2007 年度非平衡物理学 授業ノート 10

2007.12.12 担当 吉森 明

4. 緩和過程と相反定理[*1]

4-1. 緩和過程の現象論

目標 緩和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。

- 緩和過程は一方向にしか起こらない。
- 様々な緩和過程の式が 1 つの形 ((1) 式) にまとめられる。
- その式が緩和過程を表すことが数学的に証明できる。

目次 (1) 4. の流れ

(2) 緩和過程

(3) 緩和過程を表す一般式

(4) 数学的な性質

(5) まとめ

仮定 ある量 $x = x(t)$ が次の式にしたがう。

$$\dot{x}(t) = L' \frac{dS'(x)}{dx} \tag{1}$$

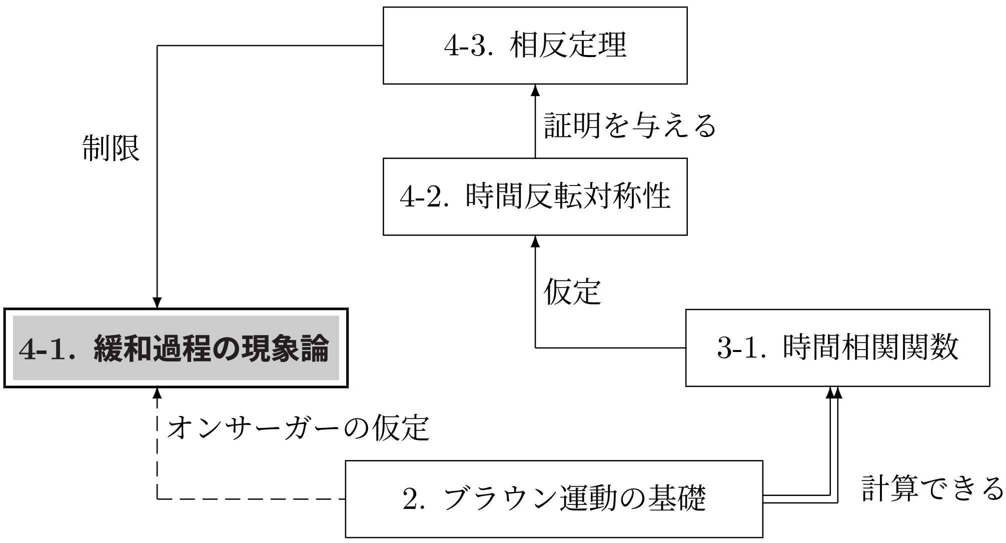
ただし、$S'(x)$ **は極値が 1 つしかなくて、それが最大。**その値が x の平衡値。さらに、$L' > 0$

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、温度 $T > T_c$ 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 (1) 式で説明しなさい。

[*1] 最初に配った「ガイダンス」には、「不可逆過程と相反定理」となっていましたが、「不可逆過程」は熱力学の用語なので変更します。

(1) 4. の流れ



(2) 緩和過程

○ §1 でこの授業では、「ゆらぎ」と「緩和」を中心に講義をすると言った。これまで、§2 ブラウン運動の基礎では、ランダム力が「ゆらぎ」に、第 2 種揺動散逸定理の所で散逸が「緩和」に対応する。§3 線形応答理論では、時間相関関数が「ゆらぎ」に対応し、応答 (緩和関数 $\Psi(t)$) が「緩和」に対応する。

§4 は、緩和が中心となる。

○ 緩和過程の例 (復習)

クイズ: §1 を思い出して例を挙げなさい。

○ **緩和過程は 1 方向にしか起こらない。**非平衡状態から平衡状態に変化はするが、その逆、平衡状態から非平衡状態に変化する事はない。

(3) 緩和過程を表す一般式

緩和過程は次の**一般的な式で書かれる**事が多い。ある物理量を $x = x(t)$ として、

$$\boxed{\dot{x}(t) = L' \frac{dS'(x)}{dx}} \tag{2}$$

- 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**。

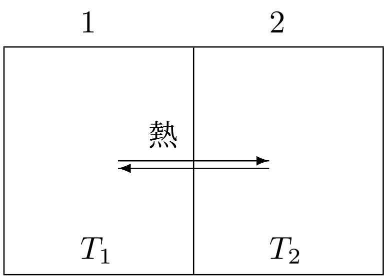
  ランジュバン方程式 — 確率論
  (2) 式 — 決定論

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、

$$\dot{x}_\mu(t) = \sum_\nu^n L'_{\mu\nu} \frac{\partial S'(\{x_\mu(t)\})}{\partial x_\nu} \tag{3}$$

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。



箱の間の熱が通る壁の厚みを L、熱伝導率を κ とすると、壁を通して 2 の箱から 1 の箱に流れる熱量 Q は、

$$Q = \kappa S \frac{\Delta T}{L} \tag{4}$$

S は壁の断面積、ΔT は 2 つの箱の温度差 $(T_2 - T_1)$ を表す。1 の箱の内部エネルギーを E_1 とすると、その時間変化は、

$$\dot{E}_1 = Q \tag{5}$$

(4) を代入すると、

$$\dot{E}_1 = \kappa S \frac{\Delta T}{L} \tag{6}$$

(6) 式は、(2) 式と対応するだろうか。これを考えるために次の対応を考える。

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
(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、

$$S_1 = S_1(E_1), \qquad S_2 = S_2(E_2), \qquad S' = S_1(E_1) + S_2(E_2) \tag{7}$$

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、

$$S'(E_1) = S_1(E_1) + S_2(E - E_1) \tag{8}$$

$$\frac{dS'(E_1)}{dE_1} = \frac{dS_1(E_1)}{dE_1} - \left.\frac{dS_2(E_2)}{dE_2}\right|_{E_2 = E - E_1} = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \approx \frac{1}{T^2}(T_2 - T_1) \tag{9}$$

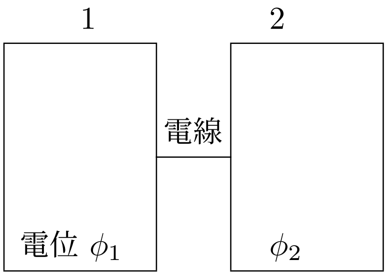
ここで、T_1 と T_2 の差が小さいと仮定して、$T_1 \sim T_2 \sim T$ とした。

(9) 式は、$L' = \kappa S T^2 / L$ とすると、(6) 式が (2) 式と対応する事を示している。ここでは後のために、$L' = L_{11}$ とする。

$$\dot{E}_1 = \frac{L_{11}}{T^2}(T_2 - T_1) \tag{10}$$

例 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、

$$dE = TdS + \phi dq \tag{11}$$

ϕdq は、断熱的に電荷を dq 増やすのに必要な仕事。ゆえに

$$\left(\frac{\partial S}{\partial q}\right)_E = -\frac{\phi}{T} \tag{12}$$

2 つの箱で考えると電荷は保存するので、$q_1 + q_2 = q$

$$S'(E_1, q_1) = S_1(E_1, q_1) + S_2(E - E_1, q - q_1) \tag{13}$$

ゆえに、
$$\left(\frac{\partial S'}{\partial q_1}\right)_{E_1} = -\frac{\phi_1}{T} + \frac{\phi_2}{T} \tag{14}$$

(2) 式は、

$$\dot{q}_1 = L_{22}\left(\frac{\phi_2 - \phi_1}{T}\right) \tag{15}$$

例 3. 電位差と熱の移動、温度差と電流

2 変数 $\{x_1, x_2\} = \{E_1, q_1\}$ を考える。(3) 式から、

$$\dot{x}_\mu = \sum_{\nu=1}^{2} L'_{\mu\nu} \frac{\partial S'}{\partial x_\nu} \tag{16}$$

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

$$\dot{E}_1 = \frac{L_{11}}{T^2}(T_2 - T_1) + \frac{L_{12}}{T}(\phi_2 - \phi_1) \tag{17}$$

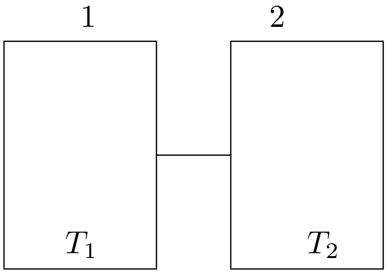
$$\dot{q}_1 = \frac{L_{21}}{T^2}(T_2 - T_1) + \frac{L_{22}}{T}(\phi_2 - \phi_1) \tag{18}$$

① $T_1 = T_2$ にして電圧をかける。(17) から

$$\dot{E}_1 = \frac{L_{12}}{T}(\phi_2 - \phi_1) \tag{19}$$

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。

② 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、(18) から、



$$\frac{L_{21}}{T^2}(T_2 - T_1) + \frac{L_{22}}{T}(\phi_2 - \phi_1) = 0 \tag{20}$$

したがって、

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

の電圧が生じる。

例題の答え:

　$S'(x)$ としてランダウの自由エネルギー F を取る。ランダウの自由エネルギーは、磁化など x の関数 $F = (x)$ で最小の値が平衡の値だから、$S'(x) = -F(x)$ とすれば、平衡の値が $S'(x)$ の最大値に対応する。したがって、(2) 式は、

$$\dot{x}(t) = -L'\frac{dF(x)}{dx} \tag{22}$$

ここで、ランダウ理論にしたがうと

$$F(x) = F_0 + a(T - T_c)x^2 + bx^4 + \cdots \tag{23}$$

ただし、$F(x)$ は偶関数だと仮定した。

■$T > T_c$ **の時**　x が小さければ x^4 以上の項は無視できるので、$F(x) = F_0 + a(T - T_c)x^2$ として、(22) 式に代入

$$\dot{x}(t) = -\gamma x \tag{24}$$

ここで、$\gamma = 2L'a(T - T_c)$ とした。この方程式の解は、$x(t) = x(0)e^{-\gamma t}$ で指数関数的に平衡の値 ($x = 0$) に近づく。

■$T=T_c$ **の時**　x^2 の項が 0 なので、x が小さくても x^4 の項は無視できないが、x^6 以上の項は無視できるので、

$$\dot{x}(t) = -4L'bx^3 \tag{25}$$

この方程式の解は、$x(t)=(4L'bt+C)^{-1/2}$ でべき的に平衡の値 ($x=0$) に近づく。

宿題:

58 (20 点) (3) の**例 1.** で、箱が 2 個でなく、n 個横一列に並んでいるときの (2) 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とし、それぞれの箱の温度の差は充分小さいとする。S' は、n 個の箱全体のエントロピーと解釈できるか。

59 (20 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 (2) 式を書きなさい。$x=x(t)$ や $S'(x)$ を、何にすれば (2) 式が書けるか。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。

60 (20 点) 部屋の湿気の問題を緩和過程の現象論で考えよう。梅雨時など部屋の湿気が高いとき、窓を開けて湿気を外に出したい。ところが、外は雨が降っていて、部屋よりも湿度は高い。(2) 式を使って、窓を開けるのが良いか悪いか議論しなさい。また、外より部屋の方が温度が高いときはどうなるか、(3) 式で考えなさい。

61 (20 点) 2 つ以上の変数、$x_\mu, \mu=1,\ldots,n$ が

$$\dot{x}_\mu = \sum_\nu \{x_\mu, x_\nu\}\frac{\partial S'}{\partial x_\nu} + \sum_\nu L'_{\mu\nu}\frac{\partial S'}{\partial x_\nu} \tag{26}$$

の方程式にしたがう時 (宮崎ら 1996)、時間無限大で $x_\mu = x_\mu^{eq}$ となる事を示せ。ただし、 $L'_{\mu\nu}+L'_{\nu\mu}$ を要素に持つ行列が正値 (正定値) で、S' は最大値を 1 つだけ持ち、その時の x_μ を x_μ^{eq} とする。さらに、$\{x_\mu, x_\nu\} = -\{x_\nu, x_\mu\}$ を仮定する。

62 (25 点) 授業で扱ったものと宿題 58,59,60 以外について、(2) 式や (3) 式の例を挙げなさい。$x(t)$ や $S(x)$ に対応する変数を具体的に説明し、方程式を書きなさい。参照した文献は名前を明らかにすること。