

A01-001 非平衡ゆらぎの熱力学的体系

京都大学大学院理学研究科 佐々真一

茨城大学理学部 中川尚子

熱力学を非平衡定常状態に適用できるように拡張するテーマは、本研究課題の中心に位置する。本年度は、このテーマに関して大きく進展した。昨年度までの研究により、局所平衡による記述が妥当な系においても、既に提案されていた「大域的熱力学」の難点が明らかになっていた[1]。特に、「非一様系の大域的温度」を明晰に捉えることが問題であった。

今年度は、まず、非一様性が小さい場合に限定して、大域的温度が満たすべき条件を明示的にし、実際にそれを満たす温度を具体的に構成した。この温度は示唆的ではあるものの、過去の膨大な先行研究にあらわれない独創的なものであり、その物理的意味を捉えることができなかった。そこで、この温度を使ってのみ解析される現象を探索した。

その結果、定圧熱伝導下における1次転移が最適な例題であることが分かった。具体的に気液転移を例に説明する。定圧平衡条件下で温度を大きくしていくと、圧力に依存するある転移温度で、体積が不連続に変化する。この場合、温度が転移温度より低ければ、系は全て液体であり、高ければ全て気体である。さて、左に転移温度より低温の熱浴を接触させ、右に転移温度より高温の熱浴と接触させる。そのとき、左側に液体、右側に気体ができて、気液界面がちょうど転移温度のところに生じる、と素朴には想像した。しかしながら、平衡状態における相の決定は、変分原理によって記述されることを思い出すと、熱伝導状態における相も拡張された変分原理で決定されると期待される。もし、矛盾のない変分原理があるとすると、上で書いた大域温度が自然と関わってくることを期待される。そこで、大域温度を用いた拡張された変分原理を用いて計算した。熱浴温度差を固定して、熱浴の平均温度を大きくしていくと、完全な液体状態から空間的な気液共存状態へと不連続に転移することが分かった。そして、さらに平均温度を高くすると、気液界面の位置が変化し、最終的に完全な気体状態になる。また、気液界面での局所温度は、平衡状態における気液転移温度とは異なっている。つまり、平衡系における準安定相が熱伝導下では安定に実現する。

以上の予言は、拡張された変分原理にもとづいているが、実験で検証されたわけではないし、ミクロな記述から導出されたわけではない。しかしながら、与えられた物質の性質（熱容量、圧縮率、熱伝導率）から定量的に計算可能になっている。また、平衡との差異は十分に大きく、いわゆる高次の寄与を問題にしているわけではない。さらにいえば、界面位置の不連続な変化という定性的に新しい現象を予言している。従来の非平衡統計力学の考え方では、局所熱力学があつて、その時空間的にゆっくりと変動した記述として流体力学があつて、さらにその高次の寄与として熱力学の補正が捉えられてきた。それに対し、私たちが見出したのは、未摂動状態というべき局所熱力学の枠内において、大域熱力学による新しく意義深い体系の可能性である。実際、標準的な流体方程式の立場でこの現象を再考すると、界面が任意の位置でとどまる解が全て安定になっていることが分かり、不定問題となっていた。それを乗り越えるために、いわゆる不均一熱力学を流体方程式と結合する試みは提案されていたのだが、理論的には正しくないことも分かった。他のアプローチとして、非平衡統計力学

の分布を決める理論や線形応答理論などを形式的に書き下しても、共存状態を決めることはできないことが分かった。つまり、完全に盲点に位置していたのである。

そこで、(i)実験を行うこと、(ii)数値実験をおこなうこと、(iii)ミクロな力学系から導出することを次の目標に定めた。現在、実験や数値実験は共同研究を模索中である。ミクロからの導出については、そのヒントが得られた段階である。2016年度中には、中川と佐々の共同論文として第一報を公開したい。

その他の成果1：ネーター不変量としてエントロピーを特徴づける研究は、論文として出版され、editors' suggestion に選ばれた[2]。2016年度は、この問題を量子力学にもとづいて解析した[3]。すなわち、平衡状態にある量子多体系に準静操作を行ったとき、熱力学状態空間における有効作用を導出した。この有効作用は、完全流体の作用の空間的均一版と同じ形をとるが、プランク定数が含まれていることが異なる。実際に、量子系としての対称性を「熱時間の様並進対称性」として形式化することができ、それが準静的過程におけるエントロピーの量子期待値が一定であることを導くことが分かった。また、その変換と古典の場合の時間に関する非一様並進の関係も分かった。この結果は現在投稿中である[3]。

その他の成果2：離れた時間スケールをもつ系に対して、ゆらぎと応答の関係と隠れたエントロピー生成がどのように関わっているのかを具体的に調べた。その結果、小さな揺動散逸関係の破れが大きな時間尺度差で蓄積される、という現象が生じることが分かった。つまり、ゆっくり変化する自由度だけで捉えられないエネルギー散逸を速い時間スケールの詳細をみることなく、評価できることを意味する。この典型例を提示し、理論的枠組みを提案した。この結果は論文として出版された[4]。

その他の成果3：ゆらぎを伴う現象の研究に粗視化モデルを用いることは多いが、ゆらぐ熱機関のエネルギー効率はずしも予測できないことを明らかにした。ファインマンラチェットを例にとり、特異摂動法を用いて微視的レベルのモデルから粗視化モデルを導くと、粗視化の段階ごとに隠れたエントロピー生成が生じ、真の値を再構成できなくなっていた。この状況を回避する方法論を見つけるべく、粗視化モデルを用いつつも真のエントロピー生成を再構成する方法を探索し、粗視化レベルのダイナミクスを分解することで正しい値が得られる場合があることを発見した。この結果は現在投稿中である[5]。

参考文献：

- (1) Y. Chiba and N. Nakagawa, *Phys. Rev. E* **94**, 022115/1-10 (2016).
- (2) S.-i. Sasa and Y. Yokokura, *Phys. Rev. Lett.* **116**, 140601/1-6 (2016).
- (3) S.-i. Sasa, S. Sugiura, and Y. Yokokura, Arxiv:1611.07268
- (4) S. Wang, K. Kawaguchi, S.-i. Sasa, and L.-h. Tang, *Phys. Rev. Lett.* **117**, 070601/1-5 (2016).
- (5) Y. Nakayama, K. Kawaguchi, and N. Nakagawa, Arxiv:1609.07073