

# エントロピー最大原理の非平衡への拡張 — ミクロ力学からの構成と実験への予言

佐々 真一（京大 理）

（共同研究者は最後に紹介します）

熱場の量子論とその応用

@ 京都 2019/09/03

# PART I

## 変分原理の誘惑と罠

# 魅惑のポイント1

## 「美しい」

例：最小作用の原理

力学：微分方程式による局所的な記述



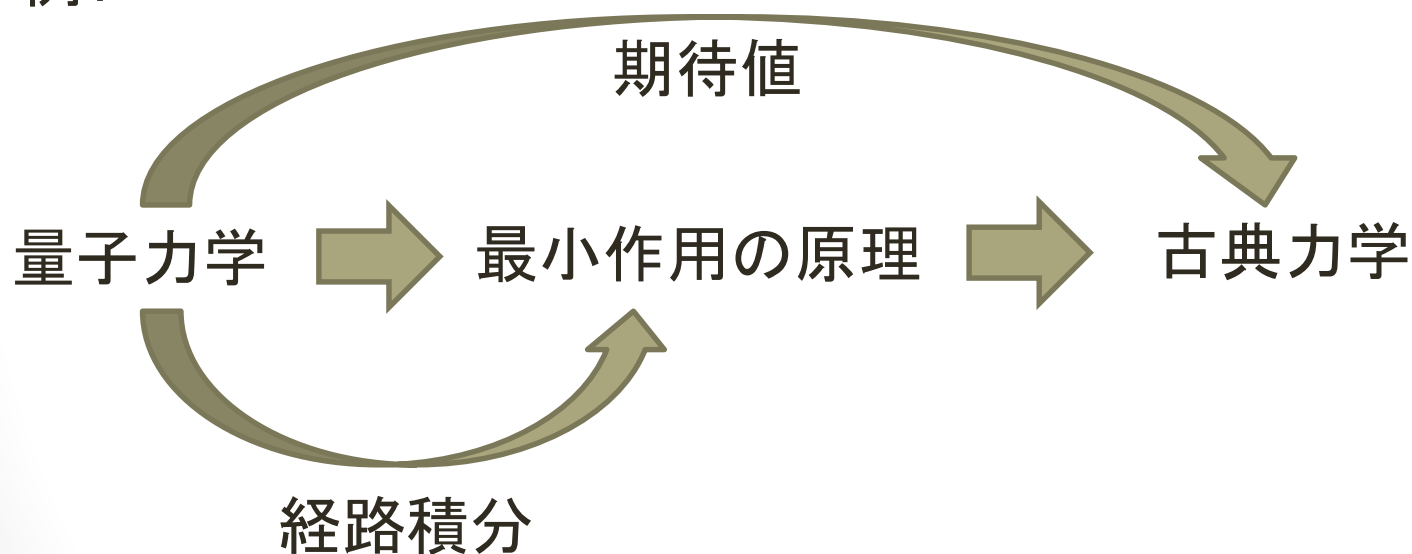
微分方程式の解を大域的に特徴づける

見通しがよくなる、計算が簡単になる、  
構造(対称性など)が分かりやすくなる・・・

# 魅惑のポイント2

## 「新しい体系の創出」

例:



変分構造が未知の体系を示唆

# 非平衡系における変分原理 — 色々 —

最小散逸原理

最小発熱原理

エントロピー生成最小原理

最大流速原理

過剰エントロピー生成最小原理

大偏差原理

相加性原理

綺麗なバラには  
はとげがある

# 綺麗なバラにはとげがある

## 標準的な批判

「既知の結果を言い直しただけ。」

「実験への予言がない。」

「その世界で閉じていて、他と関係ない。」

....

「物理じゃない！」(無意味語..)

形式的な議論で、「特定の専門家が」好きなのは分かるが、「科学全体の発展」には関係ないことも多い。

# 変分原理の提案 (普通の)研究への要請

「既知の理論で導出されていない結果を含む。」

「実験への新しい予言を与える。」

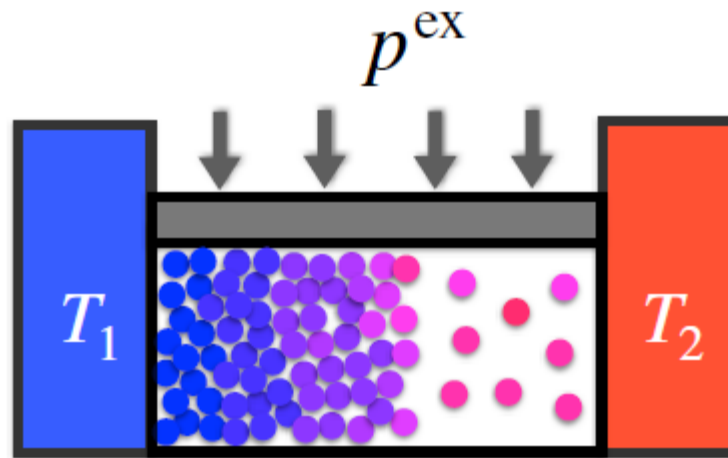
「他の理論との新しい関係が見える。」

....

「物理！」(無意味語..)

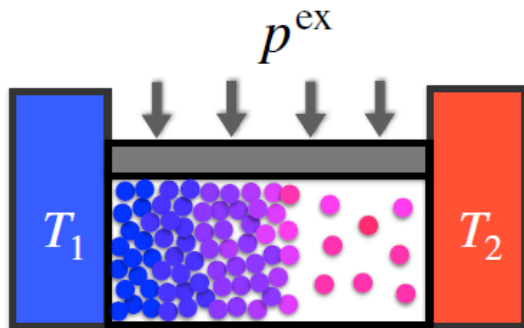


# 現象例



界面温度は？

# 現象例：簡単な考察



界面位置を指定

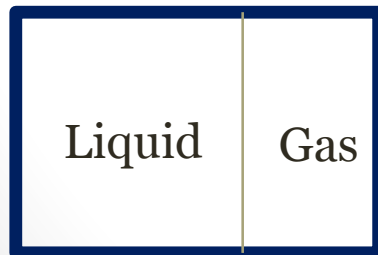
熱流が空間的に一定  $\Rightarrow$  温度場

圧力が空間的に一定  $\Rightarrow$  密度場

界面位置を決める原理？

例：化学ポテンシャルの連続性

$\Rightarrow$  界面温度 = 平衡転移温度



平衡定積相共存

化学ポテンシャル連続  $\Leftrightarrow$  圧力一定

# 講演のメッセージ

熱力学変分原理 - 復習

非平衡熱力学変分原理 - 現代的概説

オンサーガ原理、エントロピー生成最小原理

新しい変分原理 - 最近の研究から

「修正エントロピー」最大原理

セミマクロからの導出と実験への予言

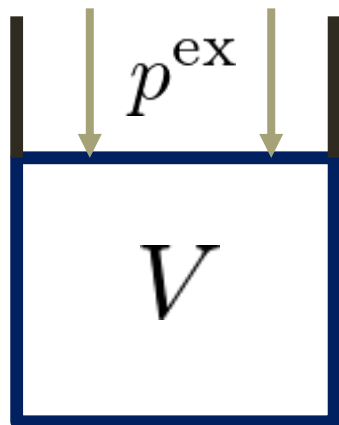
(5分)

## PART II

# 熱力学変分原理 とその拡張

# 平衡系の変分原理1

例1



$$E_{\text{tot}} = E + p^{\text{ex}}V \quad (\text{エンタルピー})$$

$$\text{エントロピー関数} \quad S(E, V)$$

変分関数

$$\mathcal{S}(V; E_{\text{tot}}, p^{\text{ex}}) \equiv S(E_{\text{tot}} - p^{\text{ex}}V, V)$$

変分公式 (エントロピー最大原理)

$$\mathcal{S}(V_*; E_{\text{tot}}, p^{\text{ex}}) \geq \mathcal{S}(V; E_{\text{tot}}, p^{\text{ex}})$$

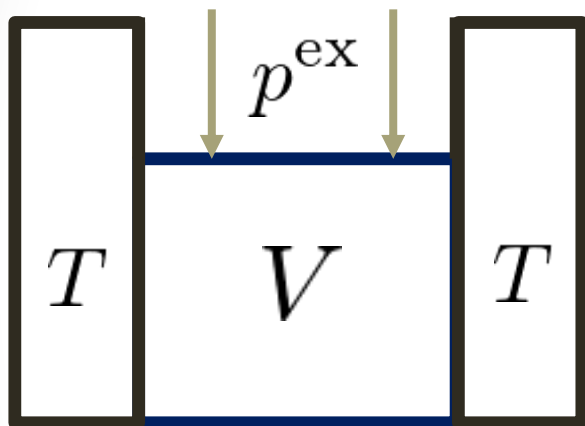
等圧断熱環境で  
平衡値  $V_*$  を決める

熱力学第2法則から証明

$$p^{\text{ex}} = - \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_S$$

# 平衡系の変分原理2

例2



等圧等温環境で  
平衡値  $V$  を決める

自由エネルギー関数  $F(T, V)$

$$F(T, V) \equiv \min_S [E(S, V) - TS]$$

変分関数

$$\mathcal{G}(V; T, p^{\text{ex}}) \equiv F(T, V) + p^{\text{ex}}V$$

変分公式(自由エネルギー最小原理)

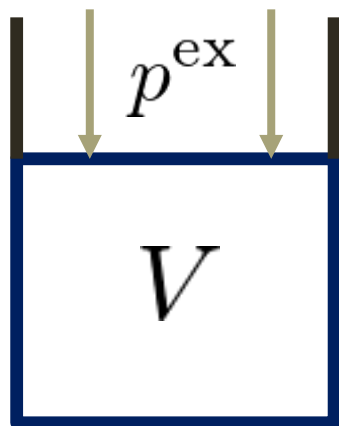
$$\mathcal{G}(V_*; T, p^{\text{ex}}) \leq \mathcal{G}(V; T, p^{\text{ex}})$$

熱力学第2法則から証明

$$p^{\text{ex}} = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$$

# 変分原理からの発展1

例1



変分公式(エントロピー最大原理)

$$\mathcal{S}(V_*; E_{\text{tot}}, p^{\text{ex}}) \geq \mathcal{S}(V; E_{\text{tot}}, p^{\text{ex}})$$



ゆらぎ公式(Einstein)

$$P(V; E_{\text{tot}}, p^{\text{ex}}) \simeq e^{\mathcal{S}(V; E_{\text{tot}}, p^{\text{ex}}) - \mathcal{S}(V_*; E_{\text{tot}}, p^{\text{ex}})}$$



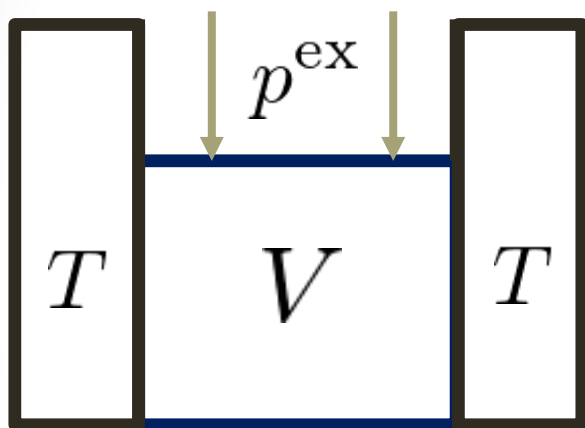
等圧断熱環境でのゆらぎと応答の関係



ミクロカノニカル分布の示唆

# 変分原理からの発展2

例2



変分公式(自由エネルギー最小原理)

$$\mathcal{G}(V_*; T, p^{\text{ex}}) \leq \mathcal{G}(V; T, p^{\text{ex}})$$



ゆらぎ公式(Einstein)

$$P(V; T, p^{\text{ex}}) \simeq e^{-\beta[\mathcal{G}(V; T, p^{\text{ex}}) - \mathcal{G}(V_*; T, p^{\text{ex}})]}$$



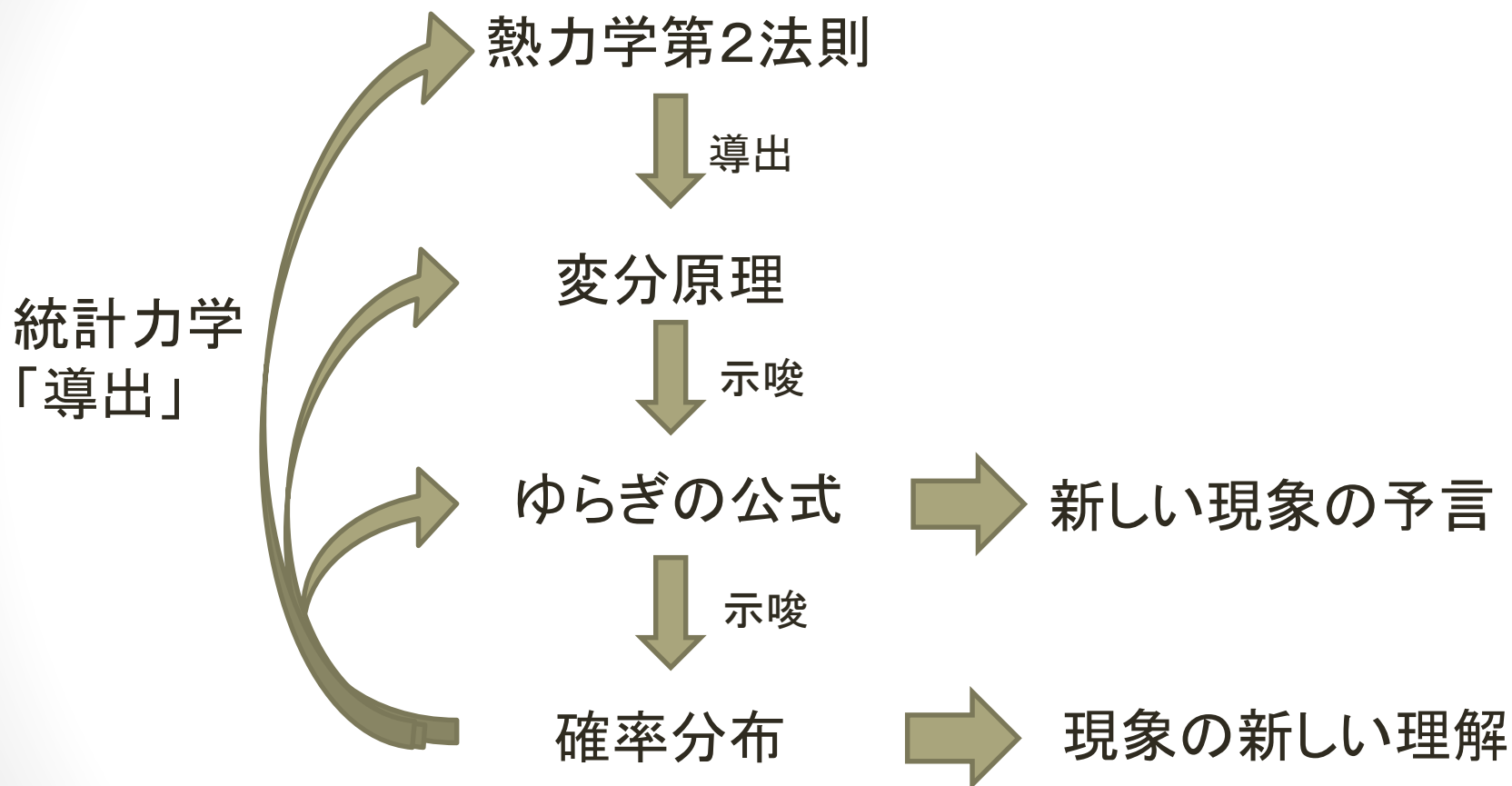
等温等圧環境でのゆらぎと応答の関係



カノニカル分布(T-p分布)の示唆

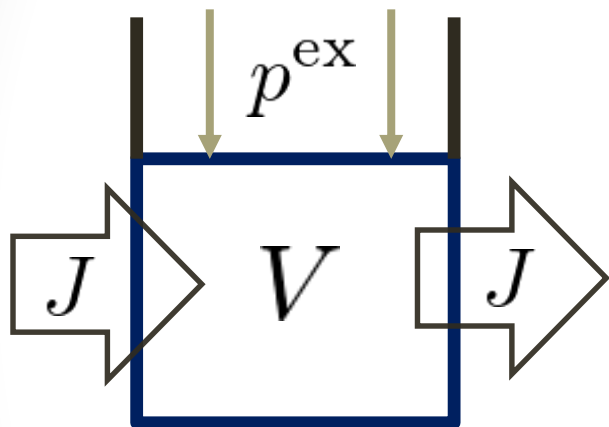


# Einstein の地図



# 変分原理の拡張1

例1



等圧断熱環境で  
平衡値  $V$  を決める

$$E_{\text{tot}} = E + p^{\text{ex}}V \text{ (エンタルピー)}$$

$$\text{エントロピー関数 } S(E, V)$$

変分関数

$$\mathcal{S}(V; E_{\text{tot}}, p^{\text{ex}}, J) \equiv A \int_0^L dx s(u_*(x), \rho_*(x))$$

$(u_*(x), \rho_*(x))$  定常場 for  $(V, E_{\text{tot}}, p^{\text{ex}}, J)$

変分公式 (エントロピー最大原理)

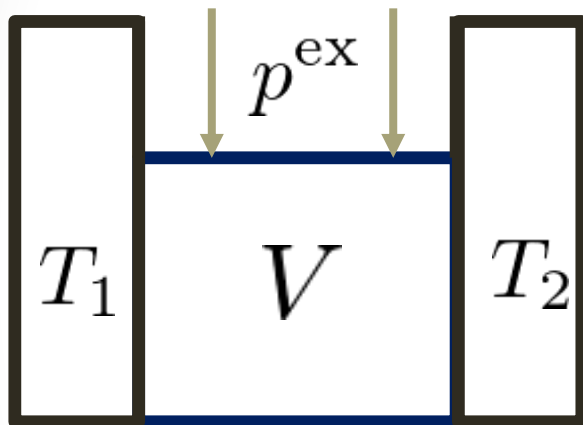
$$\mathcal{S}(V_*; E_{\text{tot}}, p^{\text{ex}}, J) \geq \mathcal{S}(V; E_{\text{tot}}, p^{\text{ex}}, J)$$

線形応答領域: 現象論で導出

$$p^{\text{ex}} = - \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_S$$

# 変分原理の拡張2

## 例2



## 変分関数と大域温度

$$\mathcal{G}(V; \tilde{T}, p^{\text{ex}}, \Xi) \equiv A \int_0^L dx [f(T_*(x), \rho_*(x)) + p^{\text{ex}}]$$

$$\tilde{T} \equiv \frac{A}{N} \int_0^L dx T_*(x) \rho_*(x)$$

$(T_*(x), \rho_*(x))$  定常場 for  $(V, \tilde{T}, p^{\text{ex}}, \Xi)$

変分公式 (自由エネルギー—最小原理)

$$\mathcal{G}(V_*; \tilde{T}, p^{\text{ex}}, \Xi) \leq \mathcal{G}(V; \tilde{T}, p^{\text{ex}}, \Xi)$$

$$\Xi = T_2 - T_1$$

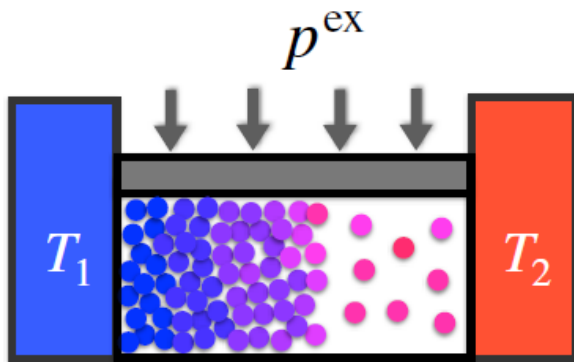
2温度環境で  
平衡値  $V$  を決める

線形応答領域: 現象論から導出!

Section 3 in [Nakagawa and Sasa,  
Global thermodynamics for heat  
Conduction systems,

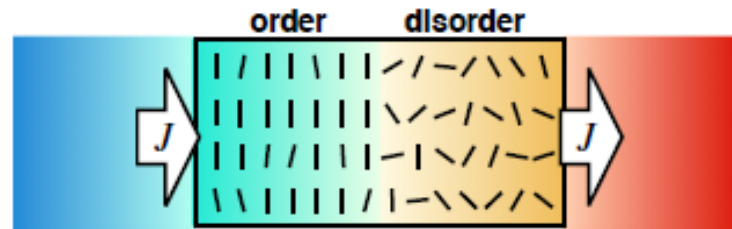
<https://arxiv.org/abs/1906.07022>]

# 非自明な現象へ



熱力学の拡張  
大域熱力学 !  
自由エネルギー最小原理

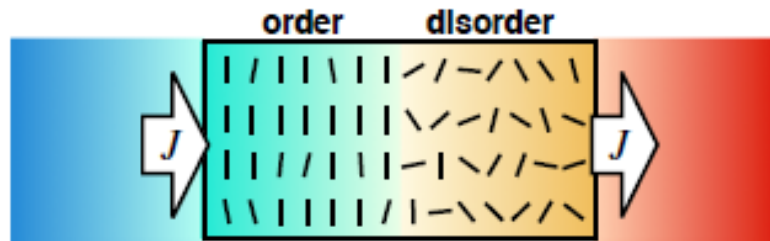
Nakagawa and Sasa,  
Global thermodynamics for heat  
Conduction systems,  
<https://arxiv.org/abs/1906.07022>



メソスケールダイナミクスの解析  
拡張された変分原理の導出  
「修正エントロピー」最大原理

Sasa, Nakagawa, Itami, Nakayama,  
Stochastic order parameter dynamics  
for phase coexistence in heat conduction,  
<https://arxiv.org/abs/1908.03029>

# 本講演のターゲット



Order-disorder 転移(外場0)

平衡では1次転移

境界で熱流制御

空間3次元

# PART III

非平衡熱力学の視点からの

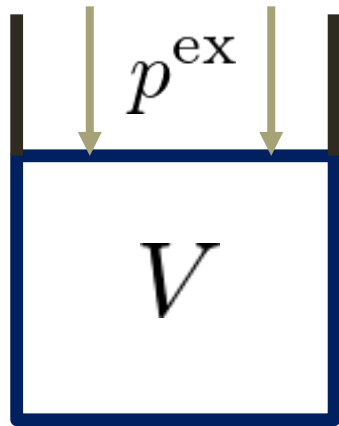
# メソスケールモデル

オンサーガー原理とエントロピー生成最小原理

# メソスケールモデルの作り方

1. 変数の選択 — slow variables の完全な組
2. Onsager 原理 — 第2法則および可逆性との整合性
3. 非平衡性 — 境界条件のみ(仮定)
4. 非平衡定常状態 — エントロピー生成最小原理

# もっとも簡単な例



$$E_{\text{tot}} = E + p^{\text{ex}}V \quad (= \text{定数})$$

slow variable  $V(t)$

熱力学法則からの制約(決定論):

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS}{dV} \frac{dV}{dt} \geq 0$$

$$\longrightarrow \frac{dV}{dt} = B \frac{dS}{dV}$$

$B > 0$ : オンサーガー一定数

可逆性からの制約(軌道のゆらぎ):

$$P(V)P(V \rightarrow V') = P(V')P(V' \rightarrow V)$$

$$\longrightarrow \frac{dV}{dt} = B \frac{dS}{dV} + \sqrt{2B}\xi$$

$$\langle \xi(t)\xi(t') \rangle = \delta(t - t')$$



# 注釈

多変数系に一般化

オンサーガ係数が正値対称行列



オンサーガの相反定理

熱力学的力  $X \equiv \frac{dS}{dV}$  を固定して得られる定常状態



最小散逸原理

などなど・・・

# 応用例: 1次元単純熱伝導

Slow variable  $u(x)$   $0 \leq x \leq L$  Internal energy density field

$s(u)$  entropy density as a function of  $u$



Onsager principle

$$\partial_t u + \partial_x j = 0$$

$$j = \lambda \partial_x \frac{ds}{du} + \sqrt{2\lambda} \xi$$

$$\langle \xi(x, t) \xi(x', t') \rangle = \delta(x - x') \delta(t - t')$$

非平衡境界条件: case I

$$j(0, t) = j(L, t) = J$$

熱流制御境界条件

非平衡境界条件: case II

$$u(0, t) = u_1 \quad u(L, t) = u_2$$

温度制御境界条件

単純熱伝導 = 内部エネルギー密度のみが遅い変数になっている熱伝導

# 定常状態：1次元単純熱伝導

$$u(x, t) \rightarrow u_*(x)$$

エントロピー生成率  $\sigma(u) \equiv \int_0^L dx j(x) \partial_x \frac{ds}{du} \geq 0$

$$\frac{d\sigma(u)}{dt} \leq 0 \quad \text{for} \quad \begin{array}{l} \text{決定論力学} \\ \text{温度制御境界条件} \end{array}$$

エントロピー生成最小原理

熱流制御境界条件では不成立

Onsager係数が物理量に依存すると不成立



色々な提案..

# 21世紀の理解：前提

確率分布  $\mathcal{P}(u) \rightarrow \mathcal{P}_{\text{ss}}(u)$

$$\sigma(\mathcal{P}) \equiv \int \mathcal{D}u \mathcal{D}j \mathcal{P}(u) \mathcal{P}(j|u) \int_0^L dx j \partial_x \frac{ds}{du}$$

$$\frac{\mathcal{P}(j|u)}{\mathcal{P}(-j|u)} = \exp \left( \int_0^L dx j \partial_x \frac{ds}{du} \right)$$

Local detailed balance  
(Onsager principle)



# 21世紀の理解：定理

線形応答領域

定理1 エントロピー生成最小原理

$$\sigma(\mathcal{P}_{ss}) \leq \sigma(\mathcal{P})$$

定理2 ズバーレフ＝マクレナン表現

$$\mathcal{P}_{ss}(u) = \mathcal{P}_{eq}(u) \exp[\Sigma(u \rightarrow u_*)]$$

過剰エントロピー生成

以上を踏まえて、  
熱伝導下相共存のメソ  
スケールモデル

# 完全な熱力学変数の組

$m(\mathbf{r})$  order parameter density field

$v(\mathbf{r})$  momentum density field

$h(\mathbf{r})$  energy density field

$$h(\mathbf{r}) = u(\mathbf{r}) + \frac{1}{2}v(\mathbf{r})^2 + \frac{d_e}{2}(\nabla m)^2$$

internal energy density field

オーダーパラメータ  
の運動エネルギー

界面熱力学  
gradient term

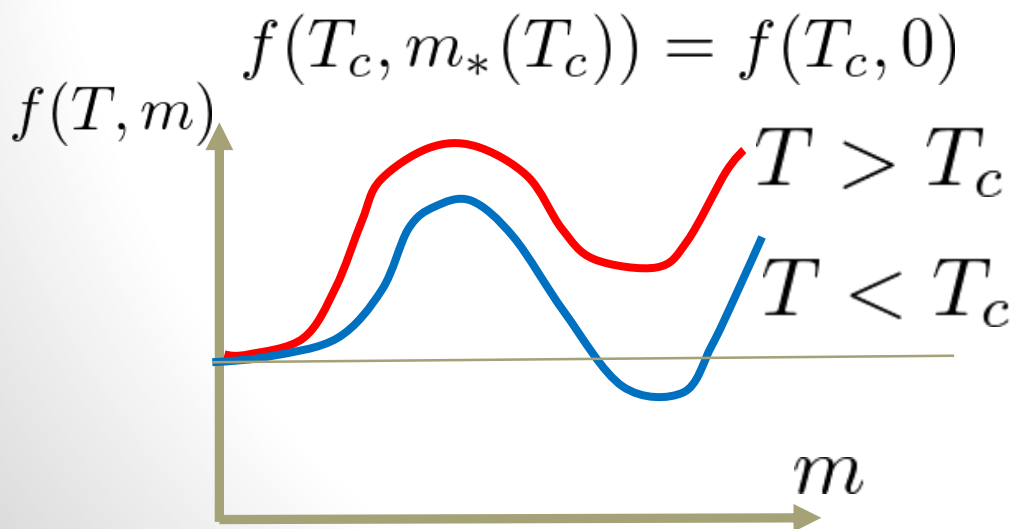
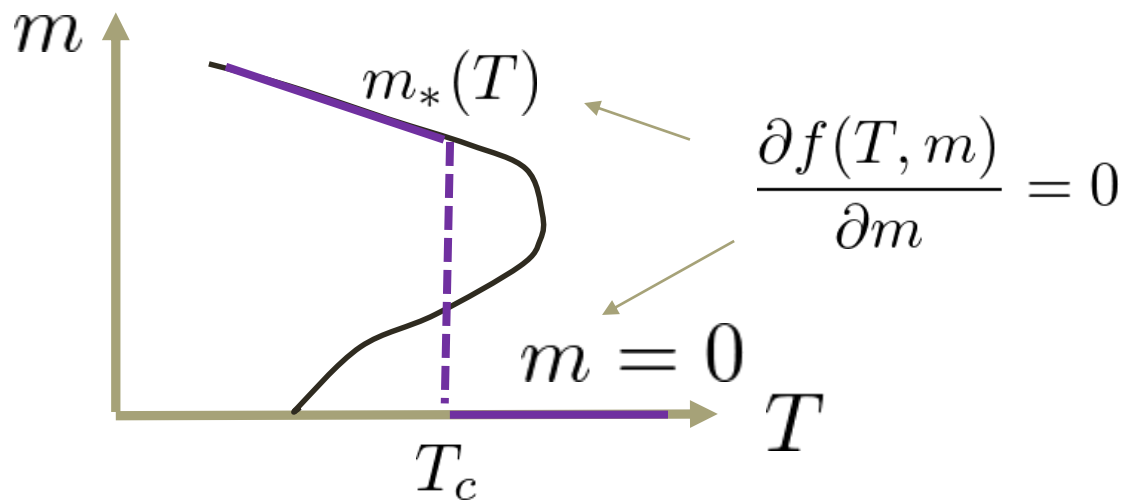
## Entropy functional

$$\mathcal{S}(h, m, v) = \int d^d \mathbf{r} \left[ s(u(\mathbf{r}), m(\mathbf{r})) - \frac{d_s}{2}(\nabla m)^2 \right]$$

局所熱力学  
entropy density

界面熱力学  
gradient term

# 1次転移のLandau 理論



$$m_{\text{eq}}(T) = 0$$

for  $T > T_c$

$$m_{\text{eq}}(T) = m_*(T)$$

for  $T < T_c$



# エントロピー密度

$$f(T, m) = \frac{a_1}{2}(T - T_0)m^2 - \frac{a_2}{4}m^4 + \frac{a_3}{6}m^6 + \varphi(T)$$

$$c_m = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_m \quad \text{定数}$$



$$s(u, m) = -\frac{a_1}{2}m^2 + c_m \log \left[ u + \frac{a_1}{2}T_0m^2 + \frac{a_2}{4}m^4 - \frac{a_3}{6}m^6 \right]$$

# Onsager 原理

$$\partial_t m = v = -T \frac{\delta \mathcal{S}}{\delta v(\mathbf{r})} \quad \leftarrow \text{可逆項}$$

$$\partial_t v = \gamma T \frac{\delta \mathcal{S}}{\delta v(\mathbf{r})} + T \frac{\delta \mathcal{S}}{\delta m(\mathbf{r})} + \sqrt{2\gamma T} \cdot \xi^v$$

$$\partial_t h = -\nabla \left( \lambda \nabla \frac{\delta \mathcal{S}}{\delta h(\mathbf{r})} + \sqrt{2\lambda} \cdot \xi^h \right)$$

$$\beta = \left( \frac{\partial s}{\partial u} \right)_m$$

# 超絶微妙な話

$$\langle \xi(\mathbf{r}, t) \xi(\mathbf{r}', t') \rangle = \delta_{\Lambda_c}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t')$$

$$\delta_{\Lambda_c}(\mathbf{r}) = \int_{|\mathbf{k}| \Lambda_c < 1} \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$$

$$\ell \ll \Lambda_c \ll \Lambda \ll L$$

マイクロ長さ

界面厚み  
(粗視化スケール)

系の大きさ

III C 節参照:

Sasa, Nakagawa, Itami, Nakayama,  
Stochastic order parameter dynamics  
for phase coexistence in heat conduction,

<https://arxiv.org/abs/1908.03029>

# 関連する先行研究のモデル

Penrose and Fife, Physica D, 1990;

over-damped version, without noise, and  $d_e = 0$

Halperin, Hohenberg, and Ma, Phys. Rev. B, 1974;

over-damped version, near the critical, and  $d_e = 0$

Bedeaux, Johannessen, and R{Y0}sjorde, Physica A, 2003:  
hydrodynamics with gradient terms, without noise

Onuki, Phys. Rev. E, 2007;

hydrodynamics with gradient terms, without noise

Fujitani, J. Phys. Soc. Jpn., 2010;

Analysis of hydrodynamics with gradient terms, without noise

# 熱伝導下相共存のメソモデル

$$\partial_t m = v$$

$$\partial_t v = -\gamma v + T \left( \frac{\partial s}{\partial m} \right)_u + T d_e (\nabla \beta) (\nabla m) + d_f \Delta m + \sqrt{2\gamma T} \cdot \xi^v$$

$$\partial_t h = -\nabla \cdot \left( \lambda \nabla \beta + \sqrt{2\lambda} \cdot \xi^h \right)$$

$$\beta = \left( \frac{\partial s}{\partial u} \right)_m \quad d_f = d_e + T d_s$$

$$h(\mathbf{r}) = u(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} v(\mathbf{r})^2 + \frac{d_e}{2} (\nabla m)^2$$

境界条件

$$\mathbf{j}(x=0, y, z, t) = \mathbf{j}(x=L, y, z, t) = J \mathbf{e}_x$$

$$\mathbf{j} \equiv \lambda \nabla \beta + \sqrt{2\lambda} \cdot \xi^h$$



$$\int d^d \mathbf{r} h(\mathbf{r}) = E \quad (\text{エネルギー保存})$$

# スケーリング、無次元化

$\ell$  : microscopic length  $\sim 10^{-7}$  cm

$L$  : システムサイズ  $\sim 10^1$  cm

$\Lambda$  : coarse graining length

$$\eta \equiv \frac{\ell}{L} \quad \Lambda = \sqrt{\eta} L$$

Make dimensionless quantities with appropriate estimation

eg.  $L \rightarrow 1$

$$\partial_t m = v$$

$$\partial_t v = -\gamma v + T \left( \frac{\partial s}{\partial m} \right)_u + \eta [T d_e(\nabla \beta)(\nabla m) + d_f \Delta m] + \sqrt{2\gamma T \eta^3} \cdot \xi^v$$

$$\partial_t h = -\nabla \left( \lambda \nabla \beta + \sqrt{2\lambda \eta^3} \cdot \xi^h \right)$$

$\eta \ll 1$  weak noise and thin interface limit

# もっとも大事なこと

マクロな時定数で無次元化したときのノイズ強度はマクロとミクロの体積比  $\eta^3$  に比例する - 弱ノイズ極限

無次元化した界面の厚みが  $\sqrt{\eta}$  あることから、界面運動の無次元化した時定数は  $1/\sqrt{\eta}$  なる - 薄界面極限

通常の流体力学極限の処方箋(時空間スケーリング領域)では、「界面運動」が記述されない。



ミクロとマクロのスケール分離比をパラメータに置いて、弱ノイズ極限と薄界面極限を「同時に」とる必要がある。

# ズバーレフ＝マクレナン表現

$$\alpha = (m, v, h)$$

$$\mathcal{P}_{\text{ss}}(\alpha; E, J) = e^{\frac{1}{\eta^3} [\tilde{\mathcal{S}}(\alpha; E, J) + O(J^2) + \text{const}]} \delta \left( \int d^3 \mathbf{r} h(\mathbf{r}) - E \right)$$

修正エントロピー

$$\tilde{\mathcal{S}}(\alpha; E, J) = \int d^3 \mathbf{r} s(u(\mathbf{r}), m(\mathbf{r})) + J\mathcal{I}(\alpha)$$

過剰エントロピー生成

$$\mathcal{I}(\alpha) = \lim_{K \rightarrow \infty} \lim_{\eta \rightarrow 0} \int d^2 \mathbf{r}_{\perp} \int_0^{K\tau_{\text{int}}} dt \langle (\beta(1, \mathbf{r}_{\perp}, t) - \beta(0, \mathbf{r}_{\perp}, t)) \rangle_{\alpha^{\dagger} \rightarrow \text{eq}}^{\text{eq}}$$

$$\tau_{\text{int}} = O(\eta^{-1/2})$$

界面の運動の時定数

(30分)



## PART IV

# 解析と結果

修正エントロピー最大原理  
の導出と実験への予言

# 平衡系 (断熱環境)

$$J = 0 \quad \alpha = (m, v, h)$$

$$\mathcal{P}(\alpha) = \mathcal{N} e^{\frac{1}{n^3} \mathcal{S}(\alpha)} \delta \left( E - \int d^d \mathbf{r} h(\mathbf{r}) \right)$$

$$\mathcal{S}(\alpha) \equiv \int d^3 \mathbf{r} s(u(\mathbf{r}), m(\mathbf{r}))$$

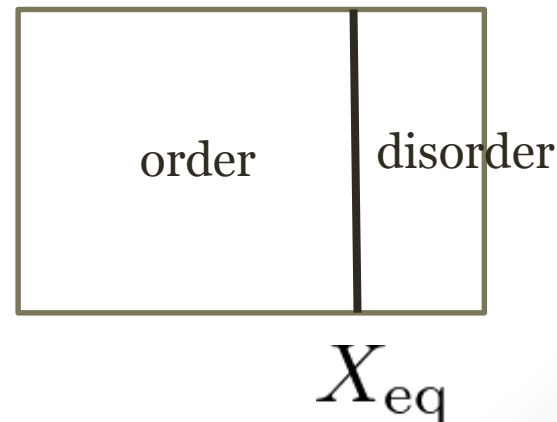
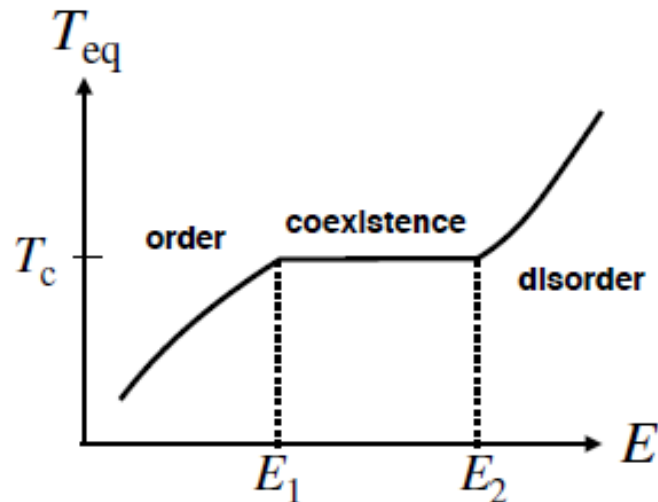
The equilibrium profile:

**エントロピー最大原理**

$$(h_*(\mathbf{r}), m_*(\mathbf{r}), v_*(\mathbf{r}) = 0)$$

maximizes  $\mathcal{S}(\alpha)$

$$\text{with } \int d^d \mathbf{r} h(\mathbf{r}) = E$$



# 熱伝導系 (熱流制御)

$$\alpha = (m, v, h)$$

$$\mathcal{P}_{\text{ss}}(\alpha; E, J) = e^{\frac{1}{\eta^3} [\tilde{S}(\alpha; E, J) + O(J^2) + \text{const}]} \delta \left( \int d^3 \mathbf{r} h(\mathbf{r}) - E \right)$$

The steady state profile: 「修正エントロピー」最大原理

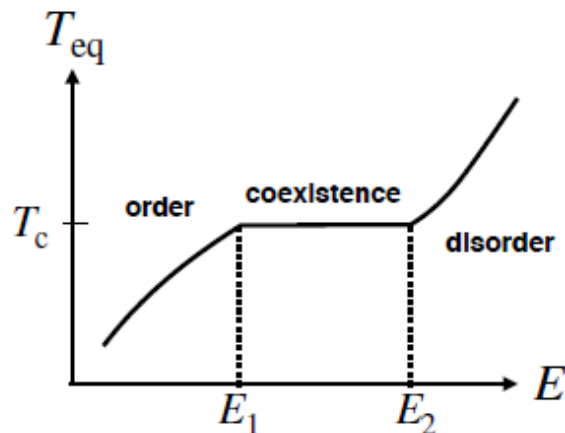
$$(h_*(\mathbf{r}), m_*(\mathbf{r}), v_*(\mathbf{r}) = 0) \quad \text{maximizes} \quad \tilde{S}(\alpha)$$

$$\text{with} \quad \int d^d \mathbf{r} h(\mathbf{r}) = E$$

$$E_1 \leq E \leq E_2$$

界面位置

$$X_{\text{eq}} \rightarrow X_{\text{ss}} = X_{\text{eq}} + O(J)$$



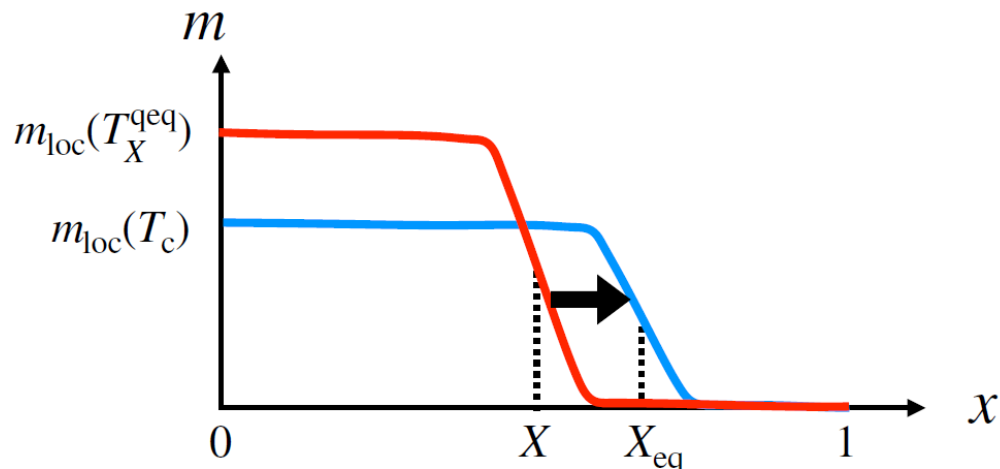
界面温度

$$T_c \rightarrow \theta_* = T_c + \underline{\underline{O(J)}}$$

この寄与を計算！

# 単一界面配置

$\alpha X$  「界面の位置」が $X$ にある配置



界面領域  $[X_-, X_+]$

$$X_+ = X + r\sqrt{\eta}$$

$$X_- = X - r\sqrt{\eta}$$

# 単一界面配置に対する 過剰エントロピー生成

$$\mathcal{I}(\alpha_X) = \lim_{K \rightarrow \infty} \lim_{\eta \rightarrow 0} A \int_0^{K\tau_{\text{int}}} dt \langle (\bar{\beta}(1, t) - \bar{\beta}(0, t)) \rangle_{\alpha_X^\dagger \rightarrow \text{eq}}^{\text{eq}}$$

$$\bar{\beta}(x, t) \equiv \frac{1}{A} \int d^2 \mathbf{r}_\perp \beta(x, \mathbf{r}_\perp, t)$$

$$I(\alpha_X) = \int_0^{K\tau_{\text{int}}} dt \langle \bar{\beta}(1, t) - \bar{\beta}(0, t) \rangle_{\alpha_X^\dagger \rightarrow \text{eq}}^{\text{eq}} \text{を評価する}$$

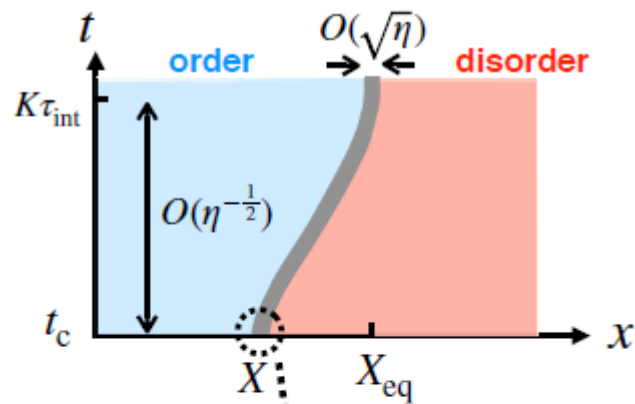


$$\mathcal{I}(\alpha_X) = \lim_{K \rightarrow \infty} \lim_{\eta \rightarrow 0} AI(\alpha_X)$$

$$\tilde{\mathcal{S}}(\alpha_X; E, J) = \int d^3 \mathbf{r} s(u_X(\mathbf{r}), m_X(\mathbf{r})) + J\mathcal{I}(\alpha_X)$$

# $I(\alpha_X)$ 評価

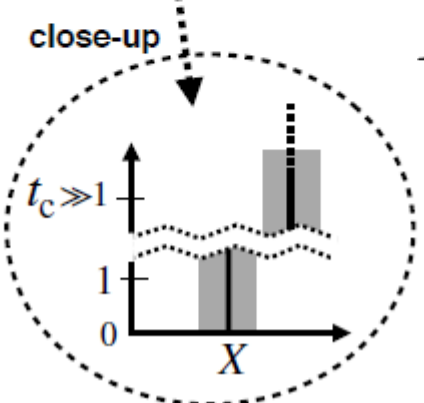
$$I(\alpha_X) = \int_0^{K\tau_{\text{int}}} dt \langle \bar{\beta}(1, t) - \bar{\beta}(0, t) \rangle_{\alpha_X^\dagger \rightarrow \text{eq}}^{\text{eq}} = \int_0^{K\tau_{\text{int}}} dt \int_0^1 dx \langle \partial_x \bar{\beta}(x, t) \rangle_{\alpha_X^\dagger \rightarrow \text{eq}}^{\text{eq}}$$



$$1 \ll t_c \ll \tau_{\text{int}} = O(\eta^{-1/2})$$

界面位置 given  
熱力学量緩和の  
時定数

界面運動の  
時定数



$$I(\alpha_X) = I^o(\alpha_X) + I^d(\alpha_X) + I^{\text{int}}(\alpha_X)$$

決定論的力学の時空積分で評価

空間  $O(\sqrt{\eta})$  時間  $O(1/\sqrt{\eta})$

界面内ノイズの影響を無視できない

# $I^\circ(\alpha_X)$ 評価

$$I^\circ(\alpha_X) = \int_0^{K\tau_{\text{int}}} dt \int_0^{X_-(t)} dx \partial_x \bar{\beta}(x, t) \Big|_{\alpha_X^\dagger \rightarrow \text{eq}}$$

$$X_-(t) = X(t) - r\sqrt{\eta}$$

$$\bar{h}(x, t) = \frac{E}{A} + \partial_x \psi(x, t)$$

$$\partial_t \psi + \lambda^\circ \partial_x \bar{\beta} = 0 \quad \lambda^\circ \text{ 秩序相での値 (定数)}$$

$$I^\circ(\alpha_X) = \frac{1}{\lambda^\circ} \left[ \int_0^{X_-(0)} dx \psi_X(x) - \int_0^{X_-(K\tau_{\text{int}})} dx \psi(x, K\tau_{\text{int}}) \right] \\ + \frac{1}{\lambda^\circ} \int_0^{K\tau_{\text{int}}} dt \frac{dX}{dt} \psi(X_-(t), t)$$

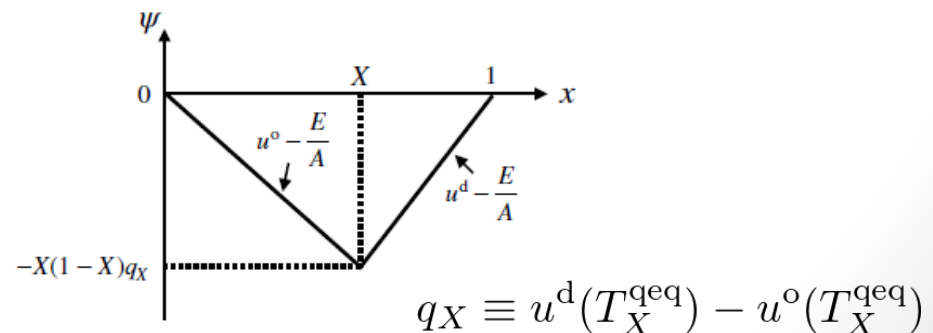
# 過剰エントロピー生成

## バルクの寄与のまとめ

$$\begin{aligned} & \lim_{K \rightarrow \infty} \lim_{\eta \rightarrow 0} [I^o(\alpha_X) + I^d(\alpha_X)] \\ &= \frac{1}{\lambda^o} \int_0^X dx \psi_X(x) + \frac{1}{\lambda^d} \int_X^1 dx \psi_X(x) \\ & \quad - \frac{1}{\lambda^o} \int_0^{X_{\text{eq}}} dx \psi_{X_{\text{eq}}}^{\text{qeq}}(x) - \frac{1}{\lambda^d} \int_{X_{\text{eq}}}^1 dx \psi_{X_{\text{eq}}}^{\text{qeq}}(x) \\ & \quad + \int_X^{X_{\text{eq}}} dY \psi_Y^{\text{qeq}}(Y) \left( \frac{1}{\lambda^o} - \frac{1}{\lambda^d} \right) \end{aligned}$$

$$\psi_X^{\text{qeq}}(x)$$

界面の位置Xに対する  
quasi-equilibrium 状態が決まる





# $I^{\text{int}}(\alpha_X)$ の評価

$$I^{\text{int}}(\alpha_X) = \int_0^{K\tau_{\text{int}}} dt [\beta_+^{\text{int}}(t) - \beta_-^{\text{int}}(t)]$$
$$\beta_{+/-}^{\text{int}}(t) = \beta(X_{+/-}(t), t)$$
$$X_{+/-}(t) = X(t) \pm r\sqrt{\eta}$$

各バルクの端点での温度差(決定論ダイナミクス)で決まる

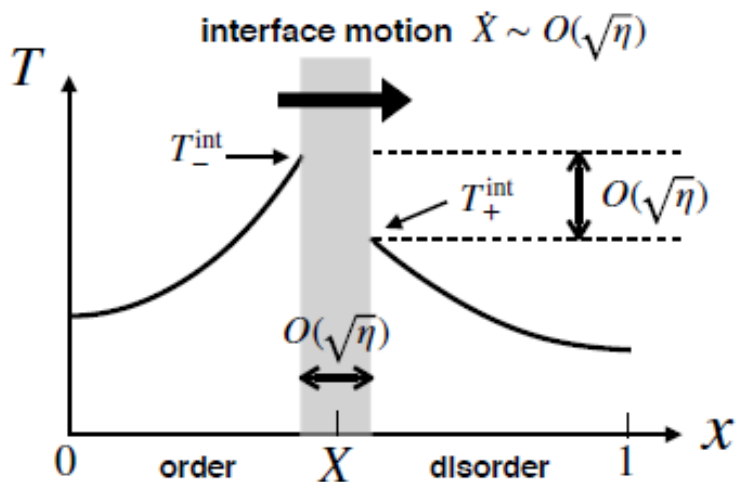
時間領域  $t \gg t_c$  の積分しか効かない



疑似平衡状態を保ったまま界面がゆっくり運動するときの  
界面での  $O(\sqrt{\eta})$  温度ギャップがエントロピー生成を決める



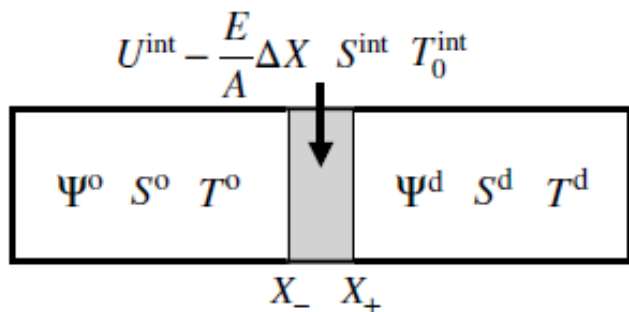
# 温度ギャップの評価



疑似平衡状態における  
各バルク領域での温度プロファイル  
の界面運動による摂動的補正

全エネルギーが一定

潜熱の界面領域からバルクへの配分が  
オンサーガー原理で決定



$$\Psi^o \equiv \int_0^{X_-} dx \left( u^o(T(x, t)) - \frac{E}{A} \right)$$

$$\Psi^d \equiv \int_{X_+}^1 dx \left( u^d(T(x, t)) - \frac{E}{A} \right)$$

$$\frac{d\Psi^o}{dt} = L^o \left( \frac{\partial S}{\partial \Psi^o} \right)_{\Psi^d}$$

$$\frac{d\Psi^d}{dt} = L^d \left( \frac{\partial S}{\partial \Psi^d} \right)_{\Psi^o}$$

$$L^o = \frac{\lambda^o}{gX_-} \quad L^d = \frac{\lambda^o}{g(1 - X_+)}$$

# 温度ギャップの結果

$$g = \frac{1}{3} \quad \text{界面が端にあるときに温度ギャップが消える条件}$$

$$\beta_+^{\text{int}} - \beta_-^{\text{int}} = \frac{1}{3} \left( \frac{1}{\lambda^o} - \frac{1}{\lambda^d} \right) \frac{dX}{dt} X(1-X) q_X$$
$$q_X \equiv u^d(T_X^{\text{qeq}}) - u^o(T_X^{\text{qeq}})$$



$$\lim_{K \rightarrow \infty} \lim_{\eta \rightarrow 0} I^{\text{int}}(\alpha_X) = -\frac{1}{3} \int_X^{X_{\text{eq}}} dY \psi_Y^{\text{qeq}}(Y) \left( \frac{1}{\lambda^o} - \frac{1}{\lambda^d} \right)$$

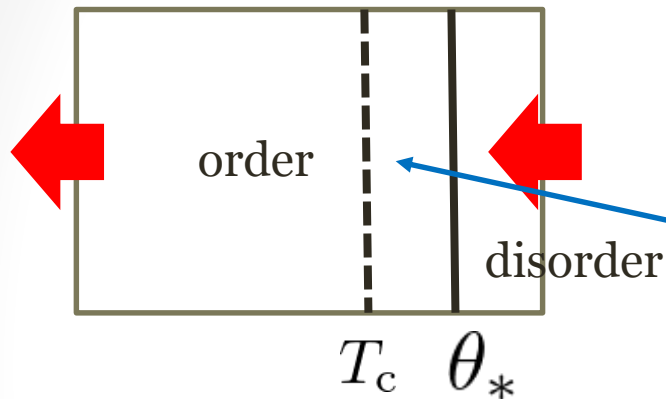
# 過剰エントロピー生成 結果

$$\begin{aligned}\mathcal{I}(\alpha_X) &= \frac{A}{\lambda^0} \int_0^X dx \psi_X(x) + \frac{A}{\lambda^d} \int_X^1 dx \psi_X(x) \\ &\quad - \frac{A}{\lambda^0} \int_0^{X_{\text{eq}}} dx \psi_{X_{\text{eq}}}^{\text{qeq}}(x) - \frac{A}{\lambda^d} \int_{X_{\text{eq}}}^1 dx \psi_{X_{\text{eq}}}^{\text{qeq}}(x) \\ &\quad + \frac{2A}{3} \int_X^{X_{\text{eq}}} dY \psi_Y^{\text{qeq}}(Y) \left( \frac{1}{\lambda^0} - \frac{1}{\lambda^d} \right)\end{aligned}$$

$$\tilde{\mathcal{S}}(\alpha_X; E, J) = \int d^3\mathbf{r} s(u_X(\mathbf{r}), m_X(\mathbf{r})) + J\mathcal{I}(\alpha_X)$$

修正エントロピー最大原理を使って、物理量を計算できる！

# 界面温度の計算結果



$$\theta_* - T_c = -\frac{T_c^2 J}{3} \left( \frac{1}{\lambda^o} - \frac{1}{\lambda^d} \right) X_{\text{eq}}(1 - X_{\text{eq}})$$

super-heated ordered state

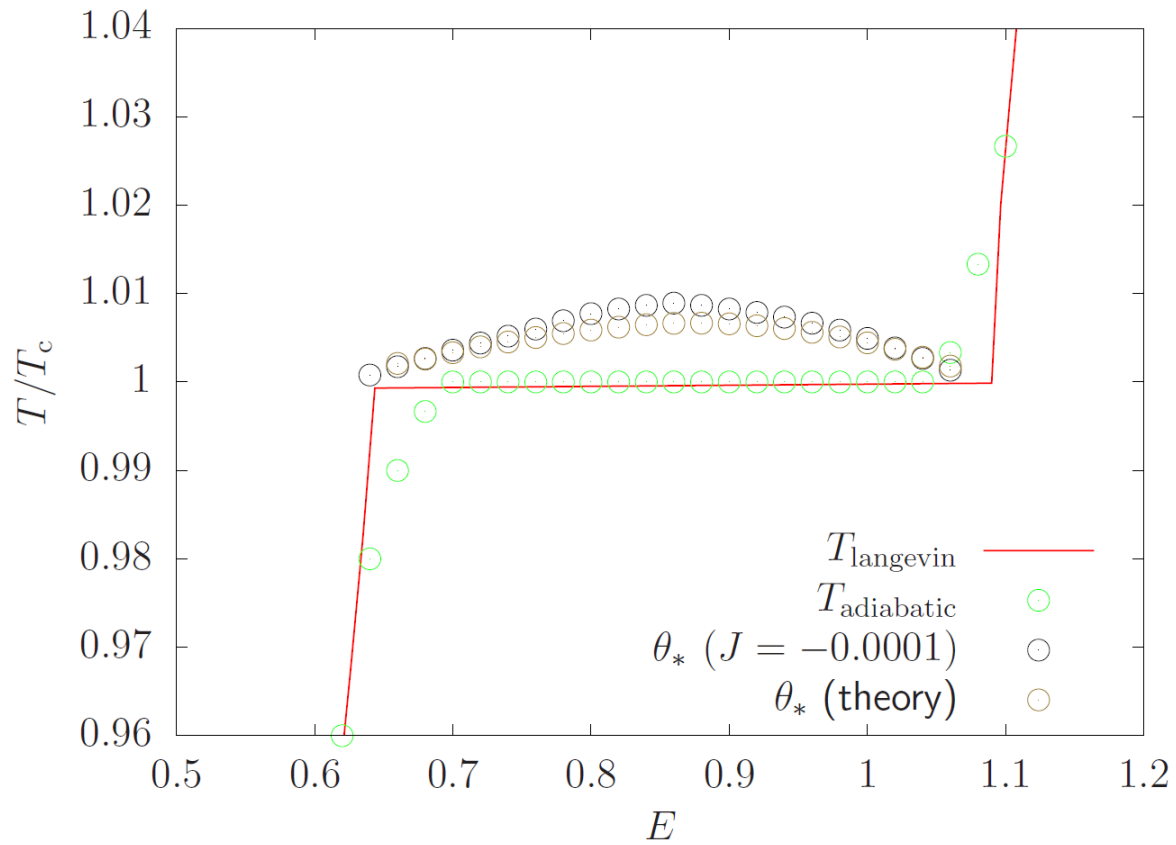
$$\theta_* - T_c > 0 \quad \text{for} \quad \lambda^o > \lambda^d$$

準安定状態の熱伝導による安定化という現象が生じる！

# PART V

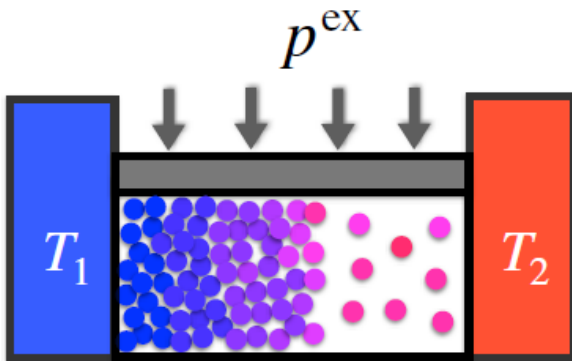
# 展望

# 数値実験



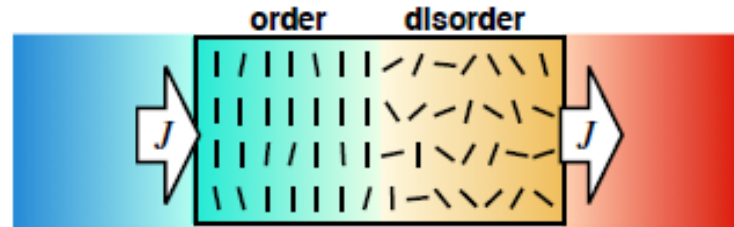


さて...



熱力学の拡張  
大域熱力学 !  
自由エネルギー最小原理

Nakagawa and Sasa,  
Global thermodynamics for heat  
Conduction systems,  
<https://arxiv.org/abs/1906.07022>



メソスケールダイナミクスの解析  
拡張された変分原理の導出  
「修正エントロピー」最大原理

Sasa, Nakagawa, Itami, Nakayama,  
Stochastic order parameter dynamics  
for phase coexistence in heat conduction,  
<https://arxiv.org/abs/1908.03029>

# 今日の講演の共同研究者

大域熱力学、熱伝導下相共存全般、ゆらぎの解析:  
中川尚子(茨城大)



オンサーガーの標準形、  
ノイズの特異性、ゆらぎの解析:  
伊丹将人(京大)

メソ記述のモデル、ゆらぎの解析:  
中山洋平(中央大)

熱伝導下相共存の大規模数値実験:  
小林未知数(京大)

