

## Thermodynamics for Nonequilibrium Steady States

Hal Tasaki (Gakushuin Univ.)

We propose a thermodynamic formalism that is expected to apply to a large class of nonequilibrium steady states. Details can be found in the preprint (cond-mat/0411052) by Shin-ichi Sasa and the present speaker.

**目標：**マクロな物理系の（ミクロに見た）力学的な記述をもとに、系のマクロなふるまいを定量的に導くための枠組みが、（ややせまい意味での）統計力学である。平衡状態に関しては完成された平衡統計力学があるが、それ以外に一般的な枠組みは存在しない。われわれの究極の目標は、非平衡の定常状態に適用できる統計力学をみいだすことである。

歴史をふりかえれば、平衡統計力学は、美しく完成された平衡熱力学を（概念的にも、経験科学としても）基礎としてつくられた。非平衡系の統計力学についても同じ戦略をとるべきであり、まず非平衡系に適用できる熱力学を確立すべきだと大野・Paniconi (1998) は指摘した。われわれは、彼らの提案を発展させ、理論的整合性と実験による検証可能性を慎重に検討しつつ、幅広い非平衡定常状態に適用しうる熱力学 (Steady State Thermodynamics = SST) を構築することを目指す。

**平衡系からの動機付け：**単一の物質からなる流体系では、温度  $T$ 、体積  $V$ 、物質数  $N$  という三つのパラメータを指定すれば、（マクロな視点からは）平衡状態は一意に決まる。Helmholtz の自由エネルギー（以下では単に自由エネルギーと呼ぶ） $F(T; V, N)$  が、この平衡状態の熱力学についての完全な情報をもっており、 $F(T; V, N)$  を適切に微分すれば圧力や比熱などの物理量が得られる。

さらに、自由エネルギー  $F(T; V, N)$  は、熱力学を越えて、平衡状態でのゆらぎを支配している。体積  $V$  の系ふたつを弱く接触させ物質が行き来できるようにすると、一般にそれぞれの系の物質量がゆらぐ。全系が温度  $T$  の環境にあるとき、それぞれの系の密度が  $\rho_1, \rho_2$  という状況が出現する確率は、単位体積あたりの自由エネルギー  $f(T, N/V) = F(T; V, N)/V$  を使って

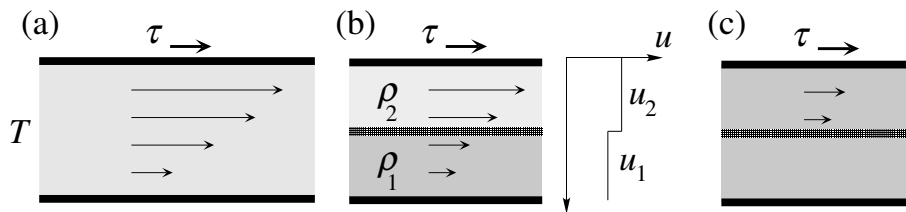
$$p(\rho_1, \rho_2) \propto \exp\left[-\frac{V}{k_B T} \{f(\rho_1) + f(\rho_2)\}\right] \quad (1)$$

と書ける ( $T$  は固定しているので省略)。これは、ゆらぎについての **Einstein の公式** の特別な場合である。

**SST に向けて：**これから、流体にずりを加えた系を例に、現段階での SST の概要を説明する。詳細に入り込む余地はないが、熱力学としての理論的整合性を要請することで、可能な理論の範囲はつよく限定される。

上と同じ系で、図 (a) のように、容器の床を固定したまま容器の天井に一定の力  $\tau$  を加えて動かし、流体にずり的な流れをつくる（左右には周期境界を課すと便利だ）。温度  $T$  の環境でこの状況を長く維持すれば、マクロに見た時間変化はないものの、定常的なエネルギーの供給（容器の天井を通じて流体になされる仕事）と散逸（環境への熱の放出）をもつ

た非平衡定常状態が実現するだろう。このような状態を、 $T, \tau, V, N$  の四つのマクロなパラメーターで指定する。この状態を何らかの意味で特徴づける自由エネルギー  $F(T, \tau; V, N)$  を（原理的には実験で実現可能な）操作を用いて構成する。



**SST 自由エネルギーの操作的な定義：**図 (b) のように、流れに平行な向きにおいた（物質をとおり、かつ左右に動ける）多孔質の壁で隔てられた二つの流体に、等しい大きさのずり力  $\tau$  を加える。さらに、それぞれの系で一定値  $u_1, u_2$  をとるポテンシャルを加え、この状況で定常状態をつくる。ふたつの部分での密度の期待値  $\rho_1, \rho_2$  はポテンシャル差に応じて変わるはずだ。ここで、 $T, \tau$  を固定した際の化学ポテンシャル  $\mu(\rho)$  を、

$$\mu(\rho_1) + u_1 = \mu(\rho_2) + u_2 \quad (2)$$

という関係を通じて定める。これで化学ポテンシャルの差が実験的に求められる。さらに、同様の装置で体積変化をさせた際の仕事をもとに圧力  $p(\rho)$  も測定できる。これらの量は Maxwell 関係式  $p'(\rho) = \rho \mu'(\rho)$  を自動的に満たすので、 $f(\rho) = -p(\rho) + \rho \mu(\rho)$  および示量性  $F(T, \tau; V, N) = V f(N/V)$  により SST 自由エネルギーが定義できる。これを  $V, N$  で微分すると、平衡の場合と同様、 $-p$  と  $\mu$  がそれぞれ得られる。限定された操作群についての、最小仕事の原理が成り立つことも期待される。さらに、図 (b) の設定で  $u_1 = u_2$  とした際、非平衡定常状態での密度ゆらぎは、平衡と同じ (1) にしたがうと予想される。実際、幅広い確率モデルで、ゆらぎの式 (1) が成立することが証明できる。

こうして、**強い非平衡性をもつ定常状態においても、実験的に実現可能な測定をもとにして、平衡の場合と類似した性質をもつ自由エネルギーを構成できるのだ。**

**定常状態と平衡状態の接触：**上の構成法では自由エネルギー  $F(T, \tau; V, N)$  の  $V, N$  依存性のみが決まり、 $T, \tau$  依存性は定まらない。そこで、図 (c) のように、非平衡定常状態と平衡状態を、物質をとおり多孔質の壁で接触させることを考える。この状況で二つの状態の化学ポテンシャルが等しいとすれば、SST 自由エネルギーが完全に決定する。ただし、熱伝導 Boltzmann 気体の具体例などからこのような接触が一筋縄ではいかないことがわかっている。ある種の確率モデルでは、弱接触の方法を使えばわれわれの望む接触が実現できるが、それがどこまで一般的かを見定めるのは今後の課題である。

こうして SST 自由エネルギーが完全に決まれば、エントロピーなどの非平衡量が定義できる。そして、**接触している非平衡状態と定常状態あいだの圧力差 (flux-induced osmosis=FIO) の存在、非平衡性による気液共存点のシフトなどの非線形非平衡現象が予言される。**

本講演は佐々真一氏（東大総合文化）との共同研究にもとづく。詳細についてはプレプリント (cond-mat/0411052) を参照されたい。一般講演 24pYC-4 も本講演と深く関連する。