

論文の内容の要旨

論文題目 : Maximum efficiency of heat engines revisited
from stochastic thermodynamics

(熱機関の最大効率再訪)

氏名 : 白石直人

本博士論文では、近年統計力学の分野において活発に研究が行われている「ゆらぐ系の熱力学」の手法を用いることで、「熱機関の最大効率」という熱力学の中心問題に対し、新たな普遍的結果を得ることに成功したので、それについて論じる。

従来の熱力学は、熱ゆらぎが無視できるようなマクロな系に対する現象論的体系であった。これに対し「ゆらぐ系の熱力学」は、ブラウン粒子のような熱ゆらぎが無視できない小さな系を主な対象とするものであり、非平衡統計力学においてこの 20 年ほどで急速に研究が進んだ枠組みである。ゆらぐ系の熱力学では、熱力学第二法則などの従来の熱力学で知られていた関係式のみならず、高次ゆらぎまで考慮することで初めて成立する「ゆらぎの定理」などの新しい関係式なども導かれている。

このような様々な成果が出ている一方で、ゆらぐ系の熱力学は様々な問題点も抱えている。ここで得られた新たな関係式には、数学の技巧の産物という面が強く、その物理的な意味は乏しいものも多い。また、得られた結果のほとんどは小さな系に対してのみ実質的に意味がある関係式であり、具体的な実験系としてはレーザーピンセットで引っ張られたコロイド粒子のような非常に人工的な設定になってしまう、という問題も抱えている。ゆらぐ系の熱力学から、マクロな系に対して物理的に有意義な結果を導き出す道筋を与える

ことは強く渴望されていた。

このような状況に対し私は、熱機関の最大効率というカルノー以来の熱力学の中心問題に対し、ゆらぐ系の熱力学の手法を用いることで新たな法則を得ることに成功した。具体的には、「外からの操作を受けずに定常的に働く自律的な熱機関」と「有限の操作速度の下で働く熱機関」の二つのタイプの熱機関に対し、最大効率の評価を行うことに成功した。前者は、ファインマンラチェットのようなマイクロなモデルから熱電気輸送のようなマクロな現象まで、非常に幅広い対象を含んでいる。後者は、無限にゆっくりと操作された熱機関は実用上意味がないため、現実的な熱機関はすべてその対象に含んでいる。なお熱力学は、最大効率がカルノー効率以下であることは示すものの、カルノー効率の達成方法としては外から無限にゆっくりと操作するという方法しか提示していないため、上記二つのタイプの熱機関について、カルノー効率が達成可能な最大効率なのかという問題に対しては答えを与えてくれない点に注意しておく。本博士論文の結果は、従来 of 枠組みでは得られなかった真に新しい法則を与えるものである。

私はまず、ゆらぐ系の熱力学の枠組みを最も基礎的なレベルにまで分解して構築しなおす (Chap.5)。従来のゆらぐ系の熱力学の理論が系を単位として考えられてきたのに対し、私は可能な一つの遷移のレベルまで理論の最小構成単位を分解し、一遷移レベルで熱力学的構造が存在することを示す。具体的には、ゆらぐ系の熱力学において不可逆性の指標を与える重要な量であるエントロピー生成について、熱力学的性質を保ったまま個々の遷移ごとの寄与に分割する「部分エントロピー生成」というものを導入する。部分エントロピー生成は、一遷移レベルでの熱力学的不可逆性を特徴づける量であるとともに、部分エントロピー生成を全遷移について足し上げることで従来のゆらぐ系の熱力学を回復することが出来るため、部分エントロピー生成はゆらぐ系の熱力学のより基礎的な構成単位であるということが出来る。この分解方法の導入は、私の修士論文の主結果の一つでもある。ここで提示された「遷移ごとに不可逆性の度合いを求める」という考え方は、本博士論文の主結果である熱機関の最大効率を議論するうえで重要な視点となっている。

私は次に、一つ目の主結果である「自律的な熱機関の最大効率」を考察する (Chap.7)。具体的には、自律的な熱機関がカルノー効率達成するための一般的な必要条件の導出を行う。先行研究においては、線形領域では **tight-coupling** 条件がカルノー効率達成の必要十分条件であることは知られていたが、有限の温度差や濃度差で駆動される熱機関についての一般的性質はほとんど議論されてこなかった。これに対し私は、先の視点に基づいてすべての遷移で不可逆的な散逸が発生しない条件を考察することで、自律的な熱機関がカルノー効率に達成するための一般的な必要条件を得ることに成功した。具体的には、遷移レートがあるタイプの特異性を持つことが必要条件であることが分かった。さらに、熱機関のサイズが有限の場合と熱力学極限とみなせるマクロな場合とで、この必要条件を満たす方法は大きく異なっていることが分かった。サイズが有限の場合には、遷移レートがデルタ

関数的な特異性を持つ必要があり、この場合線形領域でカルノー効率達成可能ならば任意の濃度差でもカルノー効率達成可能であるという結果が得られた。一方、熱力学極限とみなせる場合には、線形領域でのみカルノー効率達成可能なケース、ある一定の濃度差までならカルノー効率達成可能なケース、任意の濃度差でカルノー効率達成可能なケースの三通りが存在することが分かった。最後のケースは遷移レートがデルタ関数的な場合に対応し、二番目のケースは遷移レートが連続的だが微分不可能な点がある場合に対応している。二番目のケースは先行研究では議論されたことのない新しいタイプであるが、私は具体的なマクロな熱機関のモデルを構成し、これが二番目のケースとなることを示すことで、二番目のケースが実現可能であることを確認した。

私はさらに、二つ目の主結果である「有限速度で操作される熱機関の最大効率」を考察する (Chaps.9, 10)。具体的には、速度あるいはパワーと効率の間のトレードオフの不等式を導出する。特に有限速度 (パワー) の場合には、効率の上限がカルノー効率よりも真に低くなるのがこの不等式からは示される。私は熱機関がマルコフ的な場合と非マルコフ的な場合とに場合分けし、両者については本質的に異なるアプローチで上記不等式を導出する。

まずマルコフ的な場合に対してトレードオフの不等式を導出する。先行研究では、モデルを限定してオンサーガー行列の性質を考察してパワーと効率を直接計算するという方法が多く用いられていたが、それだと結果がモデル依存のかつ線形領域に限られてしまうという難点を抱えていた。それに対し私は、再び「遷移ごとに散逸を評価する」というアイデアを用いることで、まず「全体のエントロピー生成と (熱浴と熱機関の間の) 熱流の間のトレードオフ不等式」

$$\sum_{j=1} |J_j| \leq \sqrt{\Theta \sigma}$$

を導出した。(J_jは j 番目の熱浴と熱機関の間の熱流、σはエントロピー生成、Θは系の状態に依存した係数)。この不等式はマルコフ的な場合において核となる結果である。この不等式は、非線形領域でも適用可能であり、また時間反転対称性などの特別な対称性は一切仮定せずに成り立つ、非常に一般的なものである。この不等式は、「熱浴と熱機関の間で素早くエネルギーをやりとりしようとするほど、その分だけ余計に散逸が生じなければならない」ということを意味している。得られた不等式は、ダイナミクスが詳細釣り合いを満たしている場合には、線形領域においては等号達成するタイトな不等式になっている。この不等式をサイクル過程に適用することで、パワーと効率の間のトレードオフ不等式

$$\frac{W}{\tau} \leq \beta^L \bar{\Theta} \eta (\eta_{\text{carnot}} - \eta)$$

を得ることに成功した。(W/τがパワー、β^Lは低温熱浴の逆温度、 $\bar{\Theta}$ はΘの適切な平均、ηは効率、η_{carnot}はカルノー効率)。この不等式は、確かに熱機関がカルノー効率に漸近すると、パワーもゼロに漸近することを示している。

次に非マルコフ的な場合に対してトレードオフの不等式を導出する。ここでは、熱機関と二つの熱浴の複合系がユニタリー時間発展するという設定の下で、効率に対する上限を導く。私はまず量子ゆらぎ定理を利用することで、効率を相対エントロピーの表示に書き直した。次に、「二つのオブザーバブルが、作用する領域が十分離れており、作用する時刻が近い場合には、その交換関係は非常に小さくなる」ことを厳密に示すリーブ・ロビンソン限界を用いることで、熱機関が低温熱浴に放出した熱の大半は熱機関近傍にとどまっていることを厳密に示した。最後に、量子情報幾何の手法を当てはめることで、熱の残留度合いと相対エントロピーを結び付け、一サイクルにかかる時間 τ を用いた効率の上限値

$$\eta \leq \eta_{\text{carnot}} - \frac{(Q^L)^2}{8\beta^L Q^H j_{\text{max}}} \left(\frac{2v}{\mu} \tau + C \right)^{-D}$$

を証明することに成功した。 (Q^L, Q^H) はそれぞれ低温熱浴への放熱、高温熱浴からの吸熱、 D は次元、 $j_{\text{max}}, v, \mu, C$ は熱浴のハミルトニアンと格子形状に依存した正定数)。この不等式は、有限時間のサイクルにおいては効率がカルノー効率を真に下回ることを示している。

私は、「外からの操作を受けずに定常的に働く自律的な熱機関」と「有限の操作速度の下で働く熱機関」の最大効率について、マクロな熱機関においても有意義な普遍的結果を得ることに成功した。前者については、その最大効率はカルノー効率であるが、カルノー効率達成のためにはあるタイプの特異性が遷移レートに必要であることを明らかにした。後者については、その最大効率はカルノー効率を真に下回ることを、具体的に効率の上限値を証明することで明らかにした。