미시계에 대한 비평형 통계물리학 연구

DOI: 10.3938/PhiT.25.041

노재동

Nonequilibrium Statistical Physics for Microscopic Thermal Systems

Jae Dong NOH

Stochastic thermodynamics turns out to be powerful in studying small-sized thermodynamic systems driven out of equilibrium. Stochastic thermodynamics uncovers various fluctuation theorems that deepen our understanding of the second law of thermodynamics and provide insights on symmetry and order hidden behind thermal fluctuations. In this article, we introduce the theoretical achievements in this field during the last decades and the experimental applications. We also briefly introduce the efforts to understand the thermalization of quantum systems.

서론

거시계에서 일어나는 자연 현상은 비가역적인 특성을 갖는다. 뜨거운 물과 찬 물을 섞으면 미지근한 물이 된다. 반면에 욕조 한가득 받아놓은 미지근한 물은 아무리 기다려봐도 스스로 뜨거운 물과 찬 물로 분리되지 않는다. 엔트로피(entropy)는 거시계의 비가역성을 기술하고 이해하는데 중심적인 역할을 하는 물리량으로서 Clausius에 의해 열역학적으로 정의되었다. 그 후 Boltzmann은 미시적인 이론에 기반해서 엔트로피를 정의하여 통계역학을 정립하였다. 통계역학은 열적인 평형상태(thermal equilibrium)에 있는 거시계에 대한 성공적인 물리이론으로서 자리잡고 있다.

21세기에 들어서며 통계물리학은 새로운 영역으로의 확장을 시도하고 있다. 작은 계에 대한 제어 기술의 발전에 힘입어 세포 단위 혹은 분자 단위의 생체계 및 나노 스케일의 소자에서

일어나는 물리현상에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 계는 공통적으로 다음과 같은 특징들을 갖고 있다: (i) 온도가 유한한 열원(thermal reservoir)의 영향 아래 작동하기 때문에 열역학적 특성이 중요하다. (ii) 거시계에 비해 크기가 작아 열적요동(thermal fluctuation)의 효과가 매우 강하다. (iii) 시간에 의존하는 섭동(perturbation), 입자의 흐름(particle current), 에너지 흐름(energy current) 등에 의해 구동되어 열적 평형상태에서 멀리 벗어나 있다. 통계물리학에서는 stochastic thermodynamics라는 이름으로 비평형 상태에 있는 미시 열역학계에 대한 이론적 및 실험적 연구가 다양하게 진행되고 있다. 이 글에서는 stochastic thermodynamics를 중심으로 비평형 통계물리 분야의 새로운 연구 성과와 전망을 제시하고자 한다. 이 글 논의의 대부분은 고전적인 계를 대상으로 하고 있다. 양자역학계에 대한 논의는 마지막 단락에서 간략하게 소개하기로 한다.

Stochastic thermodynamics

무한히 크고 온도가 T 인 열원과 접촉하고 있는 물리계의 Markov 확률 동역학을 생각해보자. 계의 상태를 위상공간에서의 점 $\mathbf{q}$ 로 나타내자. 물리계가 주어지면 그에 해당하는 위상공간은 쉽게 정의된다. 예를 들어, 입자계의 경우 $\mathbf{q}$ 는 구성입자의 위치 $\mathbf{r}$ 과 운동량 $\mathbf{p}$ 를 나타내고, 준고전적인 양자점의 경우 $\mathbf{q}$ 는 양자점에 있는 입자의 개수가 된다. $0 \leq t \leq \tau$ 의 시간 동안 계가 위상공간 상에서 경로 $\mathbf{q}[\tau] = \{\mathbf{q}(t) | 0 \leq t \leq \tau\}$ 를 따라 운동한 경우를 생각하자. 계가 이 경로를 따라 운동할 확률은 계의 초기상태 확률 $P_i(\mathbf{q}(0))$ 과 조건부 전이확률 $\Pi(\mathbf{q}[\tau]|\mathbf{q}(0))$ 의 곱으로 주어진다.

$$\text{Prob}[\mathbf{q}[\tau]] = P_i(\mathbf{q}(0)) \times \Pi(\mathbf{q}[\tau]|\mathbf{q}(0))$$

이때 우리는 다음과 같은 질문을 던질 수 있다. 특정한 경로를 따르는 운동은 얼마나 비가역적인가? 이 질문에 대한 답을 얻기 위해서는 경로 $\mathbf{q}[\tau]$ 를 시간의 역순으로 거꾸로 따라가는 역과정 경로 $\mathbf{q}_R[\tau]$ 를 고려해야 한다. 입자계의 예를 들자면, 역과정 경로는 위상공간에서 $\mathbf{q}_R(t) = (\mathbf{r}(\tau - t), -\mathbf{p}(\tau - t))$

저자약력

노재동 교수는 1997년 서울대학교에서 상전이와 임계현상에 대한 연구로 박사학위를 받았고, 2006년부터 서울시립대학교 물리학과에 교수로 재직 중이다.(jdnoh@uos.ac.kr)

Fig. 1. Phase space trajectory F and its time-reversed trajectory R.

를 따라 움직이는 경로가 된다(그림 1 참조).

직관적으로 생각해볼 때, 운동의 비가역성은 정과정 경로 $q[\tau]$ 를 따라 운동할 확률과 역과정 경로 $q_R[\tau]$ 를 따라 운동할 확률 $\text{Prob}[q_R[\tau]] = P_f(q(\tau)) \times \Pi_R(q_R[\tau]|q_R(0))$ 의 상대적인 비로 정량화할 수 있을 것이다. Stochastic thermodynamics의 출발점은 물리계가 경로 $q[\tau]$ 를 따라 운동하는 동안 물리계와 열원의 총 엔트로피 변화량을 볼츠만 상수 k_B 와 운동의 비가역성을 이용하여 다음과 같이 정의하는데 있다.^[1]

$$\begin{aligned}\Delta S_{tot}(q[\tau]) &= k_B \ln \frac{\text{Prob}[q[\tau]]}{\text{Prob}[q_R[\tau]]} \\ &= k_B \ln \frac{P_i(q(0))}{P_f(q(\tau))} + k_B \ln \frac{\Pi(q[\tau]|q(0))}{\Pi_R(q_R[\tau]|q_R(0))}\end{aligned}$$

이 식에서 첫 번째 항은 계의 엔트로피 변화량 $\Delta S_{sys} = -k_B \ln P_f(q(t)) + k_B \ln P_i(q(0))$ 를 나타내고, 두 번째 항은 열원의 엔트로피 변화량 $\Delta S_{env} = \Delta S_{tot} - \Delta S_{sys}$ 을 나타낸다. 고전적인 열역학이나 평형통계역학에서는 엔트로피 혹은 그 변화량을 거시상태에서의 평균값으로 정의하였다. 이에 반해 stochastic thermodynamics는 가능한 모든 미시적인 경로에서 정의함으로써, 엔트로피의 개념을 비평형계에 확장하였고 평균값뿐만 아니라 확률요동에 대한 연구를 가능케 하였다.

이러한 엔트로피의 정의는 얼마나 타당한가? 우선 위의 체계에서 물리계의 엔트로피 S_{sys} 는 Shannon의 정보 엔트로피로 주어진다. 임의의 확률분포 $\{p_\alpha\}$ 에 대하여, 새논의 정보 엔트로피는 $H[\{p_\alpha\}] = -\langle \ln p_\alpha \rangle = -\sum_\alpha p_\alpha \ln p_\alpha$ 이다.^[2] 확률분포가 균일하거나 (미소정준 앙상블의 경우) 혹은 볼츠만 분포를 따를 경우 (정준 앙상블의 경우), 새논의 정보 엔트로피는 평형 통계역학의 엔트로피와 정확히 일치한다. 따라서 stochastic thermodynamics는 새논의 정보 엔트로피를 이용해 물리계의

엔트로피를 비평형계로 확장한 것으로 볼 수 있다. 전이확률의 비로 주어지는 두 번째 항 ΔS_{env} 를 생각해보자. 확률 동역학의 주요 이론인 Langevin 방정식의 체계를 이용하면 전이확률 사이의 비를 직접 계산할 수 있다. 그 계산은 ΔS_{env} 가 열원이 흡수하는 열에너지 ΔQ 에 비례한다는 결과를 준다. 즉, $\Delta S_{env} = \frac{\Delta Q}{T}$ 이다.^[1] 이 관계식은 Clausius가 고전적인 열역학에서 얻은 결과와 동일하다. Langevin 방정식이 아닌 다른 접근방식으로도 이상적인 열원의 특성에 대한 적절한 조건을 가정하면 동일한 Clausius의 관계식을 얻을 수 있다. 따라서 stochastic thermodynamics는 열원의 엔트로피에 관해 평형계의 이론을 확장한 것으로 볼 수 있다.

위의 논의는 stochastic thermodynamics의 엔트로피가 평형 통계역학의 엔트로피를 포괄하는 정의임을 보여준다. 또한, 다음 절에 소개할 요동정리를 사용하면 임의의 물리계에서 이 엔트로피가 열역학 제2법칙을 만족한다는 것을 보일 수 있다. 비가역성의 직관적인 표현으로서 평형통계역학 이론을 포괄하고 있고 열역학 제2법칙과 위배되지 않는다는 점에서 stochastic thermodynamics의 엔트로피 정의는 비평형계의 열역학 연구에서 널리 받아들여지고 있다.

요동 정리

엔트로피의 변화량 $\Delta S_{tot}(q[\tau])$ 은 물리계의 경로 $q[\tau]$ 에 의존하는 확률변수이다. 이것이 정방향과 역방향의 경로확률의 비로 주어진다는 것에 착안하여 특별한 평균값 $\langle \exp[-\Delta S_{tot}/k_B] \rangle$ 을 생각해보자. 여기에서 평균 $\langle \rangle$ 은 가능한 모든 경로에 대한 기대값을 의미한다. 경로적분을 이용해서 평균값을 적어보면 다음의 항등식을 쉽게 얻는다.^[1]

$$\begin{aligned}\langle \exp(-\Delta S_{tot}/k_B) \rangle &= \int [Dq[\tau]] \text{Prob}[q[\tau]] \frac{\text{Prob}[q_R[\tau]]}{\text{Prob}[q[\tau]]} = 1\end{aligned}$$

이 관계식을 확률변수의 적분이 만족하는 항등식이란 의미에서 엔트로피에 관한 “적분 요동 정리(integral fluctuation theorem, 약자로 IFT)”라고 부른다.

요동정리는 확률이론을 사용하여 간단히 유도할 수 있지만, 그것이 품고 있는 함의는 크다. 임의의 확률변수는 Jensen의 부등식 $\langle e^{-x} \rangle \geq e^{-\langle x \rangle}$ 을 만족한다. 이 부등식을 IFT에 적

REFERENCES

- [1] U. Seifert, Phys. Rev. Lett. **95**, 040602 (2005).
- [2] C. E. Shannon, Bell System Technical Journal **27**, 379 (1948).

용하면 엔트로피 변화의 평균값이 열역학 제2법칙

$$\langle \Delta S_{tot} \rangle \geq 0$$

을 만족함을 보일 수 있다. 요동정리는 열역학 제2법칙의 이해에 대한 새로운 접근방법을 열어주고 있는 셈이다. 요동정리는 모든 비평형 물리계의 엔트로피 변화가 보편적으로 만족하는 등식이다. 평형상태에서 조금 벗어난(near equilibrium) 비평형계를 다루는 선형반응이론(linear response theory)의 한계를 넘어, 일반적인 비평형계의 비선형반응이론 연구의 출발점이 되고 있다.

엔트로피 변화량의 확률분포함수 $P(S) \equiv \text{Prob}[\Delta S_{tot}(q(t)) = S]$ 또한 다른 종류의 요동정리를 만족한다. 적절한 물리적인 조건이 충족할 때 확률밀도함수는 항등식

$$\frac{P(S)}{P(-S)} = \exp(S/k_B)$$

을 만족하고, IFT와 구별하여 이를 “상세 요동정리(detailed fluctuation theorem, 약자로 DFT)”로 부른다. DFT는 IFT와는 달리 모든 비평형계에서 항상 성립하지 않고 제한적인 물리적인 조건 아래에서만 성립한다. 이 글에서는 성립조건에 관한 논의는 생략하고 DFT의 함의에 대해서만 논의하도록 하자.

DFT가 성립하면 IFT는 자동적으로 성립하지만, 그 역은 항상 성립하는 것은 아니다. 따라서 DFT는 IFT보다 비평형 요동에 대해 더 많은 정보를 담고 있다. 물리계에 대한 실험에서 엔트로피가 양수 S 만큼 증가하는 이벤트가 일어났다고 하자 ($P(S) > 0$). DFT는 엔트로피가 감소하는 이벤트도 일어날 수 있으며($P(-S) > 0$), 엔트로피가 감소하는 이벤트는 증가하는 이벤트에 비해 지수함수적으로 드물다는 것을 말해주고 있다. 거시계의 경우 엔트로피 변화량은 $S \sim O(10^{23})$ 에 달하여, 엔트로피가 감소하는 이벤트의 상대적 확률은 $O(e^{-10^{23}}) \sim O(10^{-10^{22}})$ 에 불과하다. 반면에 작은 수의 자유도를 갖는 미시계에서는 엔트로피가 증가하고 감소하는 이벤트가 모두 가능하여 요동정리의 예측이 커다란 힘을 발휘하게 된다.

요동정리는 측정하는 물리량 및 물리계의 초기 상태에 따라 다양한 형태로 표현된다. 요동정리 가운데 가장 잘 알려진 것은 Jarzynski가 1997년에 발표한 일에너지(work) W 에 관한 IFT이다.^[3] 외부변수 λ 를 포함하고 있는 열역학계를 생각하자 (피스톤에 담겨 있는 기체계의 경우 피스톤의 부피를 외부변수로 볼 수 있다). 초기에 열적 평형상태에 있던 계가 열역학적 과정을 거쳐서 외부변수의 값이 λ_i 에서 λ_f 로 변하였다고 하자. Jarzynski의 등식은 계가 외부로부터 받은 일에너지 W 가 아래와 같은 IFT를 만족함을 보여준다.

$$\langle e^{-W/k_B T} \rangle = e^{-\Delta F/k_B T}$$

여기에서 $\Delta F = F(\lambda_f) - F(\lambda_i)$ 는 열적 평형상태에서의 자유에너지(free energy) 차이이다. Jarzynski의 등식은 비평형 과정에 수반하는 물리량 W 와 평형계의 물리량인 자유에너지 사이에 관계를 맺어주고 있다. 또한 관계하는 물리량이 실험적으로 측정 가능한 일에너지이기에 많은 실험 물리학 연구의 주목을 받아왔다. 이러한 연구들은 한편으로는 요동정리의 성립 여부를 테스트하려는 목적으로, 다른 한편으로는 이론 계산이 불가능한 계의 자유에너지를 실험적으로 측정하고자 하는 목적에서 수행되고 있다.

Jarzynski 등식 이외에도 다양한 요동정리가 존재한다. 열역학적 과정에서 일에너지에 관한 Crooks의 요동정리,^[4] 비평형 정상상태에서의 엔트로피 생성에 관한 요동정리,^[5] 열에너지에 관한 변형된 요동정리,^[6] 속도에 의존하는 힘을 받는 계의 엔트로피 생성에 관한 요동정리,^[7] 측정과 피드백에 의해 구동되는 계의 엔트로피 생성에 관한 요동정리^[8] 등등이 대표적인 예에 해당한다.

Stochastic thermodynamics에 관한 실험 연구

요동정리로 대표되는 stochastic thermodynamics의 연구 결과는 열적 요동의 효과가 측정 가능할 만큼 커지는 작은 스케일의 열역학계를 기술하는데 적합하다. 이러한 이유로 stochastic thermodynamics 분야의 실험 연구는 콜로이드 입자계, 생체 분자계, 나노 전기 소자 분야에서 활발히 이루어지고 있다. 대표적인 실험 연구들을 소개하고자 한다.

Bustamante 그룹은 열역학적 환경에서 RNA 분자의 folding-unfolding 실험을 수행하였다.^[9] 이들은 일에너지를 측정하여 Jarzynski의 등식과 Crooks의 요동정리를 실험적으로 입증하였다. 또한 실험 데이터를 요동정리에 입각해서 분석하여, RNA 분자의 펼침상태와 접힘상태의 자유에너지 차이를 실험적으로 측정하는데 성공하였다. 이 실험은 요동정리를 실험적

REFERENCES

- [3] C. Jarzynski, Phys. Rev. Lett. **78**, 2691 (1997).
- [4] G. E. Crooks, Phys. Rev. E **61**, 2361 (2000).
- [5] T. Hatano and S.-i. Sasa, Phys. Rev. Lett. **86**, 3463 (2005).
- [6] J. D. Noh and J.-M. Park, Phys. Rev. Lett. **108**, 240603 (2012).
- [7] H. Lee, C. Kwon and H. Park, Phys. Rev. Lett. **110**, 050602 (2013).
- [8] T. Sagawa and M. Ueda, Phys. Rev. Lett. **109**, 180602 (2012).
- [9] D. Collin *et al.*, Nature **437**, 231 (2005).

으로 검증했고, 요동정리가 실험계 자유에너지의 측정에 유용함을 입증했다는 점에 그 의의가 크다.

Ciliberto 그룹은 Nyquist 노이즈가 작용하는 마이크로 RLC 회로를 전류로 구동하여 비평형 상태를 구현하고, 일에너지 및 열에너지에 관한 IFT와 DFT에 관한 실험연구를 수행하고 있다.^[10] 전기회로를 이용한 실험은 손쉽게 반복할 수 있어서 많은 수의 샘플을 얻을 수 있고 따라서 실험 결과의 통계적인 정확성을 높일 수 있다. 이들은 정밀한 실험데이터를 이용하여 요동정리의 성립 여부를 세밀한 해상도에서 진행하고 있다.

최근에 주목받고 있는 실험은 광학적 방법을 사용한 콜로이드 입자에 관한 실험이다. 브라운 운동을 하는 콜로이드 입자를 레이저빔으로 사로잡은 후 다양한 열역학적 과정을 적용할 수 있다. Martinez 등의 연구자는 레이저 빔의 강도와 콜로이드 입자 주위의 국소적인 온도를 주기적으로 변화시켜서, 콜로이드 입자 하나로 작동하는 열기관을 구현하고 열기관의 효율을 stochastic thermodynamics에 기반한 이론적 예측과 비교하였다.^[11] 이 실험은 실용적인 열기관의 구현과는 거리가 멀지만, 미시계를 이용한 열기관에 관한 실험 연구의 첫 시도라는 점에서 그 의의가 크다.

양자역학계의 열평형

양자역학과 열역학의 양립 가능성은 물리학의 본질적인 문제로서 많은 사람들의 관심을 끌고 있다. 해밀토니안이 $\hat{H}$ 인 양자역학계의 열평형 상태는 볼츠만 분포를 따르는 mixed state에 해당하는 밀도행렬(density matrix) $\hat{\rho} = e^{-\hat{H}/k_B T} / Z$ 로 표시된다. 그런데 하나의 파동함수 $|\Psi\rangle$ 로 표시되는 pure state에서 출발한 양자역학계는 mixed state로 진화할 수 없다. 그렇다면, 양자역학계의 열적평형상태는 어떻게 가능한 것일까? 이러한 질문에 답을 내기 위한 몇 가지 시도를 간단히 소개하고자 한다.

우리가 관찰하는 물리계는 우주 전체가 아니라 그 일부이다. 물리계 S 와 이를 제외한 외부 환경 B 전체를 기술하는 밀도행렬 $\hat{\rho} = |\Psi\rangle\langle\Psi|$ 가 pure state이더라도, 외부 환경에 대해 부분합을 취한 후에 남는 물리계의 밀도행렬 $\hat{\rho}_S = \text{Tr}_B \hat{\rho}$ 는 mixed state가 될 수 있다. Canonical typicality 이론은 무한히 큰 전체 우주의 초기 상태 $|\Psi\rangle$ 를 힐버트 공간에서 임의로 선택하더라도, 이로부터 유도되는 물리계의 밀도행렬 $\hat{\rho}_S$ 는 항상 볼츠만 분포를 따른다고 주장하고 있다.^[12] 즉, 전체 우주의

양자역학적 상태와 무관하게 모든 물리계는 볼츠만의 통계역학을 따른다는 것이다. 이 이론은 양자 평형상태에 대한 합리적인 설명을 제시하고 있지만, 자연계에 존재하는 비평형계와 비평형 동역학을 설명하기 어렵다는 한계를 가지고 있다.

많은 사람들이 고립된 양자계는 두 가지 시나리오 가운데 한 가지를 따를 것으로 생각하고 있다.^[13] 그 중 한 가지인 eigenstate thermalization hypothesis (ETH)는 양자역학계의 모든 에너지 고유상태가 열평형상태라는 것이다. 여기에서 열평형상태라 함은 전체 양자계의 구성하는 부분계의 밀도행렬이 볼츠만 분포를 따름을 의미한다. 이와 상반되는 many-body localization(MBL) 시나리오를 따르는 양자계는 국소화(localization)로 인해 전체계가 균일한 온도 및 화학퍼텐셜로 기술되는 열평형 상태에 도달할 수 없다. 모형계를 이용한 수치 연구를 통해 양자역학계의 ETH 및 MBL에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.

이밖에도, 양자역학계의 열역학에 대한 연구는 여러 방향으로 진행되고 있다. 양자역학계에서 성립하는 요동정리, 외부의 열원과 상호작용하는 열린 양자역학계를 기술하는 운동방정식, 양자역학계의 열역학 제2법칙 등에 대한 연구가 활발히 진행되고 있지만, 자세한 내용은 생략하기로 한다.

맺음말

본 글은 작은 스케일의 비평형계의 열역학적 물성과 요동의 연구에 대한 강력한 위력을 발휘하고 있는 stochastic thermodynamics 이론을 소개하고 있다. 아울러 이론 연구의 주요 성과인 요동정리와 관련된 실험 연구 결과를 소개하고 있다. Stochastic thermodynamics는 직관적인 체계를 가지고 있으며, 열역학 제2법칙에 대한 새로운 이해를 가져다주었고 비평형계에서 일어나는 요동에 숨어있는 대칭성 및 질서를 바라보는 혜안을 가져다주었다. 앞으로도 마이크로 열기관의 작동원리, non-Markovian 확률 과정의 역할, 양자역학계로의 확장 등의 방향으로 발전이 있기를 기대하며 이 글을 마친다.

REFERENCES

- [10] S. Ciliberto *et al.*, Phys. Rev. Lett. **110**, 180601 (2013).
- [11] I. A. Martinez *et al.*, Nat. Phys. **12**, 67 (2016).
- [12] S. Goldstein *et al.*, Phys. Rev. Lett. **96**, 050403 (2006).
- [13] R. Nandkishore and D. A. Huse, Annu. Rev. Condens. Matter Phys. **6**, 15 (2015).