비평형 통계물리학에 대하여

글_노재동 · 서울시립대학교 물리학과 교수

평형과 비평형: 열원에 의해 온도가 일정하게 유지되는 상자에 이상기체 분자를 채워 보자. 상자는 칸막이에 의해 좌우로 나뉘어 있고 칸막이에는 구멍이 뚫려있어 기체분자가 자유로이 움직일 수 있다. 기체분자는 상자 벽을 통해서 열원과 열에너지를 주고받으며, 시간이 지난 후에는 상자의 좌우에 균일하게 분포하는 열적 평형상태에 도달할 것이다. 이 상태는 엔트로피가 가장 높은 상태로서, 열역학 제2법칙에 따르면 기체는 이 상태를 영원히 유지한다. 우리가 방안에 있을 때 갑자기 공기가 어느 한쪽으로 쏠려 호흡에 곤란을 겪게 될 일이 없는 까닭이다.

같은 상자에 거시적인 구슬을 넣어보자. 구슬은 칸막이의 구멍을 통과할 수 있을 만큼 충분히 작다. 하지만 질량은 매우 커서 열에너지만으로는 상자의 한쪽에 있는 구슬을 다른 쪽으로 움직이게 할 수 없다. 구슬에게 충분한 운동에너지를 전달하기 위해 외부에서 상자를 흔들어 주면 어떤 일이 벌어질까? 과연 엔트로피가 최대인 상태, 즉 상자의 좌우에 구슬이 균일하게 분포하는 상태로 접근할까? 답은 '그렇지 않다'이다. 놀랍게도 구슬은 상자의 양쪽에 반반씩 고루 분포하는 것이 아니라, 어느 한쪽으로 몰려 분포하게 된다.

얼핏 보기에 열역학 제2법칙과 모순되어 보이는 현상은 두 번째 계가 비평형계이기 때문에 일어난다. 상자를 흔들어 바닥에 깔려있던 구슬에 운동에너지를 투입하면, 충돌에 의해 다

른 구슬에 전달되어 결국에는 표면의 구슬이 뛰어올라 칸막이의 구멍을 통과할 수 있게 한다. 구슬 사이의 충돌이 완전탄성 충돌이 아니면, 구슬이 적은 쪽에 있던 구슬이 더 큰 운동에너지를 갖고 칸막이의 구멍을 넘어갈 확률이 더 크다. 따라서 통계적인 요동으로 우연히 어느 한쪽에 구슬이 더 많으면, 그곳으로 더 많은 구슬이 계속 쌓이게 되는 것이다. 결과적으로 구슬의 엔트로피는 낮아졌지만, 구슬 사이의 충돌 과정에서 손실된 운동에너지는 열에너지로 방출되어 외부의 엔트로피를 높여주기에 이 현상은 열역학 제2법칙과 모순되지 않는다.

21세기에 물리학 연구의 새로운 화두가 되고 있는 여러 학문 분야에 걸쳐 나타나는 융복합 복잡계의 대부분이 비평형계이다. 관여하는 에너지 스케일이 열에너지와 크게 차이나지 않는 나노 중시계 역시 비평형계의 예이다. 위의 예에서 볼 수 있듯이 비평형계는 평형계에서 발견할 수 없는 복잡하고 흥미로운 물리현상을 보인다. Boltzmann과 Gibbs의 ensemble 이론으로 대표되는 평형통계역학은 열적 평형상태에 있는 거시다체계 연구에 필요한 이론적 토대를 제공하고 있다. 이에 기반해서 평형상태에 있는 물질의 상(phase)과 이들 사이에서 일어나는 상전이와 임계현상 연구에는 눈부신 발전이 있었다. 반면에 비평형계에는 ensemble 이론에 대응할 만한 일반적 이론체계가 아직 존재하지 않는다. 이는 비평형 통계역학의 발전에 커다란 걸림돌이 되고 있고, 역설적으로 21세기에 비평형 통계물리학이 각광받는 이유이기도 하다. 비평형 통계역학의 중요한 발견과 이슈에 대해 살펴보자.

비평형 일 정리: 온도가 $T=1/\beta$인 열원(heat reservoir)에 놓여있고 외부변수 λ로 제한되는 통계역학계가 있다. 외부변수로는 기체계의 부피, 자성체에 걸린 자기장 등을 생각하면 된다. 평형상태에 있을 때 이 계의 모든 열역학적 물리량은 열역학적 포텐셜의 일종인 자유에너지 $F(\beta, \lambda)$로부터 얻을 수 있다.[1)] 초기에 평형 상태에 있던 계에 섭동을 가하여 외부변수를 λ_0에서 λ_1으로 바꾸는 비평형 변환을 일으키기 위해서는 일에너지 W가 필요하다.

평형통계역학의 체계 안에서 비평형 과정을 다룰 수 있는 경우는 외부 변수의 변화가 매우 느려서 ($d\lambda/dt \to 0$) 매 순간 계가 평형상태에 놓여 있다고 가정할 수 있는 준정적 가역과정(quasi−static reversible process)에서이다. 열역학 법칙은 이때 필요한 일에너지의 평균값이 자유에너지의 변화량과 같음을 알려준다. 즉, $\langle W\rangle=\Delta F \equiv F(\beta, \lambda_1)-F(\beta, \lambda_0)$이다.[2)] 그러나 변환 과정이 비가역적이면 일에너지는 부등식 $\langle W\rangle>\Delta F$만을 만족한다[1]. 이는 열역학 제2법칙의 결과로서, 외부에서 $\langle W\rangle$만큼의 일을 해주면 그중 일부만이 계의 자유에너지를 높이는데 쓰이고, 나머지는 열에너지로 방출되어 열원의 엔트로피를 증가시킴을 의미한다.

1997년 Jarzynski는[2] 비평형 과정에 필요한 일에너지에 관한 관계식

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

을 발표하였다.[3)] 이 관계식의 성립에 필요한 요건은 계가 변환과정 $\lambda_0 \to \lambda_1$이 일어나

기 전에 온도가 $T=1/\beta$인 열원과 열적 평형상태를 이루고 있어야 한다는 것이다. 과정 중 혹은 후에는 열평형 상태에 있을 필요가 없다. 이 조건이 충족되는 한 비평형 과정이 준정적 가역과정이 아니더라도, 변환과정이 열원과 차단된 채 일어나거나 혹은 상호작용을 유치한 채 일어나거나에 관계없이 항상 성립한다. Jarzynski 관계식은 비평형계에 보편적으로 성립하고 평형 상태의 물리량(ΔF)을 비평형 과정에 관여하는 물리량(W)과 연관 짓는다는 점에서 매우 획기적인 발견이다. Jarzynski 관계식의 성립 여부는 여러 통계역학 모형계에 대한 연구에서 확인되고 있다. 또한 관계식의 물리적 해석과 성립 조건에 대한 활발한 논의가 진행 중에 있어, 비평형 통계역학의 발전에 기여하고 있다.

Crooks는 Jarzynski 관계식이 좀 더 일반적인 요동정리(fluctuation theorem)로부터 유도됨을 보였다[3]. 외부변수를 $\lambda_0 \to \lambda_1$로 변화시키는 과정을 편의상 순방향 과정이라 부르자. 이에 상대적으로 외부변수를 거꾸로 $\lambda_1 \to \lambda_0$로 변화시키는 과정을 역방향 과정이라 부르자. 각 과정의 초기에 계는 해당하는 외부변수의 값을 갖는 열평형 상태에서 있다고 가정한다. 각 과정에 필요한 일에너지를 $W_{\text{순방향}}$, $W_{\text{역방향}}$으로 표시할 때, Crooks의 요동정리는 일에너지의 확률밀도함수가 다음의 관계식을 만족함을 말해준다.

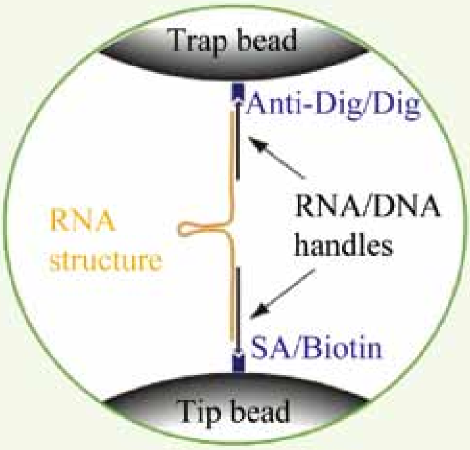
$$\frac{P(W_{\text{순방향}}=w)}{P(W_{\text{역방향}}=-w)} = \exp[-\beta(\Delta F - w)]$$

위 식에서 $\Delta F = F(\beta, \lambda_1) - F(\beta, \lambda_0)$이다. 이 관계식은 평균값이 아니라 확률분포 자체에 관한 관계식이라는 점에서 비평형 과정에 대한 많은 정보를 제공하고 있다. 예를 들어 외부변수가 $\lambda_0 \to \lambda_1 \to \lambda_0$로 변하는 경우를 생각해보자. 이 경우에는 순방향 과정과 역방향 과정 사이의 구별이 없고 $\Delta F=0$이므로, Crooks의 관계식은 $P(W=w) / P(W=-w) = e^{\beta w}$로 변형된다. 이 식은 외부에서 일에너지가 더해지는 사건(즉, $W>0$)과 외부로 일에너지를 방출하는 사건(즉, $W<0$)이 모두 가능하며, 전자의 사건이 후자의 사건보다 지수적으로 많은 빈도로 일어남을 말해준다. 자유에너지의 변화가 없으므로 외부에서 가해준 일에너지는 열에너지의 형태로 방출되어 열원의 엔트로피를 높인다. 일에너지가 음의 값도 가질 수 있다는 것은 비록 작은 확률이나마 열원의 엔트로피가 감소하는 경우가 가능하다는 것을 의미한다. 자유도가 $N=O(10^{23})$인 거시계에서 엔트로피가 감소하는 사건을 관측할 확률은 대략 $P \sim e^{-|W|} \sim e^{-10^{23}}$이므로 실질적으로 불가능이다. 그러나 자유도가 작은 계에서는 엔트로피가 감소하는 사건을 관측

1) 계의 상태가 $q=(q_1, \ldots, q_N)$로 표현되고 에너지 함수가 $E(q;\lambda)$일 경우, 이 계의 자유에너지는 $F(\beta,\lambda) \equiv -\beta^{-1} \ln \int dq e^{-\beta E(q;\lambda)}$이다.

2) 일에너지 W의 값은 계는 초기상태와 변환과정 동안의 time trajectory에 의존한다. 초기상태는 Boltzmann 분포를 따르고, time evolution이 stochastic dynamics를 따르므로 W는 확률변수이다. 기호 $\langle\ \rangle$는 초기조건과 stochastic dynamics에 의한 확률분포에 대한 평균을 의미한다.

3) Jarzynski relation은 $\Delta F = -\beta^{-1} \ln \langle e^{-\beta W} \rangle$로 쓸 수 있고 지수함수와 로그함수의 convexity를 이용하면 $\Delta F \le \langle W \rangle$로 변형된다. 즉, Jarzynski relation은 열역학 제2법칙과 모순되지 않는다.



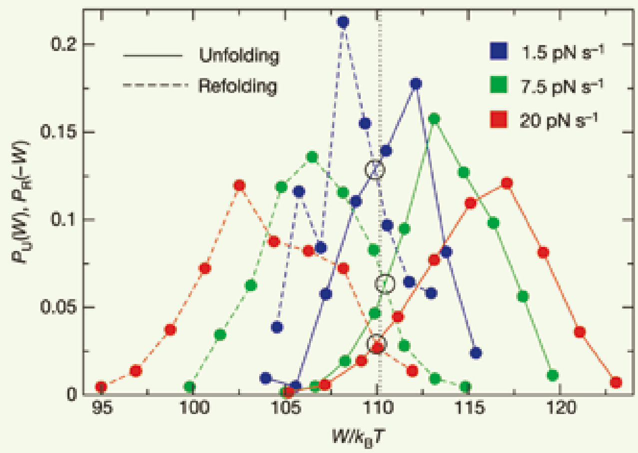


그림 1. RNA pulling 실험장치의 개요와 실험결과 그래프, 참고문헌[4]와 그 속의 supplementary material에서 발췌함

하는 것이 가능하다.

Crooks 관계식의 유용성은 Collin 등이 RNA 분자를 대상으로 수행한 실험에서 잘 드러난다[4]. RNA 분자는 양 끝에 가해지는 장력에 따라 접힘상태(folded state)에 있거나 펼침상태(unfolded state)에 있게 된다. 그들은 그림 1에서와 같이 optical tweezer를 이용해서 RNA 분자에 가해지는 힘을 점점 세게 해서 펼침상태로 만들고(순방향 과정, 그림에서는 U로 표시됨), 점점 약하게 해서 접힘상태로 만드는(역방향 과정, 그림에서는 R로 표시됨) 실험을 반복적으로 수행해서 각 과정에 필요한 일에너지의 확률밀도함수를 측정하였다. 그 결과 가해주는 변화 속도와 무관하게 $P_U(W)$와 $P_R(-W)$가 같은 값 $W=\Delta F$에서 교차함을 관측하였다. 이 실험은 Crooks의 관계식의 성립을 실험적으로 뒷받침하고 있으며, 또한 비교적 작은 계에서 Crooks의 관계식이 비평형 과정을 통한 자유에너지의 측정에 유용하게 사용될 수 있음을 보여준다.

비평형 요동 정리와 엔트로피 생성: 앞서 소개한 Jazynski와 Crooks의 이론은 열적 평형상태를 유지하고 있던 계에 외부변수의 값을 바꾸어 주는 비평형 섭동을 다루고 있다. 이외에도 포텐셜 에너지로부터 유도되지 않는 비보존력에 의한 구동이 존재할 때, 계가 온도가 다른 여러 개의 열원과 상호작용하는 경우 등 비평형 상태를 만드는 요소는 매우 다양하다. 동역학적 관점에서 평형계의 가장 중요한 특징은 미소균형(detailed balance)을 이루고 있어 계와 열원 사이에 열에너지와 일에너지의 일방적인 흐름이 없다는 점이다. 반면에 비평형계에서는 미소균형이 깨어져 있어서 열원으로부터 계를 향한 일에너지의 흐름과 그 반대 방향으로의 열에너지의 흐름이 존재한다. 그 결과 열에너지를 흡수하는 열원의 엔트로피는 증가하게 될 것이다. 열역학 제2법칙은 그 반대의 과정은 불가능함을 말해준다. 그렇다면 비평형 과정에서 생성되는

엔트로피의 양은 어떤 속성을 갖는지 알아보자.

평형 통계역학에서의 엔트로피를 일반화하면 비평형 상태에 있는 계의 엔트로피는 Shannon의 정보 엔트로피로 측정할 수 있다.[4] 열원의 엔트로피($S_{열원}$) 변화는 계로부터 흡수한 열에너지의 양으로부터 계산할 수 있다.[5] 따라서 비평형 계의 동역학으로부터 계와 열원을 포함하는 전체 계의 엔트로피 변화($\Delta S_{전체}=\Delta S_{계}+\Delta S_{열원}$)를 구할 수 있다. 비평형계의 다양성에도 불구하고, 최근의 연구는 비평형계의 엔트로피 증가가 몇 개의 보편적인 관계식을 만족함을 보여주고 있다. 이러한 관계식을 비평형 요동정리(nonequilibrium fluctuation theorem)라고 부른다. 이들은 비평형 동력학계에 대한 Langevin dynamics와 Markov process formalism 상에서 증명되어 있다 [5, 6, 7, 8]. 본 원고에서는 자세한 증명 과정은 생략한 채 요동정리의 내용만을 소개한다.

임의의 시간 간격 사이에 전체 계의 총 엔트로피의 증가량은

$$\langle e^{-\Delta S_{전체}} \rangle = 1$$

을 만족한다. 위의 관계식은 임의의 초기조건에 대해 항상 성립하며, $\langle \Delta S_{전체} \rangle \geq 0$을 내포하고 있다. 계가 시간과 무관한 비평형 정상상태(nonequilibrium steady state)에 머물러 있는 경우에는 좀 더 강력한 요동정리가 존재한다. 이 경우 임의의 시간 간격 동안의 전체 계의 엔트로피 증가량인 $\Delta S_{전체}=x$일 확률밀도함수는

$$\frac{P(\Delta S_{전체}=x)}{P(\Delta S_{전체}=-x)} = e^{x}$$

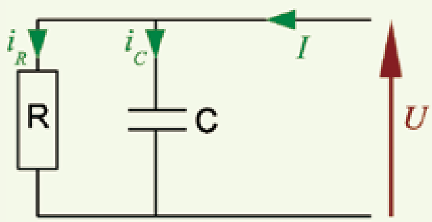
을 만족한다. 이 관계식은 비평형 정상상태가 유지될 때 전체 계의 엔트로피 평균값은 항상 증가함을 보여준다.[6] 더군다나 이 관계식은 엔트로피 증가법칙의 확률적인 측면을 보여준다. 엔트로피가 증가하는($\Delta S_{전체}>0$) 이벤트와 엔트로피가 감소하는($\Delta S_{전체}<0$) 이벤트는 동시에 존재하며, 단지 엔트로피가 증가할 확률이 지수적으로 더 크기 때문에 평균적으로 엔트로피는 증가하는 것이다.

요동정리는 엔트로피가 감소하는 일이 벌어질 수도 있음을 예측하고 있다. 이런 사건이 발생할 확률의 크기는 $\sim e^{-|\Delta S_{전체}|}$이기 때문에 거시계에서는 실질적으로 발견할 수 없다. 그러나 계의 크기가 충분히 작아서 에너지 스케일이 thermal energy와 같은 정도의 나노 스케일의 계에서는 짧은 시간 동안에 관측이 가능하다. 그림 2는 전류로 구동되고 있는 작은 RC회로에서 저항을 통해 방출되는 열에너지의 확률밀도함수에 대한 실험결과이다[9]. 요동정리가 예측하는 바와 같이 방출되는 열에너지의 평균값은 양수이지만, 거꾸로 열원으로부터 열에너지를 흡수하는 확률이 존재함을 실험적으로 보여주고 있다. 이 실험은 요동정리의 성립을 실험적으로 보여주고 있다.

4) 계의 확률밀도함수가 $p=(q, t)$일 때, 시간 t에서의 평균 엔트로피는 $\langle S_{계}(t) \rangle = -\int dq\, p(q, t) \ln p(q, t)$이다.

5) 온도가 T인 열원이 열에너지 Q를 흡수하면 엔트로피는 $\Delta S_{열원}=Q/T$만큼 증가한다.

6) $\langle e^{-\Delta S_{전체}} \rangle = \int dx P(x) e^{-x} = \int dx P(-x) = 1$이다. 따라서 $\langle \Delta S_{전체} \rangle \geq 0$이다.



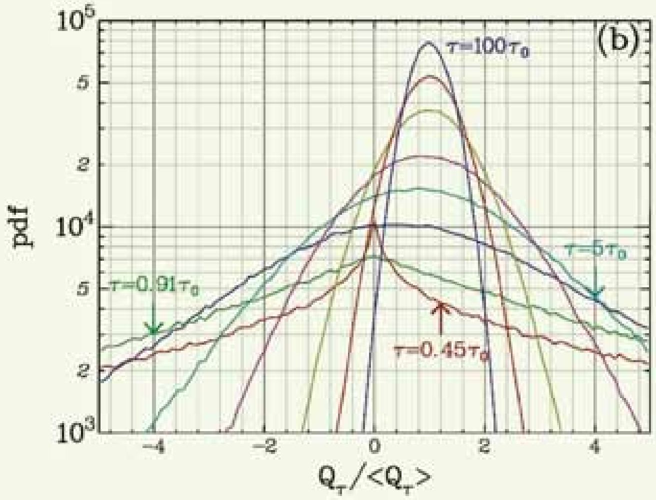


그림2. 전류로 구동되는 RC 회로(왼쪽)와 저항을 통해 방출되는 열에너지를 여러 시간 간격 τ에서 측정하여 얻은 확률밀도함수(오른쪽). 참고문헌[9]에서 발췌함

비평형 통계물리학의 연구과제: 일 정리와 요동 정리는 비평형계에서 보편적으로 성립하는 항등식이다. 이를 통해서 우리는 열역학 제2법칙, 비평형계와 평형계 사이의 관계, 비평형계에서 보이는 요동현상, 미소계의 열역학적 특성 등에 대해 보다 깊은 이해를 얻게 되었다. 그러나 비평형 통계물리학에는 여전히 풀어야할 문제가 남아있다.

일 정리와 요동 정리는 일 혹은 엔트로피의 확률밀도함수가 만족하는 관계식을 제공하고 있을 뿐, 확률밀도함수 자체에 관한 정보를 제공하지 않는다. 비평형계의 요동현상을 이해하기 위해서는 rare event, 즉 확률밀도함수의 끝자락 모양(tail shape)을 알아야 한다. 하지만 비교적 간단한 선형계에서조차 확률밀도함수에 대한 해석적인 연구가 최근에서야 진행되고 있다[10]. 비평형 요동의 속성을 이해하기 위해서는 좀 더 많은 모형계에 대한 이론적인 연구가 필요하다.

더 중요한 것은 비평형계에 대한 좀 더 본질적인 측면에 대한 것이다. 일 혹은 요동 정리의 증명에는 비평형계의 동역학에 대한 가정이 포함되어 있다. 거시적인 열원이 계에 미치는 영향을 white noise로 간주하는 것이다. 평형계에서는 열원의 효과를 white noise로 취급하는 것이 적어도 현상론적인 관점에서는 타당하다. 그러나 비평형 상태에서도 계와 열원의 상호작용을 같은 방식으로 다룰 수 있는지는 현상론적인 관점에서조차 의문이다. 이에 대한 해답은 비평형 요동 정리에 대한 이론과 실험의 비교 연구를 통해서 얻을 수 있을 것이다. 이런 점에서 비평형 요동정리에 대한 연구는 비평형 통계물리학의 정립에 중요한 기여를 할 것이다.

[1] L.D. Landau and E.M. Lifshitz, *"Statistical Physics, Part 1 and 2"* , (Butterworth−Heinemann, 1980)

[2] C. Jarzynski, *"Nonequilibrium Equality for Free Energy Differences"*,

Phys. Rev. Lett. **78**, 2690 (1997).
[3] G.E. Crooks, *"Entropy production fluctuation theorem and nonequilbrium work relation for free energy differences"*, Phys. Rev. E **60**, 2721 (1999).
[4] D. Collin, F. Ritort, C. Jarzynski, S.B. Smith, I. Tinoco Jr, and C. Bustamante, "Verification of the Crooks fluctuation theorem and recovery of RNA folding free energies", Nature **437**, 231 (2005).
[5] U. Seifert, *"Entropy Production along a Stochastic Trajectory and an Integral Fluctuation Theorem"*, Phys. Rev. Lett. **95**, 040602 (2005).
[6] J.L. Lebowitz and H. Spohn, "A Gallabotti-Cohen–Type Symmetry in the Large Deviation Functional for Stochastic Dynamics", J. Stat. Phys. **95**, 333 (1999).
[7] R. van Zon and E.G.D. Cohen, "Entension of the Fluctuation Theorem", Phys. Rev. Lett. **91**, 110601 (2003).
[8] D. Evans and D. Searles, *"The fluctuation theorem"*, Adv. Phys. **51**, 1529 (2002).
[9] N. Garnier and S. Ciliberto, *"Nonequilibrium fluctuations in a resistor"*, Phys. Rev. E **71**, 060101(R) (2005).
[10] C. Kwon, J.D. Noh, and H. Park, *"Nonequilibrium fluctuations for linear diffusion dynamics"*, arXiv:1102.2973 (2011). KIAS

Profile

노재동 교수 서울시립대학교 자연과학대학 교수이다. 서울대학교 물리학과와 동 대학원에서 물리학 박사 학위를 받았다. 주 연구 분야는 상전이와 임계현상, 복잡계 네트워크 이론, 비평형 통계물리 등이다. 2006년에 한국물리학회 통계물리분과의 용봉상을 수상하였다.