熱浴から系へ流れ込む定常熱流を $J_1^{\text{st}}(\beta_1, \beta_2, \nu)$ 等と書く。本稿の結果は、系の微視的状态間の遷移に、局所詳細釣り合いが成立する一般の系について成り立つ。

2 平衡系のクラウジウス関係式

段階的な操作に伴う平衡状態間の遷移について考える。初期に系は、 (β, β, ν) で指定される平衡状態にあるとし、時刻 0 において瞬間的にパラメタを (β', β', ν') に変更したとしよう。系は緩和時間よりも十分に長い時間 τ だけ待てば、 (β', β', ν') で指定される新しい平衡状態に落ち着く。この時、良く知られている様に、以下のクラウジウス関係式が成立する。

$$S(\beta', \beta', \nu') - S(\beta, \beta, \nu) = \beta[Q_1(0, \tau) + Q_2(0, \tau)] + O(\delta^2) \quad (1)$$

ここで、 S はエントロピー、 δ は階段操作の幅を代表する無次元量である。（例えば $\nu'/\nu - 1$ 等）

3 過剰熱

式 (1) を非平衡定常状態 $(\beta_1 \neq \beta_2)$ に拡張することを考えよう。単純な拡張

$$S(\beta'_1, \beta'_2, \nu') - S(\beta_1, \beta_2, \nu) = \beta_1 Q_1(0, \tau) + \beta_2 Q_2(0, \tau) + O(\delta^2) \quad (2)$$

では、右辺に τ に比例した定常的なエントロピー生成の寄与を含むので、そのままの形で S の拡張は出来ない。そこで、大野ら [1] の考えに従って、house keeping 寄与を差し引いた過剰熱に着目してみる。過剰熱の定義は house keeping 寄与をどのように定義するか依存する。我々は

$$Q_k^{\text{ex}}(0, \tau) := \int_0^\tau dt [J_k(t) - J_k^{\text{st}}(\beta_1(t), \beta_2(t), \nu(t))] \quad (3)$$

という定義を用いる。すなわち、時々刻々の瞬間的な操作パラメタの値に対応した定常熱流成分を house keeping 寄与と定義する。現時点では、我々は、この定義が最も自然かつ実際の測定に即した定義だと信じている。

4 拡張クラウジウス関係式

上記の過剰熱の定義を用いると、自然な拡張として以下の関係式を得る。

$$S(\beta'_1, \beta'_2, \nu') - S(\beta_1, \beta_2, \nu) = \beta_1 Q_1^{\text{ex}}(0, \tau) + \beta_2 Q_2^{\text{ex}}(0, \tau) + O(\epsilon^2 \delta) + O(\delta^2) \quad (4)$$

ここで ϵ は非平衡度を表す無次元量である（例えば $\beta_1/\beta_2 - 1$ 等）。しかしながら誤差項 $O(\epsilon^2 \delta)$ の存在によって、上記の関係式は一般の操作に対して充分有用ではない。特に、 ν を非平衡状態 ($\epsilon \neq 0$) で（準静的に）大きく動かすような操作に対しては S の変化を $O(\epsilon)$ までしか記述しない。そこで、誤差項を $O(\epsilon^3 \delta)$ まで高精度化した関係式を求めると、新たな項として熱と仕事の相関によって定まる項が出現することが分かっている [2]。これは非平衡定常系への操作的熱力学の拡張が、それほど単純ではないということを示していることになる。

謝辞

本研究の内容は、中川尚子氏（茨城大学理学部）、佐々真一氏（東京大学総合文化）、田崎晴明氏（学習院大学理学部）、伊藤伸泰氏（東京大学工学部）との共同研究に基づいています。

参考文献

- [1] Y. Oono and M. Paniconi, Prog. Theor. Phys. Suppl. **130**, 29 (1998).
- [2] T. S. Komatsu, N. Nakagawa, S. Sasa and H. Tasaki, J. Stat. Phys. **142**, 127 (2011) [arXiv:1009.0970] ; and references therein.