

# 非平衡定常系における不思議な相関

京都大学大学院理学研究科 伊丹将人、佐々真一

Masato Itami and Shin-ichi Sasa

## 1 はじめに

エネルギーが流れ物質が移動する非平衡状態は、私たちの身の周りにありふれている。あまりにも慣れ親しんでいるので不思議なことだと感じなくなっていることも多い。ところが、自然現象の基礎法則にもとづいて現象を観察すると驚異に満ちていることに気がつく。その不思議さの背後にある論旨を解き明かすことにも科学は寄与してきた。マクロな運動法則を確立し、その多様な振る舞いを分類し、ミクロな世界との接続を明らかにしてきた。そういう点からすると、非平衡定常状態は非平衡現象の中ではもっとも面白みのない対象にもみえる。しかしながら、もっとも深く理解している平衡状態とそれに比べて圧倒的に理解が欠けている非平衡状態の境界に位置するのが非平衡定常系だと考えると、そこにあらわれる非自明な側面を解き明かすことが広く存在する非平衡系の理解に足がかりを与えることになるかもしれない。

この講究録では、非平衡定常系における不思議な相関について議論したい。マクロな系が平衡状態にあるとき、あるところで何かの摂動を加えてもそれが遠方に伝わって系の性質を大きく変えることはない。だからこそ、系の境界の詳細について気にすることなく、物質の性質について議論することができた。ところが非平衡系の場合には、「境界条件依存性」とか「長距離相関」とかの言葉で表されるような現象にしばしば遭遇する。ここで紹介するのはその例のひとつになっている。ただ、その仕組みについては私たちはまだ十分に理解していない。

まず、2節で考察する系を明示的に書く。ミクロな自由度からなる系であるが、境界で非平衡条件が仮定されている。3節で、この振る舞いを現代的非平衡統計力学の知見を踏まえて解析する。4節で運動論的考察を組み合わせることで定量的な結果を得る。そして、不思議なことに、この結果が間違っていることを見る。5節で論点を整理して講究録を終える。

## 2 設定

図1は断熱ピストン問題 [1-9] として知られている設定の一例である。この設定をミクロな力学の立場で具体的に記述する。自由度を持たず断熱材として機能する壁で、無限に長いとみなせる断面積  $S$  の筒を作り、その中に質量  $M$  で断面積  $S$  の仕切り壁を入れる。仕切り壁と筒壁に摩擦はないものとし、仕切り壁が動ける方向に  $x$  軸を取る。左右に質量  $m$  の粒子を  $N$  個ずつ入れ、その外側に質量  $M'$  で断面積  $S$  の壁を入れる。仕切り壁の位置  $X$  と運動量  $P$  を合わせて  $\Gamma_w = (X, P)$  とおく。仕切り壁の速度は  $V = P/M$  である。仕切り壁の

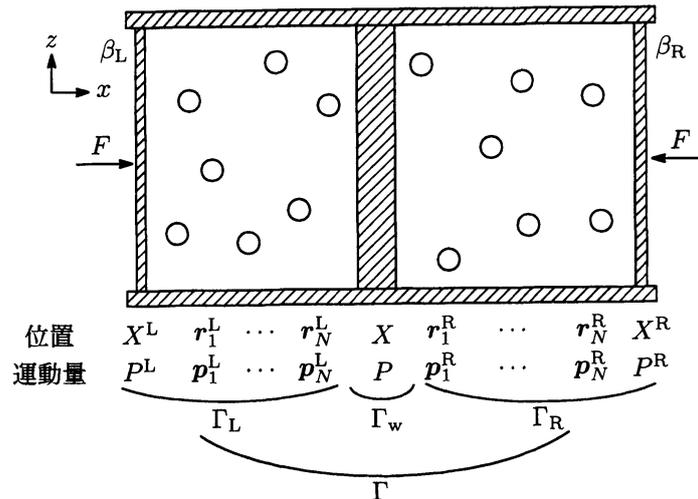


図 1: 設定の概略図

左側の領域にある  $N$  個の粒子と 1 つの壁の力学自由度は  $\Gamma_L = (r_1^L, p_1^L, \dots, r_N^L, p_N^L, X^L, P^L)$  とかける。同様に、仕切り壁の右側の領域にある  $N$  個の粒子と 1 つの壁の力学自由度は  $\Gamma_R = (r_1^R, p_1^R, \dots, r_N^R, p_N^R, X^R, P^R)$  とかける。これより、系の力学状態は相空間上の 1 点  $\Gamma = (\Gamma_w, \Gamma_L, \Gamma_R)$  によって表すことができる。状態  $\Gamma$  に対し、その位置座標はそのまま、運動量座標にマイナスをかけた状態を  $\Gamma^*$  とあらわす。

仕切り壁の運動エネルギー  $H_w(P)$  は  $H_w(P) = P^2/(2M)$  と書ける。仕切り壁の右(左)側の粒子と壁の全エネルギー、つまり、粒子の運動エネルギー、粒子間の相互作用ポテンシャル、粒子と各壁との相互作用ポテンシャル、右(左)端の壁の運動エネルギーを足し合わせたものを  $H_{R(L)}(\Gamma_{R(L)}, X)$  とする。左右の流体の圧力を一定の値に制御するために、両端の壁には仕切り壁の方向に向けて  $F$  の力を加えることにする。この力のポテンシャルは左右で各々  $-FX^L, FX^R$  と表せる。全ハミルトニアン  $H(\Gamma)$  を  $H = H_w + H_R + H_L - FX^L + FX^R$  として定義する。粒子と仕切り壁の運動は、ハミルトンの運動方程式に従って時間発展する。両端の壁にはそれぞれ温度  $T_L$  と温度  $T_R$  の熱浴を接触させる。例えば、具体例のひとつとして、左壁に対してはハミルトンの運動方程式に、 $-\gamma_L P^L/M' + \sqrt{2\gamma_L T_L} \xi_L$  という力を加える [10]。ここで、 $\xi_L$  は  $\langle \xi_L(t) \xi_L(t') \rangle = \delta(t - t')$  を満たすガウス型白色雑音である [11]。右壁の動力学も同じように記述されるとする。

時間間隔  $[0, \tau]$  における力学状態の時間変化(軌道)を  $\hat{\Gamma} = (\Gamma(t))_0^\tau$  と表す。また、 $\Gamma^\dagger(t) \equiv \Gamma(\tau - t)^*$  と定義し、 $\hat{\Gamma}^\dagger = (\Gamma^\dagger(t))_{t=0}^\tau$  と表す。以下、軌道に依存する物理量はカリグラフィーフォントを用いて表すことにする。時刻 0 と  $\tau$  での値の差を表す量を、 $\mathcal{X}^{R(L)} \equiv X^{R(L)}(\tau) - X^{R(L)}(0)$ 、 $\mathcal{H}_{R(L,w)} \equiv H_{R(L,w)}(\tau) - H_{R(L,w)}(0)$  と定義する。右(左)側の流体が仕切り壁に与えたエネルギーを  $\mathcal{W}_{R(L)}$  と記す。明示的には、右(左)側の  $i$  番目の粒子が仕切り壁に与える力の  $x$  成分  $f_{x,i}^{R(L)}(r_i^{R(L)}, X)$  を用いて、 $\mathcal{W}_{R(L)} \equiv \int_0^\tau dt \sum_i f_{x,i}^{R(L)}(r_i^{R(L)}, X) P/M$  と表すことができる。ここで、 $\mathcal{W}_L + \mathcal{W}_R = \mathcal{H}_w$  に注意したい。また、右(左)の熱浴から系に流入する熱を  $\mathcal{Q}_{R(L)}$  と記す。エネルギー保存則により、 $\mathcal{Q}_L = \mathcal{H}_L - FX^L + \mathcal{W}_L$ 、 $\mathcal{Q}_R = \mathcal{H}_R + FX^R + \mathcal{W}_R$  が成り立つ。この講究録では常にボルツマン定数は 1 と置かれ、 $\beta_L = 1/T_L$  などによって逆温度をあらわす。また、後の議論の便利のために、平均逆温度  $\beta \equiv (\beta_L + \beta_R)/2$  と非平衡度  $\delta \equiv (\beta_L - \beta_R)/\beta$  を定義する。

### 3 線形応答公式

$\Gamma(0) = \Gamma_0$  という条件下で経路が  $\hat{\Gamma}$  となる確率密度を  $\mathcal{P}_\delta(\hat{\Gamma}|\Gamma_0)$  と書く。このとき、

$$\frac{\mathcal{P}_\delta(\hat{\Gamma}|\Gamma_0)}{\mathcal{P}_\delta(\hat{\Gamma}^\dagger|\Gamma_0^\dagger)} = e^{-\beta_L \mathcal{Q}_L(\hat{\Gamma}) - \beta_R \mathcal{Q}_R(\hat{\Gamma})} \quad (1)$$

を導くことができる。ただし、 $\Gamma_0^\dagger \equiv \Gamma^\dagger(0)$  とした。この式は、「局所詳細つりあいの条件」もしくは「詳細なゆらぎの定理」とよばれる [12, 13]。

初期分布をカノニカル分布  $P_{\text{eq}}(\Gamma_0) = e^{-\beta H(\Gamma_0)}/Z$  にする。 $Z$  は規格化定数である。 $\mathcal{P}_\delta$  による  $\hat{\Gamma}$  についての期待値を  $\langle \rangle_\delta$  と記す。系が唯一の定常状態に落ち着くことを仮定すると、定常状態における力学状態の確率密度  $P_{\text{st}}(\Gamma)$  は形式的に  $P_{\text{st}}(\Gamma) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \int d\Gamma_0 P_{\text{eq}}(\Gamma_0) \langle \delta(\Gamma(\tau) - \Gamma) \rangle_\delta$  と与えられる。任意の経路依存物理量  $\mathcal{A}(\hat{\Gamma})$  に対して、 $\Gamma(0) = \Gamma$  と固定して平衡条件下で全ての軌道について平均をとった物理量を  $\bar{\mathcal{A}}(\Gamma)$  と定義する。明示的には、

$$\bar{\mathcal{A}}(\Gamma) \equiv \lim_{\tau \rightarrow \infty} \langle \mathcal{A}(\hat{\Gamma}) \delta(\Gamma(0) - \Gamma) \rangle_0 \quad (2)$$

である。以上の定義と (1) より、非平衡度が小さい ( $\delta \ll 1$ ) 場合について  $P_{\text{st}}(\Gamma)$  を

$$P_{\text{st}}(\Gamma) = e^{-\beta H(\Gamma) + \beta \delta [\bar{\mathcal{Q}}_L(\Gamma^*) - \bar{\mathcal{Q}}_R(\Gamma^*)]/2 + O(\delta^2)}/Z \quad (3)$$

と求めることができる。

さて、非平衡定常状態における ( $P_{\text{st}}$  についての) 期待値を  $\langle \rangle_{\text{st}}$ 、逆温度  $\beta$  の平衡状態における ( $P_{\text{eq}}$  についての) 期待値を  $\langle \rangle_{\text{eq}}$  と記す。平衡状態における空間反転対称性より、 $\langle V \bar{\mathcal{Q}}_L(\Gamma) \rangle_{\text{eq}} = -\langle V \bar{\mathcal{Q}}_R(\Gamma) \rangle_{\text{eq}}$  が成り立つことに注意すると、

$$\langle V \rangle_{\text{st}} = \beta \delta \langle V \bar{\mathcal{Q}}_R(\Gamma) \rangle_{\text{eq}} + O(\delta^2) \quad (4)$$

が得られる。これは任意の  $\epsilon = \sqrt{m/M}$  について成立する普遍的な関係式である。

次に、左右の熱浴の温度が等しく、 $\epsilon \rightarrow 0$  の状況を考える。初期時刻で仕切り壁の速度は  $V(0)$  であり、左右の粒子と相互作用しながら運動し、やがて平均的には速度が 0 に減衰する。 $\epsilon$  を 0 にする極限で、この速度の緩和率は 0 に近づく。したがって、仕切り壁の緩和時間が十分に長いので、端の壁で制御されている温度と圧力できまる局所平衡状態への緩和時間が十分に速いと考えられる。この場合には、仕切り壁が運動しているときでも、仕切り壁の位置に対応した局所的平衡状態が維持される。つまり、左右の流体が閉じ込められている領域の体積が変化しないように端の壁が運動する。これは、 $\langle V \bar{\mathcal{X}}^R(\Gamma) \rangle_{\text{eq}} = \langle V \bar{\mathcal{X}}(\Gamma) \rangle_{\text{eq}}$ 、 $\langle V \bar{\mathcal{H}}^R(\Gamma) \rangle_{\text{eq}} = 0$  を意味する。そのとき、(4) は

$$\langle V \rangle_{\text{st}} = \beta \delta \langle V [\bar{\mathcal{W}}_R(\Gamma) + F \bar{\mathcal{X}}(\Gamma)] \rangle_{\text{eq}} + O(\delta^2) \quad (5)$$

になる。時刻 0 から時刻  $t$  までの右側の流体との相互作用による仕切り壁の運動エネルギー増加量を  $K_R(t)$  と記せば、 $\bar{\mathcal{X}} = \langle \int_0^\infty dt V(t) \rangle_0$ 、 $\bar{\mathcal{W}}_R = \langle \int_0^\infty dt dK_R(t)/dt \rangle_0$  とかける。希薄気体極限で妥当な記述と考えられるボルツマンマスター方程式から出発しても (5) と同じ式を得ることができることに注意したい [14]。したがって、平衡状態における  $V(t)$  と  $K_R(t)$  のゆらぎのダイナミクスを評価することができれば、仕切り壁の速度は仕切り壁の自由度だけから求めることができ、 $\langle V \rangle_{\text{st}}$  が求まることになる。

## 4 定量的な議論

定量的な議論をするために、左右の流体が希薄気体の場合を考えよう。左右の流体の温度と圧力が等しい平衡状態では、仕切り壁はブラウン運動をしていると予想され、実際に

$$M \frac{dV}{dt} = -\gamma V + \sqrt{2\gamma T} \cdot \xi + O(\epsilon^3) \quad (6)$$

という形になることを示せる。ここで、 $\gamma$  は摩擦係数であり、

$$\gamma = 4\epsilon F \sqrt{2\beta M/\pi} \quad (7)$$

と計算される。 $\xi$  は  $\langle \xi(t)\xi(t') \rangle = \delta(t-t')$  を満たすガウス型白色雑音である。

次に、 $K_R(t)$  の時間発展方程式を考える。質量  $M$ , 速度  $V$  の仕切り壁と、質量  $m$ , 速度  $v$  の粒子が弾性衝突した場合、仕切り壁の運動エネルギーの変化量  $\Delta K(v, V)$  は、

$$\Delta K(v, V) = -\frac{2\epsilon^2}{(1+\epsilon^2)^2} M(V-v)(V+\epsilon^2 v) \simeq -2\epsilon^2(1-2\epsilon^2)M(V-v)(V+\epsilon^2 v) \quad (8)$$

となる。速度  $V$  の仕切り壁とその右側にいる速度  $v$  の粒子とが衝突する確率密度  $\lambda_R(v, V)$  を用いて、 $K_R$  の時間発展は

$$\frac{dK_R}{dt} = \int dv \lambda_R(v, V) \Delta K(v, V) \quad (9)$$

と書けるはずである。希薄気体の密度は  $F\beta/S$  であり、カノニカル分布を

$$f_{\text{eq}}^\beta(v) = \sqrt{\beta m/2\pi} e^{-\beta m v^2/2} \quad (10)$$

と書くと、 $\lambda_R(v, V)$  は、

$$\lambda_R(v, V) = F\beta(V-v)\theta(V-v)f_{\text{eq}}^\beta(v) \quad (11)$$

となる。これを (9) 式に代入し、公式  $\int_{-\infty}^V dv v^k f_{\text{eq}}^\beta(v) = \epsilon^{-k} \frac{(-1)^k}{2\sqrt{\pi}} \left(\frac{2}{\beta M}\right)^{k/2} \Gamma\left(\frac{k+1}{2}\right) + O(\epsilon)$  を用いると、

$$\frac{dK_R}{dt} = -(1-4\epsilon^2 + \epsilon^2\beta M V^2) FV - \frac{\gamma}{M} \left(\frac{M V^2}{2} - \frac{T}{2}\right) + O(\epsilon^3) \quad (12)$$

を得る。

$V(0) = V$  と固定した下で、(6) 式と (12) 式を積分して、ノイズについて期待値を取ると

$$\bar{x} = \frac{MV}{\gamma} \quad (13)$$

および

$$\bar{W}_R = (-1+2\epsilon^2) \frac{FMV}{\gamma} - \epsilon^2 \frac{F\beta M^2 V^3}{3\gamma} + (V \text{ について偶数次の項}) \quad (14)$$

を得る。(13) 式と (14) 式を (5) 式に代入し、 $\langle V^2 \rangle_{\text{eq}} = 1/\beta M$ ,  $\langle V^4 \rangle_{\text{eq}} = 3/\beta^2 M^2$  となることを使い、(7) を思い出すと、

$$\langle V \rangle_{\text{st}} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{\beta_L - \beta_R}{\beta} \epsilon \sqrt{\frac{T}{M}} + O(\epsilon\delta^2, \epsilon^2\delta) \quad (15)$$

を得る。この式は文献 [5] で得られた結果と線形応答の範囲内で完全に一致している。系全体は高温側に運動しつづけることになる。

## 5 問題

この結果は、健全な解析によって得られたものであり、定量的な答えを与えていると期待される。実際、 $\epsilon$  と  $\delta$  が小さい範囲の漸近的結果として正しいと考えていた。数理として完全な証明にはなっていないが、理論的には合理的に見える。壁近くの物理的過程に対する運動論的考察の部分が性質の違う近似にはなっているが、その部分は運動論的考察として標準的であり、希薄な極限なら何の問題もないように見える。

しかし、不思議なことに、2節で明示的に書いた模型に対して、希薄極限をとっても、(15)式は成り立たない。

$$\langle V \rangle_{st} = 0 \quad (16)$$

が正しい答えである。この結果は簡単に分かる。全ての自由度について運動方程式を足し算すると、重心の運動量の時間変化がわかる。作用反作用の法則から、重心に及ぼす力は熱浴からの摩擦力だけであり、定常状態での速度はゼロである。

2節の設定では、左右の端にある板が受ける力を摩擦力と熱揺らぎだとした。そこで、例えば、その板ががたがたする環境、例えば、周期ポテンシャル下にあったとしよう。このとき、自明にゼロになるわけではない。数値実験を行うと、系全体が低温側に運動するのが観測される。つまり、真ん中にある仕切り板から遠く離れたところの「環境」の変化が系全体の振る舞いを変えてしまうのである。さらに、(15)が成り立つように「左右の壁のモデル」をデザインすることもできるが、こうなってくると何をしているのか分からない。

そもそも、3、4節の議論のどこかが間違っているのも、それを明晰に理解することが大事であろう。現在の段階では、その機構はよくわかっていない。定常状態における力のバランスの存在は、結果として、空間的に長距離の影響を及ぼすのは至極もつともにも思える。そして、これをおかしく思えるのは、遠く離れた境界の詳細に依存しないという「平衡状態」の特殊な性質に慣れているかもしれない。このあたりの「違和感」とか「奇妙さ」とか「自然さ」をもっとすっきりと理解したいものである。

この研究は、科研費 Nos. 22340109, 25103002、および、学振先端拠点事業「ソフトマターと情報に関する非平衡ダイナミクス」によってサポートされた。

## 参考文献

- [1] H. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics* (Wiley, New York, 1985), 2nd ed. p. 53.
- [2] R. P. Feynman, R. B. Leighton, and M. Sands, *The Feynman Lectures on Physics* (Addison Wesley, Boston, 1963), Vol. 1, Chap. 39.4.
- [3] A. E. Curzon, *Am. J. Phys.* **37**, 404 (1969).
- [4] E. H. Lieb, *Physica A* **263**, 491 (1999).
- [5] C. Gruber and J. Piasecki, *Physica A* **268**, 412 (1999).
- [6] C. Gruber and A. Lesne, in *Encyclopedia of Mathematical Physics* (Elsevier, 2006), edited by J.P. Francoise, G. Naber, and T.S. Tsun.

- [7] E. Kestemont, C. Van den Broeck, and M. M. Mansour, *Europhys. Lett.* **49**, 143 (2000).
- [8] M. M. Mansour, A. L. Garcia, and F. Baras, *Phys. Rev. E* **73**, 016121 (2006).
- [9] A. Fruleux, R. Kawai and K. Sekimoto, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 160601 (2012).
- [10] K. Sekimoto, *Stochastic Energetics*, Lecture Notes in Physics (Springer, 2010).
- [11] C. W. Gardiner, *Stochastic Methods*, 4th ed. (Springer-Verlag, Berlin, 2009).
- [12] C. Jarzynski, *J. Stat. Phys.* **98**, 77 (2000).
- [13] K. Hayashi and S. Sasa, *Physica A (Amsterdam)* **370**, 407 (2006).
- [14] M. Itami, S. Sasa (in preparation).