

(続紙 1)

京都大学	博 士 (理 学)	氏名	小柳 翔輝
論文題目	Non-equilibrium quantum thermodynamics described as the free entropies (自由エントロピーで記述される非平衡量子熱力学)		
(論文内容の要旨)			
本研究では、準静的等温過程における最小仕事の原理に基づき評価される準静的自由エネルギーを、熱浴温度が変化する変温過程に一般化することにより、示量性と示量性変数を自然な変数とする自由エネルギー（自由エントロピー）を導出した。この結果は系＋熱浴モデルを基礎として、量子および古典系に対して有効な熱力学体系になっている。さらに、エントロピー生成率を導入することで、非平衡過程にも拡張され、状態変数で記述される非平衡自由エネルギーを用いた、非平衡系でも有効な熱力学関係式を導出した。結果の正当性は変温Ohmic系に対する低温補正量子Fokker－Planck方程式を用い、変温Stirlingサイクルをシミュレーションすることで検証した。 変温過程を考えるために、新たに熱浴の温度が変化するContinuous Bath Model (CBM)を導入した。このモデルでは、熱浴の温度は時間に依存するパラメータによって制御される。最小仕事の原理を変温領域に拡張するために、系の無次元仕事を導入し、系の無次元最小仕事の原理に基づいて理論を展開する。この原理に基づき、変温過程を含む準静的過程からMassieu関数やPlanck関数と呼ばれる自由エントロピーを導入した。自由エントロピーや熱力学ポテンシャルは、互いにLegendre変換によって結びついており、微分形式で書くことができる。HelmholtzエネルギーやGibbsエネルギーなどの熱力学ポテンシャルも、自由エントロピーから表される。自由エントロピーや熱力学ポテンシャルはLegendre変換により結、微分形式で書くことができる。 CBMにおける熱力学理論を、非平衡領域に拡張するために、非平衡状態から平衡状態までの遷移に対する非平衡最小無次元仕事の原理を導入した。非平衡Massieu関数や非平衡Planck関数などの非平衡自由エントロピーは、非平衡状態から平衡状態への過程での最小の無次元仕事を用いて定義され、さらに、非平衡Helmholtzエネルギーや非平衡Gibbsエネルギーを、これらの非平衡自由エントロピーを用いて定義した。これらの熱力学関数は、時間依存のLegendre変換によって互いに結びついており、また、時間微分の微分形式で表すことができる。 CBMにおける熱力学理論を検証し、また、理論の古典極限と量子の場合の結果を比較するために、理論を非調和Brown振動子に適用した。数値計算を実行するために、量子系の場合には、非摂動で非Markovな動力学を扱うことができる熱力学的階層方程式(T-HEOM)を導入し、古典系には変温過程を扱えるように拡張したKramers方程式を用いた。数値計算では、準静的な等温過程及び変温過程における量子・古典の熱力学量の違いを調べ、また準静的及び非平衡の変温Stirlingサイクルにおいて、自由エントロピーやその他の示量変数を計算し、本研究の結果の妥当性を定量的に示すことに成功した。			

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

申請者は、変温過程を取り扱う系＋熱浴モデルを導入し、等温過程に限定されていた最小仕事の原理（ケルビン・プランクの原理）を、変温過程を含む一般の過程に適用できるように拡張した（無次元最小仕事の原理）。さらに、示強性あるいは示量性変数を準静的に変化させた過程において、この無次元最小仕事の原理からマッシュー関数やプランク関数といった自由エントロピーと呼ばれる熱力学関数が評価でき、それよりさらにギブス、ヘルムホルツ、エンタルピー、内部エネルギーの自由エネルギーも導出されることを示した。これより量子熱力学系においても、伝統的な熱力学と同様に、示強性と示量性の自然な変数で記述される熱力学関数の体系が構成されることが示された。そして、これらの結果は熱力学第一、第二法則の枠組みの中での議論出来ていることも示された。

そしてこの無次元最小仕事の原理を、熱力学第一、第二法則を基礎に非平衡領域に拡張することで、非平衡熱力学関数（非平衡マッシュー関数や非平衡プランク関数）が、非平衡過程に対応した示量性と示強性の状態量の関数として導入できることも示された。非平衡過程を考慮した結果として、熱力学関数の関係式にはエントロピー生成率が含まれている。これら非平衡熱力学関数は平衡領域の熱力学関数と同様に、ルジャンドル変換などの関係式を満たす。

これらの結果は、熱浴の温度が変化する Continuous Bath Model (CBM) に対してオーミック熱浴分布関数を考えて導出した、熱力学的階層型フォッカー・プランク方程式を用いて数値的に厳密なシミュレーションを行うことにより検証された。その例として、変温スターリングエンジンを採用し、準静的な場合と非平衡の場合について検証を行った。

本学位論文で提案された量子熱力学理論は既存の理論とは異なり、示量性・示強性変数を含み、また、ギブスやヘルムホルツ・エネルギーといった古典熱力学と同様の熱力学関数で記述されており、量子熱力学と古典熱力学の関係を理解する上でも重要な発見である。また、非平衡領域における無次元最小仕事を導入することで非平衡領域の熱力学を論じた研究は本学位論文が初めてであり、当該分野に及ぼす影響も大きい。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。また、令和7年1月14日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日： 年 月 日以降