

令和元年6月17日現在

機関番号：12101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K05196

研究課題名(和文)非線形な環境影響を含む生体分子モデルと機能=揺らぎ関係

研究課題名(英文)Nonlinear effect of nonequilibrium fluctuations and mesoscopic models

研究代表者

中川 尚子(Nakagawa, Naoko)

茨城大学・理工学研究科(理学野)・教授

研究者番号：60311586

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：非平衡下においた微視的モデルの定常状態から粗視化ダイナミクスを精密に導出し、粗視化後の運動は真のエネルギー散逸量を正しく再現しないことを示した。次に異なる微視的モデルを取り上げ、その非平衡ブラウン運動が今まで知られていない新しい形のランジュバン方程式で再現できることを見出した。

また、熱伝導系の非平衡エントロピーを数値実験測定し、相加性と示量性が同義でないことを示した。結果を説明するために熱伝導系全体を特徴付ける温度概念として大域温度を提案し、これに基づく熱力学形式と変分原理を展開、平衡状態では不安定とされる過冷却状態が熱流により安定化されることを予言した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

メゾスコピックレベルの観測結果だけからエネルギー収支はわからないという結論は、今後のメゾスコピックマシンの研究のあり方に影響を及ぼす。平衡ブラウン運動を記述する方程式を非平衡ブラウン運動に素朴に拡張適用できないとの結論は、新しい方程式の簡潔な形式とともに、非平衡ブラウン運動についての新しい研究の必要性を示す。非平衡定常系全体を特徴付ける大域温度、およびそれに基づく変分原理から得られた予言が実験的に検証されれば、過冷却状態の安定化という未知の現象が解明され、様々な非平衡現象に新しい方法論を提供することができる。

研究成果の概要(英文)：First, we derive coarse-grained dynamics in nonequilibrium steady states for a model defined in a microscopic description. It is shown that the dynamics after coarse-graining does not provide the true amount of energy dissipation. Second, we identify that a new type of the Langevin equation which reproduces a directional Brownian motion in a Rayleigh piston driven by a temperature difference.

Third, numerical measurements of non-equilibrium entropy are performed for heat conduction systems, where the additivity undoes the extensivity in entropy. Then, we propose global temperature for the whole heat conduction system, which leads to thermodynamic frameworks and variational principle for heat conduction systems. It is predicted that the supercooled states, which are unstable in equilibrium, become stabilized by the heat flow.

研究分野：非平衡熱力学

キーワード：非平衡定常状態 大域温度 変分原理 過冷却状態の安定化 粗視化ダイナミクス ランジュバン方程式

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

非平衡状態にある系の熱力学構造を微視的レベルから研究する基盤として局所詳細つりあいが確立され、非平衡統計力学研究は大きく進歩した。ゆらぎの定理や Jarzynski 等式などの熱力学第二法則と関わる成果は広く知られるようになり、その結果を利用した実験研究への展開も進んでいる。メゾスコピック系を微細操作する技術の発達により、生体分子や機能分子へ応用を念頭に置いた非平衡統計の研究が国内外の研究者により進められている。

### 2. 研究の目的

メゾスコピックスケールに属する生体分子は、非平衡下で形状も熱力学量も大きく揺らぎながら物質輸送のような機能を果たす。このような機能への熱力学的理解が必要とされる一方で、そもそも熱力学研究を可能とする正当なモデル化の方法が論じられていない。生体分子の機能発現は形状などの変化を伴い、その際に周囲に影響を与え揺らぎの性質も変えてしまう。このような複雑さは非平衡で特に現れやすい。例えば、平衡系では、揺動散逸定理を満たすランジュバン方程式を用いて系のダイナミクスをモデル化することができる。立体構造を参照した生体分子の現象論的モデルでも、この前提に立つのが通常である。しかしながら、非平衡におかれ大きな揺らぎが無視できない場合は、系の状態によって周囲からの揺動力や散逸のあり方が時々刻々変わっていく。この場合、揺動散逸定理を満たすランジュバン方程式では系のダイナミクスを表現することができない。生体分子では、大きな揺らぎが本質的で、かつ、形態変化が重要な意味を持つため、まずは非平衡での環境影響を取り込んだモデル化の方法を探求しなければならない。本研究計画では、この点を意識して、メゾスコピック系ダイナミクスのモデル化を探究する。

### 3. 研究の方法

本研究計画では、微視的ダイナミクスから構築され過去研究も豊富ないくつかのモデル系を取り上げ、系を非平衡定常状態においた場合のメゾスコピックダイナミクスを取り上げる。微視的モデル系設定ののち、分子動力学計算を用いた数値実験により、非平衡定常状態でのメゾスコピックな揺らぎの統計的性質や非平衡熱力学量の特性を取り出す。最近構築された非平衡状態での熱力学量を定量化する方法を、採用した微視的モデルに適用し、その数値実験結果をもとに、非平衡状態での熱力学特性を吟味検討する。これらの結果を基盤とし、メゾスコピックダイナミクスを再現する新しいモデルを探索する。

### 4. 研究成果

- (1) 非平衡状態に置かれた熱力学系を部分系に分割して記述することが正当化できるか否かを吟味するため、正常熱伝導を示す次元鎖モデルを採用し、熱伝導状態を保持しながら系を二つに切り離す数値実験を行った。この吟味を行う準備として、まず、系の境界での熱測定だけから精度よく非平衡エントロピーを決定する方法を考案した。計測した非平衡エントロピーは、伝統的な局所平衡仮説に従い定義された局所平衡エントロピーの空間積分値とよく合致することがわかった。次に、正常な熱伝導を示す系を分割する数値実験を行なった。その結果、非平衡エントロピーの相加性と示量性の両者が成立していることを示すことができた。ただし、示量性と相加性が成立する条件が異なっていた。この事実は、平衡熱力学での基本性質である相加性と示量性の同義性をそのまま熱伝導状態に拡張して使ってはいけないことを意味し、今後、非平衡状態の熱力学的議論を行う際の重要な指針として位置付けることができる。
- (2) 生体分子は次元鎖が鎖内の相互作用により三次元的形状に折りたたまれた系であり、分子内や分子間の結合を変化させると、機能発現が起こる。結合の出現や消滅を熱力学的見地から特徴づけることは発現機構の理解に必要である。そこで、次元鎖の一部に結合が現れたり、鎖が分割されたりした場合の熱力学的状態の変化を詳細に調べた。数値実験により、固定や分割に伴うヘルツホルム自由エネルギーの変化量を同定した。平衡状態では、分割による系の自由エネルギーの変化量はほぼゼロ、つまり、可逆的な分割はほぼゼロの仕事量で実現できると予想するのが通常である。ところが数値実験の結果はこの予想を裏切り、分割に伴う自由エネルギー差は鎖の長さとともに増大した。これは自由エネルギーの相加性の破れを意味する。このような非自明な結果の原因を探るため、分割作業中の揺らぎを精査した。系の揺らぎは主に基準振動(フォノンモード)に支配されており、次元鎖に余分な結合がない領域の長さが増えると増大した。もっとも簡単なモデル系として調和振動子次元鎖ではこの増大の仕組みと基準振動の関係を明らかにでき、異常な自由エネルギー変化は分割や結合生成に伴って起こる普遍的な現象であることがわかった。
- (3) ナノマシンに現れ得る新規性を論じるための枠組みとして非平衡系に適用できる熱力学が必要であるが、平衡熱力学と同等な強力さを持つ枠組みはまだ存在しない。そこで、(1)(2)の研究で得た非平衡定常状態の熱力学的性質の知見を生かし、新たな熱力学形式を提案する研究に取り組んだ。局所平衡仮説がよく現象を説明する熱伝導系を取り上げ、非平衡状態にある系全体を大域的に扱う方法論を構築した。さらにこの方法論の適用例とし

て熱伝導下での気液転移を取り上げ、熱伝導状態での気液界面の位置を決定する変分原理を提案した。熱伝導系全体の粒子による平均運動エネルギーから大域温度を定義し、この大域温度一定のもとで系全体の自由エネルギー最小となる状態が実現されるとすると、気液界面付近では平衡熱力学的には不安定な過冷却状態が熱流により安定化されることになった。大域温度を用いた熱力学形式もこの変分原理とコンシステントに展開できることを示し、非平衡下での過冷却状態の安定化という明確な予言を与えた。

- (4) 生体分子の機能の現れ方のひとつとして、方向性ブラウン運動はよく観察され、研究されている。このとき我々の観測にかかるのは粗視化された状態であり、実際には観測できない隠れた自由度が無数に存在する。特に非平衡状態では、観測にかかる自由度以外からのエネルギー散逸が重要な意味を持つ。そこで、微視的ダイナミクスから設計された系と観測自由度だけに粗視化した系を比較し、両者におけるエネルギー散逸の整合性を問う理論研究を行った。まず、非平衡状態で正しい粗視化ダイナミクスを表す発展方程式を得るためにファインマンラチェットをモデル系として取り上げ、この系の微視的モデルを設定した。次に、精緻な特異摂動法を適用することにより、このモデルの粗視化ダイナミクスを書き下した。微視的記述と粗視化記述の両方の方程式に基づきエントロピー生成をそれぞれ計算したところ、粗視化段階を上げるたびに隠れたエントロピー生成が生じ、非平衡である限り微視的記述と粗視化記述の間にはエネルギー散逸量に整合性を保てないことが明らかになった。
- (5) 非平衡下のメゾスコピック運動を研究するために、ランジュバン方程式を利用することは多い。この際、揺動散逸定理に依拠したランジュバン方程式に、非平衡効果を加法的に加えた方程式を用いるのが通常である。しかしながら、非平衡では揺動散逸定理は破れることが知られており、生体分子のように状態変化が揺らぎの性質まで変えうる系では、揺動散逸定理に依拠しない記述方法を模索する必要がある。そこで、方向性ブラウン運動を生む標準モデルである熱伝導下レイリーピストンを取り上げ、この運動を記述するランジュバン方程式が存在するかを問うた。微視的レベルから構成した数値実験を行い、標準的な観測量であるブラウン運動の長時間変位について、その統計的性質を決定した。その上で、この性質を再現する有効ランジュバン方程式を同定した。得られた方程式は、見かけ上は揺動散逸定理を満たすが、抵抗係数が速度の一次項を含む形となった。この形は平衡状態のランジュバン方程式からは予想できず、これまで報告されたことがない。見かけ上は揺動散逸定理を満たすにも関わらず、非平衡独自の抵抗係数のために、方向性ブラウン運動を生み出すことができるという表現になっていた。

## 5. 主な発表論文等

### 〔雑誌論文〕(計3件)

Nakayama Yohei, Kawaguchi Kyogo, Nakagawa Naoko, Unattainability of Carnot efficiency in thermal motors: Coarse graining and entropy production of Feynman-Smoluchowski ratchets, *Physical Review E*, 査読有、vol. 98, 022102p1-p20, 2018.  
DOI: 10.1103/PhysRevE.98.022102

Nakagawa Naoko, Sasa Shin-ichi, Liquid-Gas Transitions in Steady Heat Conduction, *Physical Review Letter*, 査読有、vol.119, 260602p1-p6, 2017.  
DOI: 10.1103/PhysRevLett.119.260602

Chiba Yoshiyuki, Nakagawa Naoko, Numerical determination of entropy associated with excess heat in steady-state thermodynamics, *Physical Review E*, 査読有、vol. 94, 022115p1-p10, 2016.  
DOI: 10.1103/PhysRevE.94.022115

### 〔学会発表〕(計32件)

中川尚子、佐々真一、熱伝導下気液共存状態の相加性、日本物理学会第74回年次大会、2019

舘享祐、中川尚子、熱伝導下の長距離相互作用一次元系における圧力の非平衡度依存性、日本物理学会第74回年次大会、2019

Naoko Nakagawa, Global thermodynamics and linear response theory for liquid-gas transitions under heat conduction, *Entropic Fluctuations in Mathematics and Physics*, 2018

中川尚子、佐々真一、非平衡熱力学と平衡ポンピングの関係、日本物理学会 2018 年秋季大会、2018

瀨谷敦雅、中川尚子、断熱ピストンにおける方向性ブラウン運動の粗視化、日本物理学会 2018 年秋季大会、2018

舘享祐、中川尚子、一次元長距離相互作用粒子系での熱伝導下気液界面の研究、

日本物理学会 2018 年秋季大会、2018  
中川尚子、佐々真一、熱伝導状態の熱力学構造における非平衡度の役割、日本物理学会第73回年次大会、2018  
甲斐悠也、中川尚子、熱伝導下にある二次元粒子系における過剰熱と局所平衡エントロピーの関係、日本物理学会第73回年次大会、2018  
松本良太、中川尚子、切断と修復を繰り返す二次元二重鎖モデルのゆらぎ、日本物理学会第73回年次大会、2018  
瀬谷敦雅、中川尚子、数値実験に基づく方向性ブラウン運動の粗視化、日本物理学会第73回年次大会、2018  
網代綾乃、中川尚子、過剰熱測定による非線形振動子の引き込み転移の特徴付け、日本物理学会第73回年次大会、2018  
Yuya Kai, Naoko Nakagawa, Nonequilibrium entropy for two-dimensional Lennard-Jones system in the heat conducting states, International Symposium on Fluctuation and Structure out of Equilibrium 2017, 2017  
中川尚子、佐々真一、熱伝導下における気液相転移の大域熱力学2、日本物理学会 2017 年秋季大会、2017  
中川尚子、佐々真一、熱伝導下における気液相転移の大域熱力学3、日本物理学会 2017 年秋季大会、2017  
竹井大貴、中川尚子、一次元鎖の可逆的切断に伴う自由エネルギー変化の異常性、日本物理学会 2017 年秋季大会、2017  
甲斐悠也、中川尚子、熱伝導下にある二次元粒子系における非平衡エントロピー、日本物理学会 2017 年秋季大会、2017  
中川尚子、佐々真一、熱伝導下における気液相転移の大域熱力学、日本物理学会 第 72 回年次大会、2017  
中川尚子、佐々真一、局所平衡に基づく非平衡定常状態熱力学の構築、日本物理学会 2016 年秋季大会、2016  
Naoko Nakagawa, Yoshiyuki Chiba, Entropy for heat conduction states determined from excess heat, International Symposium on Fluctuation and Structure out of Equilibrium 2015, 2015  
Naoko Nakagawa, Non-equilibrium entropy determined by excess heat measurement for heat conducting one- dimensional lattice, New Frontiers in Non-equilibrium Physics 2015

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

(1)研究分担者

(2)研究協力者

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。