

有限時間 Carnot cycle の非平衡熱力学¹

北海道大学大学院理学院・日本学術振興会特別研究員 DC 泉田 勇輝²

1 はじめに

近年、熱機関の最大仕事率時の効率の普遍性をめぐって活発な研究が行われている。熱機関の最大仕事率時の効率に対する興味は Curzon と Ahlborn (CA) による論文に遡る [1]。彼らは、熱が Fourier 則に従って流れるような有限時間で動作する熱機関のモデルを用いて、最大仕事率時の効率 η_{Pmax} が $\eta_{Pmax} = 1 - \sqrt{T_c/T_h} \equiv \eta_{CA}$ のように熱源の温度 ($T_h > T_c$) のみで決まることを導いた。彼らの導出は特殊なモデルを用いてなされたが、2005 年に Van den Broeck は一般的な線形不可逆熱機関の最大仕事率時の効率を導き [2], CA 効率に対する注目が再び集まっている。ここではまず彼の議論を簡単に紹介する。

ある系 x が温度差 $\Delta T \equiv T_h - T_c$ と外力 F が同時に作用している非平衡環境下にあるとする。この時、系 x のこれらの外力と温度差によって生じる流れは、外力と温度差が十分に小さい極限で、線形な Onsager 関係式で記述できる：

$$J_1 = L_{11}X_1 + L_{12}X_2, \quad J_2 = L_{21}X_1 + L_{22}X_2. \quad (1)$$

ここで、熱力学的流れを $J_1 \equiv \dot{x}$, $J_2 \equiv \dot{Q}_h$, その共役な熱力学的力を $X_1 \equiv F/T$, $X_2 \equiv \Delta T/T^2$ ($T \equiv (T_h + T_c)/2$) と定義する。ドットは単位時間あたりの量であることを意味する。 L_{ij} は Onsager 係数であり、その非対角成分には相反関係 $L_{12} = L_{21}$ を仮定する。また、エントロピー生成率 $\dot{\sigma}$ は $\dot{\sigma} \equiv J_1X_1 + J_2X_2$ と書け、その正值性から Onsager 係数が取りうる値には $L_{11} \geq 0$, $L_{22} \geq 0$, $L_{11}L_{22} - L_{12}L_{21} \geq 0$ の制約条件がつく。この系が行う仕事率 P は $P \equiv -F\dot{x} = -J_1X_1T$, 効率 η は $\eta \equiv P/\dot{Q}_h = -J_1X_1T/J_2$ と書ける。与えられた Onsager 係数と温度差のもと仕事率を最大化する X_1 は $\partial P/\partial X_1 = 0$ から $X_1 = -L_{12}X_2/(2L_{11})$ と求まり、その時の仕事率と効率はそれぞれ

$$P_{max} = \frac{L_{22}\Delta T^2}{4T^3}, \quad \eta_{Pmax} = \frac{\Delta T}{2T} \frac{q^2}{2 - q^2} \quad (2)$$

で与えられる。ここで $q \equiv L_{12}/\sqrt{L_{11}L_{22}}$ はカップリングパラメータと呼ばれ、 $L_{11}L_{22} - L_{12}L_{21} \geq 0$ より $-1 \leq q \leq 1$ の値を取る。またこれより、 η_{Pmax} は $|q| = 1$ の際に上限値 $\Delta T/(2T)$ を達成することが分かる。この値は CA 効率を温度差が小さいとして ΔT でべき展開した際の線形項と一致している ($\eta_{CA} = \Delta T/(2T) + O(\Delta T^2)$)。よって線形不可逆系の最大仕事率時の効率の上限値は CA 効率となることが言え、その証明が系の詳細によらない一般的なものであったために注目を集めることになった。

¹本研究は北海道大学大学院理学研究院の奥田浩司氏との共同研究である。

²E-mail: izumida@statphys.sci.hokudai.ac.jp

2 Van den Broeck 理論の再考

ここでは後の議論のために, Van den Broeck の理論をもう一度詳細に議論したい. 彼は外力と温度差を無限に小さくする極限を想定したが, 一般にある系が線形応答領域にあるといえるかどうかは, その外力に対する非線形な応答がみえるかどうかで判断すべきである. もし温度差を小さくしていく極限を考えずとも非線形応答の効果がほとんど目立たなければ(つまり, 非線形応答係数が非常に小さければ), その系は線形応答領域にあると言っても良い. よって, この場合の Onsager 関係式は, 外力 F と温度差を小さくする極限は考えずに

$$J_1 = L_{11} \frac{F}{T_c} + L_{12} \left(\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T_h} \right), \quad J_2 = L_{21} \frac{F}{T_c} + L_{22} \left(\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T_h} \right) \quad (3)$$

と書け, 仕事率 P は $P = -J_1 X_1 T_c$ となる. この仕事率を最大化すると, その値とその時の効率

$$P_{max} = \frac{L_{22} \Delta T^2}{4 T_h^2 T_c}, \quad \eta_{Pmax} = \frac{\eta_C}{2} \frac{q^2}{2 - q^2} \quad (4)$$

となる. ここで η_C はカルノー効率 $\eta_C \equiv 1 - T_c/T_h$ である. この公式は任意の温度差で成立することに注意する必要がある. よって $|q| = 1$ の時に η_{Pmax} は上限値として Carnot 効率の半分である $\eta_C/2$ を達成する. 従って, もしある熱機関の η_{Pmax} が $\eta_C/2$ を超えていれば, その熱機関は何らかの非線形的な応答を示していると考えられる.

3 low dissipation Carnot engine の非平衡度

最近, Esposito, et al. は, low dissipation Carnot engine と呼ばれる, Carnot cycle を有限時間に拡張したモデルを提案した [3]. low dissipation Carnot engine では等温過程において高温および低温熱源から系に流れる熱がそれぞれ,

$$Q_h = T_h \Delta S - \frac{T_h \Sigma_h}{\tau_h} + \dots, \quad Q_c = -T_c \Delta S - \frac{T_c \Sigma_c}{\tau_c} + \dots \quad (5)$$

のような形で記述できると仮定する. ここで ΔS は準静的なエントロピー変化, τ_h, τ_c はそれぞれ高温, 低温熱源と接触している際の時間, Σ_h, Σ_c は定数でクラウジウス不等式から正の値をとるとする. Eq. (5) は熱の準静的極限からの最低次のずれが τ^{-1} に比例し, それ以上のずれ, 例えば $O(\tau^{-2})$ のような量は無視できることを意味する. さらに断熱過程に要する時間は等温過程に要する時間に比べて無視できると仮定し, 外部にする仕事 W を $W \equiv Q_h + Q_c$ とすると, このモデルの仕事率 P は $P = (Q_h + Q_c)/(\tau_h + \tau_c)$ と書ける. この仕事率を $\partial P/\partial \tau_h = \partial P/\partial \tau_c = 0$ として最大化すると, その時の効率は

$$\eta_{Pmax} = \frac{\eta_C \left(1 + \sqrt{T_c \Sigma_c / T_h \Sigma_h} \right)}{\left(1 + \sqrt{T_c \Sigma_c / T_h \Sigma_h} \right)^2 + T_c (1 - \Sigma_c / \Sigma_h) / T_h} \quad (6)$$

となる. 特に, $\Sigma_h = \Sigma_c$ (symmetric dissipation) の時にこれは CA 効率と一致することが分かる. さらに注目すべきことに, この公式は極限 $\Sigma_c/\Sigma_h \rightarrow \infty$ で下限値 $\eta_- \equiv \eta_C/2$ をとり, 極限 $\Sigma_c/\Sigma_h \rightarrow 0$

で上限値 $\eta_+ \equiv \eta_C/(2 - \eta_C)$ をとることが分かり、彼らは世界中の多くのパワープラントの効率が、実際にこれらの下限値と上限値の間にあることを指摘した [3].

low dissipation Carnot engine を非平衡度の観点から見るとどの程度だろうか. Eq. (4) でみたように、最大仕事率時の効率 η_{Pmax} は $\eta_C/2$ を超えていれば、なんらかの非線形な効果があるはずである. 実際、Eq. (6) は下限値が $\eta_C/2$ であり、一般には線形な Onsager 関係式では記述できないと思われる. そこでこのモデルの非平衡度を明らかにするために、1 サイクルにおけるエントロピー生成率 $\dot{\sigma}$ を考える. 作業物質は 1 サイクル後に元の状態に戻るので、全系 (= 系 + 熱源) のエントロピー生成率は熱源のエントロピー変化率と等しく、 $\dot{\sigma} = -\dot{Q}_h/T_h - \dot{Q}_c/T_c$ となる. ここでのドットは 1 サイクルに要する時間 $\tau_h + \tau_c$ で割られた量を意味するとする. また $\alpha \equiv \tau_c/\tau_h$ を定義すると、 $\dot{Q}_c = \dot{W} - \dot{Q}_h$ より、 $\dot{\sigma}$ は

$$\dot{\sigma} = -\frac{\dot{W}}{T_c} + \dot{Q}_h \left(\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T_h} \right) = -\frac{W}{T_c(\alpha+1)\tau_h} + \dot{Q}_c \left(\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T_h} \right) \quad (7)$$

と書き換えられる. ここでエントロピー生成率 $\dot{\sigma}$ を $\dot{\sigma} = J_1 X_1 + J_2 X_2$ として、熱力学的力 $X_1 \equiv -W/T_c$, $X_2 \equiv 1/T_c - 1/T_h$ とその共役な流れ $J_1 \equiv 1/((\alpha+1)\tau_h)$, $J_2 \equiv \dot{Q}_h$ によって分解することができる [4]. この熱力学的力と流れの定義及び、Eq. (5) を用いて、以下のような、low dissipation Carnot engine における熱力学的力と流れの間の関係式を得ることができる:

$$\begin{aligned} J_1 &= \frac{1}{(\alpha+1)\tau_h} = \frac{T_c}{(T_h\Sigma_h + T_c\Sigma_c/\alpha)(\alpha+1)} \cdot \frac{-W}{T_c} + \frac{T_h T_c \Delta S}{(T_h\Sigma_h + T_c\Sigma_c/\alpha)(\alpha+1)} \cdot \left(\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T_h} \right), \\ J_2 &= \dot{Q}_h = \frac{T_h T_c \Delta S}{(T_h\Sigma_h + T_c\Sigma_c/\alpha)(\alpha+1)} \cdot \frac{-W}{T_c} + \frac{T_h^2 T_c \Delta S^2}{(T_h\Sigma_h + T_c\Sigma_c/\alpha)(\alpha+1)} \cdot \left(\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T_h} \right) \\ &\quad - T_h \Sigma_h (\alpha+1) J_1^2. \end{aligned} \quad (8)$$

これから Onsager 係数 L_{ij} には相反関係 $L_{12} = L_{21}$ が成立し、またタイトカップリング条件 $|q| = |L_{12}/\sqrt{L_{11}L_{22}}| = 1$ も成立していることが確かめられる. 仕事率 $P = \dot{W} = -J_1 X_1 T_c$ を $\partial P/\partial X_1 = 0$ によって最大化することは、与えられた温度差と Onsager 係数のもとでは Eq. (8) の J_1 から 1 サイクルに要する時間での最大化と等価であることが分かる. その時の仕事率の値と効率は

$$P_{max} = \frac{L_{22}\Delta T^2}{4T_h^2 T_c}, \quad \eta_{Pmax} = \frac{\eta_C}{2 - \eta_C/(1 + T_c\Sigma_c/(\alpha T_h\Sigma_h))} \quad (9)$$

と求まる. 特に、与えられた Σ_h, Σ_c のもとで L_{22} をさらに $\partial L_{22}/\partial \alpha = 0$ として α で最大化すれば $\alpha = \sqrt{T_c\Sigma_c/(T_h\Sigma_h)}$ と決まり、Eq. (6) を再現することが分かる. しかしながら実際はこの α に関する最大化を考えなくとも、Eq. (9) は極限 $\Sigma_c/\Sigma_h \rightarrow \infty$, $\Sigma_c/\Sigma_h \rightarrow 0$ でそれぞれ上限値 $\eta_+ = \eta_C/(2 - \eta_C)$, 下限値 $\eta_- = \eta_C/2$ を達成できることも分かる.

Eq. (8) の J_2 は温度差が小さい極限 $\Delta T \rightarrow 0$ を仮定すると、 $O(J_1^2)$ の項は無視できることが分かり、線形な Onsager 関係式を回復する. または、 $J_1 \rightarrow 0$, すなわち、1 サイクルに要する時間を無限大にする準静的極限でも $O(J_1^2)$ の項は無視でき、線形関係式となる. では $-\gamma_h J_1^2$ の物理的な意味は何か. この点を明らかにするために、タイトカップリング条件を用いて Eq. (8) の J_2 を $J_2 = T_h \Delta S J_1 - \gamma_h J_1^2$ ($\gamma_h \equiv T_h \Sigma_h (\alpha+1)$) と書き換え、さらに低温側からの熱流 $J_3 \equiv \dot{Q}_c =$

$P - \dot{Q}_h = -J_1 X_1 T_c - J_2$ をこれを用いて変形すると、以下のように J_2, J_3 を対称的な形に書くことが出来る:

$$J_2 = \dot{Q}_h = T_h \Delta S J_1 - \gamma_h J_1^2, \quad J_3 = \dot{Q}_c = -T_c \Delta S J_1 - \gamma_c J_1^2. \quad (10)$$

ここで, $\gamma_c \equiv C_{irr}(\alpha + 1)/\alpha$ である. これらを用いると, low dissipation Carnot engine によるエントロピー生成率 $\dot{\sigma}$ が

$$\dot{\sigma} = -\frac{\dot{Q}_h}{T_h} - \frac{\dot{Q}_c}{T_c} = \frac{\gamma_h J_1^2}{T_h} + \frac{\gamma_c J_1^2}{T_c} \geq 0 \quad (11)$$

のように $\gamma_h J_1^2, \gamma_c J_1^2$ の項によって表されることが分かる. すなわち Eq. (10) の J_2, J_3 の第一項目は高温熱源から低温熱源への可逆的な熱輸送を表しており, エントロピー生成率には効かない. 一方, Eq. (9) の最大仕事率の値 P_{max} は Eq. (4) の線形不可逆系の場合の P_{max} と全く同じである. これは J_1 には非線形項が入っておらず仕事率の値 $P = -J_1 X_1 T_c$ には変化がないためである. よって, エントロピー生成は熱機関が有限時間で動作した場合, すなわち有限の仕事率を出力する場合には不可避免的に起こるが, Eq. (11) はそのミニマルな効果を表していると言える. その意味では, low dissipation Carnot engine は真の非線形効果を含まず依然として線形応答領域にあるとも言え, $\eta_+ = \eta_c/(2 - \eta_c)$ はその上限値とも言っても良いだろう.

今回は low dissipation Carnot engine から出発し, 実際にその熱の式の形 Eq. (5) から Eq. (8) を導出したが, 議論を逆転し, $-\gamma_h J_1^2, -\gamma_c J_1^2$ の項を加えた非線形な Onsager 関係式から出発して一般理論を構築することもでき, 現在論文を準備中である. またより非平衡度の高い場合, すなわち, J_1 にも非線形項が加わるような場合の最大仕事率時の効率の上限値を決定することも重要な未解決問題であり, 現在研究を進めている.

謝辞

本研究は科学研究費補助金 (日本学術振興会特別研究員奨励費 22・2109) の助成を受けて行われております. また本研究に関する有益な議論をして頂きました, 北海道大学大学院理学研究院の根本幸児先生, 東京大学大学院工学系研究科の伊藤伸泰先生に感謝致します.

参考文献

- [1] F. Curzon and B. Ahlborn, Am. J. Phys. **43** (1975), 22.
- [2] C. Van den Broeck, Phys. Rev. Lett. **95** (2005), 190602.
- [3] M. Esposito, R. Kawai, K. Lindenberg and C. Van den Broeck, Phys. Rev. Lett. **105** (2010), 150603.
- [4] Y. Izumida and K. Okuda, Phys. Rev. E **80** (2009), 021121; Eur. Phys. J. B, **77** (2010), 499.