비평형 요동정리와 열역학 제2법칙

DOI: 10.3938/PhiT.21.054

박 형 규

Nonequilibrium Fluctuation Theorems and Thermodynamic Second Laws

Hyunggyu PARK

Most processes in nature are nonequilibrium (NEQ) processes, which include key dynamic processes in biological cells and social networks, as well as the usual physical phenomena. Nevertheless, our understanding of NEQ dynamic processes, except for those near equilibrium (EQ), has been quite primitive. Recently, various interesting results have been reported regarding phenomena far from EQ. These have opened a new understanding of NEQ processes. Among many others, the most dramatic advance was achieved on the issue of the thermodynamic second law, which is known as the law of entropy increase or irreversibility. First, the inequality relation of the thermodynamic second law, $\langle \Delta S \rangle \geq 0$, was replaced by the equality relation $\langle e^{-\Delta S} \rangle = 1$, through which the inequality could be automatically derived. Detailed information on the probability distribution function of ΔS was given by using the so-called Gallavotti-Cohen symmetry. More surprisingly, the total entropy production could be divided into two distinct terms, each of which satisfied its own thermodynamic 2nd law. This implies a more intricate structure in the irreversibility. In addition, many other new thermodynamic second laws and corresponding equality relations were established. These equality relations are called the *fluctuation theorems*.

들어가며

자연에서 일어나는 대부분의 과정(process)들은 비평형(non-

저자약력

박형규 교수는 1988년 미국 워싱턴대학교에서 이론물리학으로 박사학위를 받은 후, 카네기멜론 대학교, 보스턴 대학교 물리학과 연구원을 거쳐, 1992년부터 2002년까지 인하대학교 물리학과 교수로 재직하였다. 그 이후 현재까지 고등과학원(KIAS) 물리학과 교수로 재직 중이다. 상전이와 임계 현상, 유한속도이론 등을 연구해 왔으며, 최근에는 흡수 상전이, 때맞춤 상전이, 자발적 흐름, 요동정리 등 비평형계를 연구하고 있다. 2008년 물리학회 학술상을 수상하였다. (hgpark@kias.re.kr)

equilibrium) 과정들이다. 한 세기 전에 볼츠만(Boltzmann)과 깁스(Gibbs)에 의해 세워진 균일분배확률 앙상블 가설(equally likely postulate)은 단지 평형상태에만 적용될 수 있으며, 한 평형상태에서 또 다른 평형 상태로 변화하는 비준정적(비가역적) 동역학적 과정이나, 정상상태(steady state) 자체가 비평형 상태인 경우를 표현할 수 있는 일반적인 앙상블 이론은 현재 존재하지 않는다. 하지만 생명현상을 포함하여 수많은 흥미로운 문제들은 평형상태와는 거리가 매우 먼 역동적인 비평형 과정이며, 특히 최근에 분자 모터나 DNA 분자의 동역학, 다양한 단백질 분자들의 화학반응, 양자점을 통과하는 전자수송문제 등, 중시계(mesosopic system)에서의 다양한 동역학 과정에 대한 실험이 매우 정교해지면서, 비평형 과정에 대한 관심이 더욱 높아지고 있다. 많은 통계물리학자들이 기존에 연구해 왔던 평형문제에서 비평형 문제들로 관심분야를 옮겨 갔으며, 지난 20여 년 동안, 비평형에 대한 이해는 폭발적으로 증진되어 왔다. 특히 비평형 요동정리(fluctuation theorem)의 등장과 함께 획기적인 전기를 맞게 되었으며, 자연 법칙들 중에 가장 신비로운, 다시 말해 아직 제대로 이해를 하지 못하고 있는 열역학 제2법칙(엔트로피 증가의 법칙)에 대해 매우 주요한 학문적 진전을 이루게 되었다. 이 글을 통해 간략하게나마, 그동안의 발전상황을 소개하려고 한다.^[1]

비평형 요동정리의 등장

비평형을 이야기하기 전에, 먼저 평형과 비평형 상태의 구분부터 명확히 할 필요가 있다. 평형상태란 일반적으로 시간이 흘러감에 따라 거시적인 양들이 변하지 않는 상태로 알려져 있다. (물론 미시적인 요동은 매우 복잡하고 끊임없이 진행된다). 하지만 고립계가 아닐 경우에는 보다 명확한 정의가 필요하다. 동역학적으로 이를 미소균형(detailed balance) 조건이라고 하는데, 이 조건이 만족되면 다체계의 한 미시적 상태에서 다른 미시적 상태로 흘러가는 확률흐름(probability current)이 균형을 이루게 되며, 따라서 거시적 양들은 자연스레 변하지 않게 된다. 하지만 미소균형 조건이 만족되지 않더라도 거시적인 양들이 시간에 따라 변하지 않을 수 있으며,

REFERENCES

- [1] H. Park, "Advances in statistical mechanics and Recent trends", KIAS Newsletter **44**, 6 (2011).

이러한 상태들을 평형상태와 구분하여, 비평형 정상상태(steady state)라고 부른다. 예를 들어 일정한 속도로 흘러가는 강물, 도선을 통해 일정하게 흘러가는 전류 등이 가장 간단한 비평형 정상상태에 속한다.

이러한 비평형 정상상태에 대한 일반적 확률이론은 알려지지 않았으며, 시간에 따라 거시적인 양들이 변화하는 일반적 비평형 동적상태에 대한 보편적 미시적 이론 또한 알려져 있지 않다. 단지 한 가지 현상학적으로 알려진 사실은, 비평형 상태에서는 시간이 흘러감에 따라 전체 (고립된) 시스템의 엔트로피가 지속적으로 증가해야 한다는 점이다; $\langle \Delta S \rangle \geq 0$. (비평형 정상상태인 경우에는, 거시적인 양들이 변하지 않는데도 불구하고, 엔트로피는 계속 생성된다.) 이를 열역학 제2법칙이라고 부른다. 이 법칙은 시간에 방향을 주기 때문에, 시간의 역대칭성을 가지고 있는 양자역학, 상대론 등, 미시적인 이론으로부터 이를 이해한다는 것은 매우 어려운 문제이다. 이를 이해하기 위한 노력이 오랫동안 지속적으로 있어 왔지만, 아직 근본적인 수준에서 성공을 이뤄내지는 못하고 있다.

1993년부터, 이러한 열역학 제2법칙을 뛰어넘는 새로운 연구 결과들이 발표되었다. 맨 처음 발견은 우연히 일어났다. 에반스와 코헨, 그리고 모리스는 어떤 유체 시스템의 분자동역학 컴퓨터 시뮬레이션을 통해, 오랜 시간 지속되는 비평형 과정 속에서 엔트로피 생성의 확률분포가 재미있는 대칭성을 가지고 있음을 수치적으로 발견하였다.^[2]

$$\frac{P(\Delta S)}{P(-\Delta S)} = e^{\Delta S}$$

물론 엔트로피 생성이 평균적으로는 $\langle \Delta S \rangle > 0$ 이지만, 각 샘플에 따라 음수인 경우($\Delta S < 0$)도 존재하며, 다만 그 확률이 양수인 경우에 비해 지수적으로 작다는 것을 의미하는 식이다. 지수적으로 작다는 결과가 매우 놀라운 것은 아니며, 시간이 무한대로 가거나 열역학적 극한(ΔS 가 무한대로 가는 극한)에서는, $\Delta S < 0$ 인 경우를 발견할 확률이 0으로 접근하기 때문에, 실제로 거시적인 경우에 이런 경우를 관찰할 수 없다. 하지만, 중시계 정도의 크기가 되면, 아직 작은 확률이지만 측정이 가능하며, 지난 약 10여 년 동안 수많은 실험 결과가 보고되었다. 이러한 실험적 발견이 열역학 제2법칙과 배치되는 것으로 오해하면 안 된다. 열역학적 극한이 아닌 경우에는 $\Delta S < 0$ 인 경우를 당연히 볼 수 있을 것으로 오래 전부터 예상해 왔으며, 다만 얼마만한 확률로 볼 수 있을지 정확한 예측이 없었을 뿐이다. 위의 식은 그 확률에 대한 예측이다.

이론적으로는 확률의 비가 지수함수로 쓰여질 거라고 쉽게 추측해 낼 수 있다. 따라서 위 식의 진정한 중요성은 이 지수함수의 변수가 단순히 ΔS 에 비례하는 것이 아니라, 그 비례상수가 정확히 1이라는 사실이다. 이 식은 에반스와 시얼스, 또 갈

Fig. 1. Maxwell's demon also makes mistakes. How often does he do? Detailed fluctuation theorems reveal its probability exactly. This figure is taken from <http://www.kawai.phy.uab.edu/ktlog2/index.html>.

라보티와 코헨에 의해, 해석적으로 정확하게 유도되었으며,^[3,4] 후에 발견된 많은 유사한 식들의 시조라고 할 수 있다. 이러한 식들을 통칭하여 “비평형 요동정리”라고 부르며, 특히 이 식의 음양 대칭성은 후에 갈라보티-코헨 대칭성(Gallavotti-Cohen symmetry)으로 명명되었다. 이름에 “요동”이 들어간 이유는, 평균값이 아닌, 분포(요동)에 대한 확률 정보를 주는 정리이기 때문이라고 추정된다.

이 요동정리는 후에 보다 일반적인 스토캐스틱(stochastic) 시스템인 랑제방 시스템,^[5] 마르코프 프로세스^[6]에서도 성립한다는 사실을 해석적으로 증명할 수 있었다. 또한 이 요동정리는 미소(detailed) 요동정리라고 부르며, 정상상태에서 시작하면 시간이 유한한 경우에도 이 정리가 성립함을 증명할 수 있다(transient fluctuation theorem).

적분 요동정리와 열역학 제2법칙

미소 요동정리로부터 유도할 수 있는 가장 간단한 결과가

$$\langle e^{-\Delta S} \rangle = \int d(\Delta S) P(\Delta S) e^{-\Delta S} = 1$$

이다. 이를 적분(integral) 요동정리라고 부른다. 매우 흥미로운 사실은, 쥘센의 간단한 부등식 $\langle e^x \rangle \geq e^{\langle x \rangle}$ 을 이용하여, 적분 요동정리로부터 열역학 제2법칙($\langle \Delta S \rangle \geq 0$)을 유도해 낼 수 있다는 것이다. 따라서, 적분요동정리는 열역학 제2법칙보다 상위의 보다 근본적인 법칙이며, 또한 부등식이 아니라 등식으로 주어지므로, 실제 실험 데이터를 이용하여 직접적으로 그 정밀도를 테스트할 수 있는 정리이다. 이로써 열역학 제2법칙은 더 이상 근본적인 법칙이 아니며, 그보다는 적분 요동

REFERENCES

- [2] D. J. Evans, E. G. D. Cohen and G. P. Morris, Phys. Rev. Lett. **71**, 2401 (1993).
- [3] D. J. Evans and D. J. Searles, Phys. Rev. E **50**, 1645 (1994).
- [4] G. Gallavotti and E. G. D. Cohen, J. Stat. Phys. **80**, 931 (1995).
- [5] J. Kurchan, J. Phys. A **31**, 3719 (1998).
- [6] J. L. Lebowitz and H. Spohn, J. Stat. Phys. **95**, 333 (1999).

정리가, 더 깊게 들어가면 미소 요동정리가 시간의 대칭성을 깨는 가장 근본적인 법칙이며, 이 법칙들은 엔트로피 생성의 확률분포(요동)에 대한 명확한 대칭적 정보를 주고 있다.

일, 자유에너지, 자진스키 동일성

1997년에는 자진스키(Jarzynski)가 해밀토니안 시스템에 대하여, 단 몇 줄의 계산으로 또 다른 요동정리를 유도해 냈다.^[7] 이 정리는 엔트로피 생성, 열(heat)과 더불어 대표적인 비평형 물리량인 일(work)에 대한 확률함수를 대표적인 평형 물리량인 자유에너지(free energy)와 연결하는데 성공하였다. 자진스키 동일성(identity)이라고 불리는 이 적분 요동정리는

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = e^{-\beta \Delta F}$$

로 쓸 수 있다. 여기서 W 는 비평형 과정 동안 한 자진스키 일, ΔF 는 그 과정 동안 “변환” 자유에너지이며, β 는 온도의 역수이다. 보다 자세한 정의는 [7]을 참고하기 바란다. 이 적분 요동정리가 성립하기 위해서는 특별한 초기조건이 필요한데, 시작할 때에 시스템이 평형상태에 있어야 한다는 조건이다. 이와는 달리, 엔트로피 생성에 대한 적분 요동정리는 초기조건에 의존하지 않는다.

실제 실험에 있어서 초기에 평형상태를 유지하는 것은 매우 자연스러운 일이다. 따라서 많은 실험들이 측정하기 어려운 엔트로피 생성량보다, 상대적으로 쉬운 일을 측정하였으며, 이를 통해 위의 일-자유에너지 요동정리를 테스트하였다. 또한 엔트로피 생성과 비슷하게 미소 요동정리 또한 바로 유도되었으며(크룩스 미소 요동정리),^[8] 이러한 일-자유에너지 관련 요동정리들이 보다 일반적인 스토캐스틱 시스템의 경우에도 성립됨을 보였다. 이에 대한 첫 번째 실험이 2005년에 네이처에 출간된 DNA 풀림 실험을 통해 행해졌으며,^[9] 미소 요동정리, 적분 요동정리가 잘 작동하고 있음을 확인시켜 주었다. 최근에는 양자점을 통한 전자이동 실험을 통해 보다 정교한 확인 작업이 이루어지고 있다.

독립적인 열역학 제2법칙들과 엔트로피들

2000년도에 들어서서, 보다 흥미롭고 놀라운 요동정리들이 발견되었다. 하타노와 사사는 전체 엔트로피 생성을 물리적인 근원에 따라 둘로 나눌 수 있으며, 그 중에서 초과 열(excess heat)에 관련된 엔트로피인 초과 엔트로피가 독자적으로 적분 요동정리를 만족한다는 사실을 밝혀내었다.^[10] 곧 이어서, 스펙과 사이퍼트가 나머지 엔트로피인 소위 하우스-키핑(house-keeping) 엔트로피도 독자적인 적분 요동정리를 만족함을 보였

다.^[11] 이 발견은 우리가 평소에 알고 있던, “전체 엔트로피는 항상 증가한다”는 열역학 제2법칙이, 사실은 초과 엔트로피와 하우스-키핑 엔트로피가 각각 독자적으로 증가하여 보여주는 결과물이라는 결론에 이르게 하였다. 따라서 시간의 대칭성을 깨고 방향성을 가지게 하는 근원적인 양이 한 가지가 아니라 복수로 존재함을 보여주었으며, 보다 복잡한 시스템의 경우, 두 가지가 아니라 그 이상이 있을 수도 있다는 가능성을 열어주었다. 이는 마치 역학체계에서 독립적인 보존법칙이 얼마나 많은가에 대한 질문과 유사하다. 현재 이 방향에 대한 연구도 국내의 연구그룹을 비롯하여 전 세계적으로 활발히 이루어지고 있다.

나가며

앞서 논의한 여러 가지 요동정리들이 모든 가능한 비평형 과정에서 성립되는 것은 물론 아니지만, 꽤 광범위한 비평형 과정에 적용될 수 있다는 사실이 알려져 있다. 최근 들어, 많은 통계물리학자들이 이 요동정리의 적용가능 범위와 타당성을 체계적으로 찾으려 하고 있으며, 또한 새로운 요동정리의 발견, 요동정리들이 내포하고 있는 물리적 의미에 대한 연구를 하고 있다. 특별히, 맥스웰의 데몬이 관여하는 정보엔트로피가 있을 때, 이러한 요동정리가 어떻게 변하는지, 또한 운동량, 스핀 등 소위 시간을 되돌렸을 때 사인(sign)이 바뀌는 상태변수(odd-parity variable)가 존재할 때는 무엇이 근본적으로 바뀌는지에 대한 연구가 최근에 각광을 받고 있다.

과연 이 요동정리들이 비평형 다체계에 대한 이해에 결정적 기폭제 역할을 하게 될지, 아니면 작은 과문만을 일으키게 될지는 현재로서는 아무도 모른다. 하지만 분명한 것은 이러한 근본적인 새로운 발견들로 인해, 우리가 전인미답의 분야인 비평형 과정에 대해 한 발자국 다가선 것은 분명하다. 비평형계의 가장 전형적인 모습인 생명의 탄생과 유지, 또 진화와 같은 인류 최대의 궁극적 질문에 대한 궁극적인 답변을 얻기 위한 첫 번째 발걸음이며, 최근에 이 분야의 비약적인 발전으로 볼 때, 21세기에는 작은 실마리라도 알려지게 될 것으로 기대한다. 마지막으로 관심있는 연구자들을 위해 최근 해설논문들을 소개한다.^[12-14]

REFERENCES

- [7] C. Jarzynski, Phys. Rev. Lett. **78**, 2690 (1997).
- [8] G. E. Crooks, J. Stat. Phys. **90**, 1481 (1998).
- [9] Collin *et al.*, Nature **437**, 8 (2005).
- [10] T. Hatano and S. I. Sasa, Phys. Rev. Lett. **86**, 3463 (2001).
- [11] T. Speck and U. Seifert, J. Phys. A **38**, L581 (2005).
- [12] C. Jarzynski, Annu. Rev. Condens. Matter Phys. **2**, 329 (2011).
- [13] J. Kurchan, J. Stat. Mech. P07005 (2007).
- [14] U. Seifert, Eur. Phys. J. B **64**, 423 (2008).