2006年度非平衡物理学 授業ノート 10

2005.12.13 担当 吉森 明

3-4. 久保公式

(3) まとめと仮定について

問題の解答:

レーザートラップのコロイド系で久保公式を考える。**仮定 3** を確かめる為に、今、運動エネルギーを無視すると、

$$E(x) = u(x) = \frac{k}{2}(x - x_0(t))^2 = \frac{k}{2}x^2 - kxx_0(t) + x_0(t)^2 \tag{1}$$

だから、$f(t) = kx_0(t)$ とすれば、**仮定 3** を満たす。したがって、

$$x(t) = \int_{-\infty}^{t} \alpha(t-t')kx_0(t')dt' \qquad \alpha(t) = -\beta\langle \dot{X}(t)X(0)\rangle \tag{2}$$

今、ノート 9 の (3) 式のようにレーザーを変動させると、

$$x_0(t) = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ x_0 & t \geq 0 \end{cases} \tag{3}$$

と書けるから、ノート 9 の (21) 式 $\Psi(t) = \beta\langle X^2\rangle - \beta\langle X(t)X(0)\rangle$ を使って、

$$x(t) = \Psi(t)kx_0 = \beta\langle X^2\rangle kx_0 - \beta\langle X(t)X(0)\rangle kx_0 \tag{4}$$

$P_{\mathrm{eq}}(x) \propto e^{-\beta kx^2/2}$ だから、$\langle X^2\rangle = k_{\mathrm{B}}T/k$ なので、$x(t) = x_0 - \beta\langle X(t)X(0)\rangle kx_0$ となり、

$$\langle X(t)X(0)\rangle = \frac{x_0 - x(t)}{\beta kx_0} = \langle X^2\rangle \left\{1 - \frac{x(t)}{x_0}\right\} \tag{5}$$

4. 不可逆過程と相反定理

4-1. 不可逆過程の現象論

目標　不可逆ないろいろな現象を表す一般的な式があることを理解する。具体的には以下のことを分かる。

- 一般式の形。
- いろいろな現象に応用できること。
- その式が不可逆的な時間変化を表すことが数学的に証明できる。

目次　(1) 4. の流れ
(2) 不可逆的な時間変化を表す一般式
(3) 具体例
(4) 数学的な性質

仮定　ある量 $x = x(t)$ が次の式にしたがう。

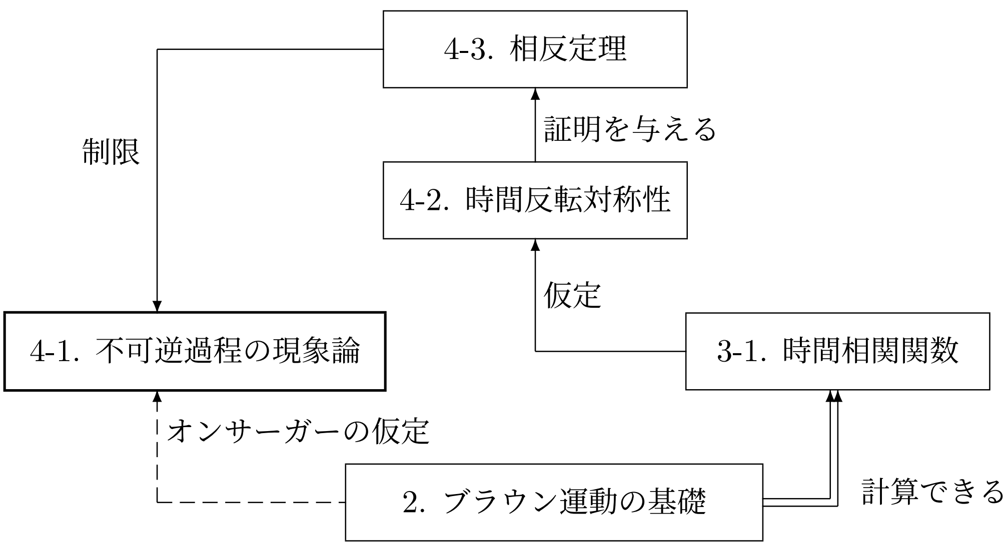
$$\dot{x}(t) = L' \frac{dS'(x)}{dx} \tag{6}$$

ただし、$S'(x)$ **は極値が 1 つしかなくて、それが最大。**その値が x の平衡値。さらに、$L' > 0$

結論　$x(t)$ は、$t \to \infty$ で、必ず平衡値に達する。

例題　磁化など臨界温度 T_c を持つ系で、$T > T_c$ では指数関数的に緩和する場合でも、$T = T_c$ では、べき $(t^{-\alpha})$ になることが知られている (critical slowing down)。この現象を (6) 式で説明しなさい。

(1) 4. の流れ



(2) 不可逆的な時間変化を表す一般式

ここでは不可逆的な時間変化を表す以下の方程式を考える。$x = x(t)$ として、

$$\dot{x}(t) = L' \frac{dS'(x)}{dx} \tag{7}$$

- L' と $S'(x)$ は、ランジュバン方程式と区別するため (4-3. の「オンサーガーの仮定」参照)。
- ランダム力が無いので、確率的でない。つまり、**ゆらがない**。

ランジュバン方程式 — 確率論
(7) 式 — 決定論

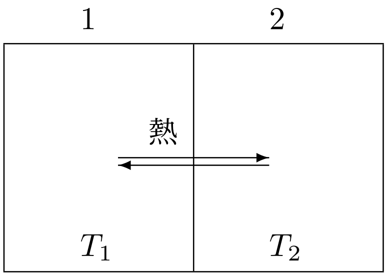
多変数 $\{x_\mu(t)\} = \{x_1(t), x_2(t), \ldots, x_n(t)\}$ の場合は、$x_\mu = x_\mu(t)$ として、

$$\dot{x}_\mu(t) = \sum_{\nu}^{n} L'_{\mu\nu} \frac{\partial S'(\{x_\mu(t)\})}{\partial x_\nu} \tag{8}$$

(3) 具体例

①内部エネルギーと熱の移動

温度の違う 2 つの箱があって熱を交換する。



x: 1 の箱の内部エネルギー E_1

$S'(x)$: 2 つの箱全体のエントロピー

$\longrightarrow$ エントロピーの性質から仮定を満たす

それぞれの箱のエントロピーを S_1、S_2、エネルギーを E_1、E_2 とすると、

$$S_1 = S_1(E_1), \qquad S_2 = S_2(E_2), \qquad S' = S_1(E_1) + S_2(E_2) \tag{9}$$

2 つの箱のエネルギーは保存するため、$E_1 + E_2 = E$ として、

$$S'(E_1) = S_1(E_1) + S_2(E - E_1) \tag{10}$$

$$\frac{dS'(E_1)}{dE_1} = \frac{dS_1(E_1)}{dE_1} - \left.\frac{dS_2(E_2)}{dE_2}\right|_{E_2 = E - E_1} = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \tag{11}$$

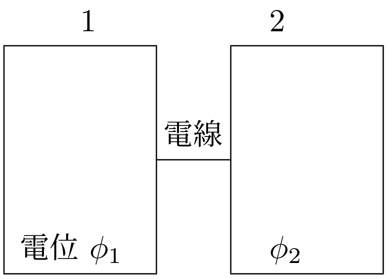
したがって、(7) 式は、

$$\dot{E}_1 = L_{11}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \approx \frac{L_{11}}{T^2}(T_2 - T_1) \tag{12}$$

ここで、T_1 と T_2 の差が小さいと仮定して、$T_1 \sim T_2 \sim T$ とした。

②電位差と電流

2 つの箱を電線でつなぎ電圧をかける。



x: 1 の箱にたまる電荷 q_1

$S'(x)$: 2 つの箱全体のエントロピー

1 つの箱について考えると、

$$dE = TdS + \phi dq \tag{13}$$

ϕdq は、断熱的に電荷を dq 増やすのに必要な仕事。ゆえに

$$\left(\frac{\partial S}{\partial q}\right)_E = -\frac{\phi}{T} \tag{14}$$

2 つの箱で考えると電荷は保存するので、$q_1 + q_2 = q$

$$S'(E_1, q_1) = S_1(E_1, q_1) + S_2(E - E_1, q - q_1) \tag{15}$$

ゆえに、
$$\left(\frac{\partial S'}{\partial q_1}\right)_{E_1} = -\frac{\phi_1}{T} + \frac{\phi_2}{T} \tag{16}$$

(7) 式は、

$$\dot{q}_1 = L_{22}\left(\frac{\phi_2 - \phi_1}{T}\right) \tag{17}$$

③熱電対と Peltier 効果

2 変数 $\{x_1, x_2\} = \{E_1, q_1\}$ を考える。(8) 式から、

$$\dot{x}_\mu = \sum_{\nu=1}^{2} L'_{\mu\nu} \frac{\partial S'}{\partial x_\nu} \tag{18}$$

ここで、S' は全体のエントロピーとする。$T_1 \sim T_2 \sim T$ の時、$T_2 - T_1$ の 2 次以上を無視すると

$$\dot{E}_1 = \frac{L_{11}}{T^2}(T_2 - T_1) + \frac{L_{12}}{T}(\phi_2 - \phi_1) \tag{19}$$

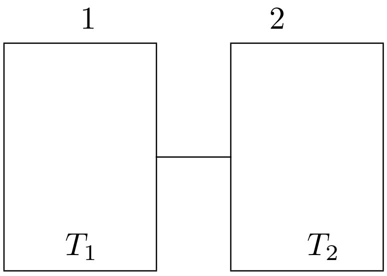
$$\dot{q}_1 = \frac{L_{21}}{T^2}(T_2 - T_1) + \frac{L_{22}}{T}(\phi_2 - \phi_1) \tag{20}$$

Peltier 効果: $T_1 = T_2$ にして電圧をかける。(19) から

$$\dot{E}_1 = \frac{L_{12}}{T}(\phi_2 - \phi_1) \tag{21}$$

この式は、温度差がないのに、熱流が起こることを示している。

熱電対: 温度の違う 2 つの箱を電線でつなぐ。平衡状態では、$\dot{q}_1 = 0$ だから、(20) から、



$$\frac{L_{21}}{T^2}(T_2 - T_1) + \frac{L_{22}}{T}(\phi_2 - \phi_1) = 0 \tag{22}$$

したがって、

$$\phi_2 - \phi_1 = \frac{-L_{21}}{TL_{22}}(T_2 - T_1) \tag{23}$$

の電圧が生じる。

宿題:

46 (10 点) 授業で説明した久保公式の証明で、最初間違えて

$$P_{\mathrm{eq}}(x;0) = P_{\mathrm{eq}}(x;f_0)\exp[-\beta x f_0]C(f_0) \tag{24}$$

の式の $C(f_0) = 1$ にした。しかし、授業中指摘があったように、規格化を考えると $C(f_0) \neq 1$ が正しい。$C(f_0) \neq 1$ として、正しい証明をまとめなさい。

47 (15 点) 液体に局所的な外場 $f(t) = f_0(t)\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$ をかける。応答として液体の密度 $\rho(\mathbf{r}) \equiv \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ を取ったとき、線形応答と久保公式を書きなさい。ただし、$\mathbf{r}_i$ は、i 番目の液体粒子の位置を表す。また、中間散乱関数と動的構造因子が何かを調べ、久保公式との関係を議論しなさい。

48 (15 点) 多変数の久保公式は、以下の仮定が成り立つ時に証明できる。すなわち、

(a) $X_\mu = X_\mu(t), \mu = 1, \ldots, n$ は、不規則に時間変化する物理量。その分布は、フォッカー・プランク (FP) 方程式にしたがう。

(b) X_μ の分布は、外場をかける前は、外場 0 の平衡状態。

(c) 外場が時間変化しない時、平衡状態はカノニカル分布になる。

(d) $f_\mu(t), \mu = 1, \ldots, n$ を外場とすると、$E(\{x_\mu\}) = E_0(\{x_\mu\}) - \sum_\mu^N x_\mu f_\mu(t)$

電荷を持った粒子が電場の中でブラウン運動する時、上の仮定は**成り立たない**。どの仮定が成り立たないか答えなさい。X_1 を荷電粒子の位置、X_2 を速度と考えよ。

49 (10 点) 授業ノート 9 の仮定が成り立たない線形応答の例を調べなさい。どんな現

象で、応答と外場は何か、成り立たない仮定はどれで、$\alpha(t)$ がどのように表されるか答えなさい。

50 (10 点) (3) 具体例の①で、箱が 2 個でなく、n 個横一列に並んでいるときの (7) 式を書きなさい。ただし、1 つの箱は両隣の箱としか熱のやりとりは出来ないため、ある箱のエネルギーの時間変化は、その箱自身と両隣の箱の温度で表される。

51 (10 点) コンデンサーと抵抗が 1 つずつつながっている回路で (7) 式を書きなさい。また、コンデンサーと抵抗が 2 つずつつながっている場合はどうなるか。ただし、コンデンサーと抵抗は交互につながっている。