

物性物理学C

2009.11.23

非平衡物理学：最近の話題から

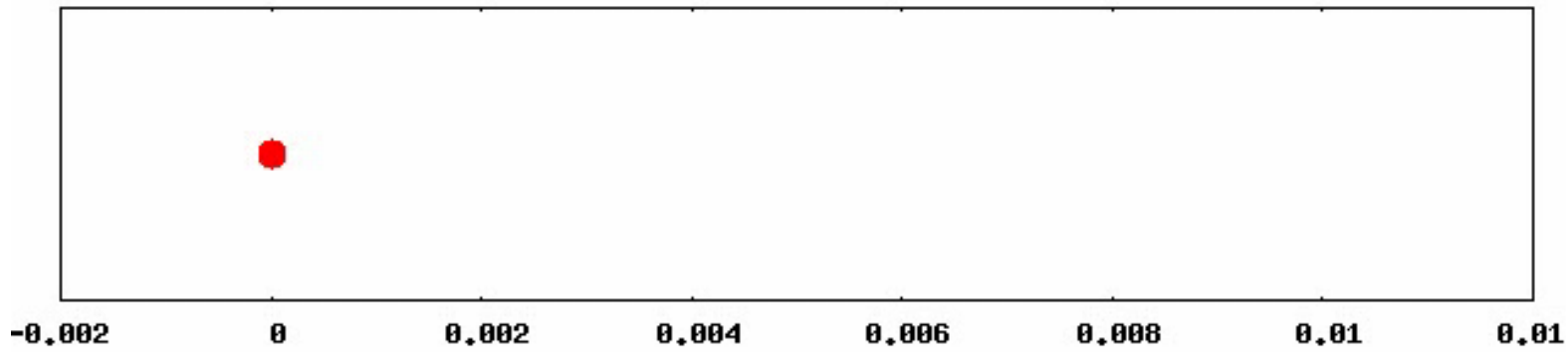
北畑 裕之

1次元で一定の外力の場合

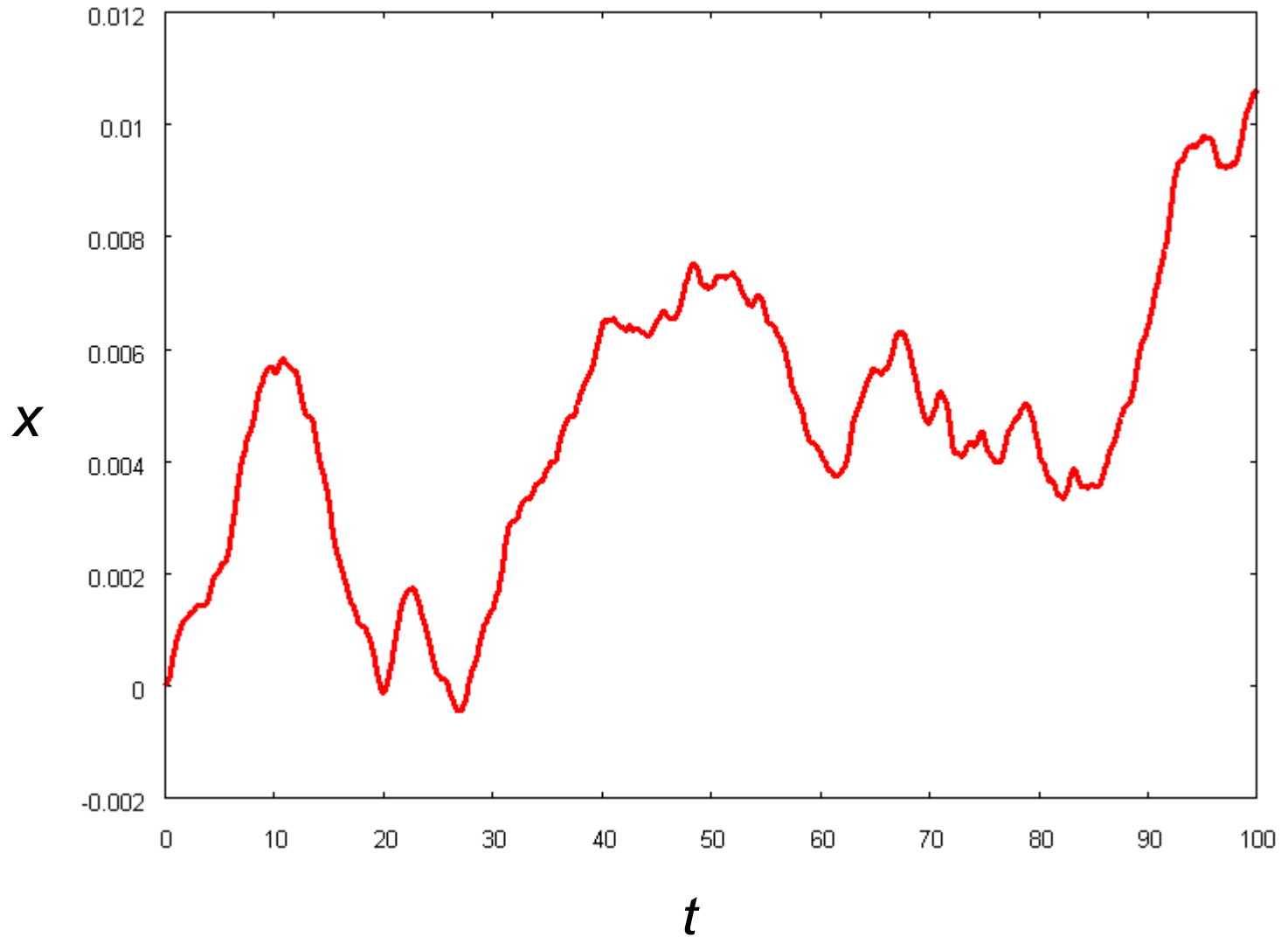
$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -k \frac{dx}{dt} + F + \xi(t)$$

$$\langle \xi(t) \rangle = 0$$

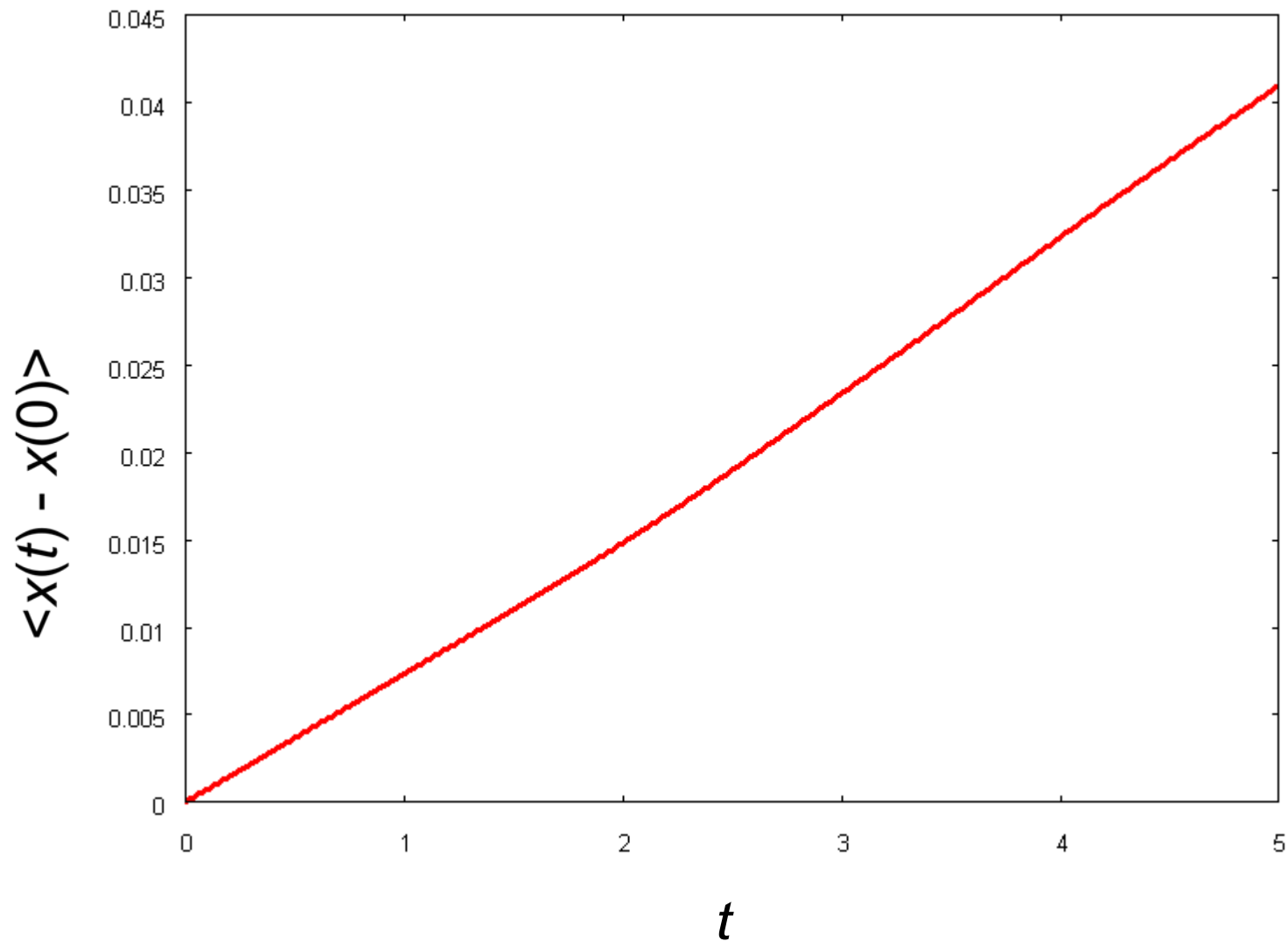
$$\langle \xi(t) \cdot \xi(s) \rangle = M \delta(t - s)$$



$x(t)$ vs. t

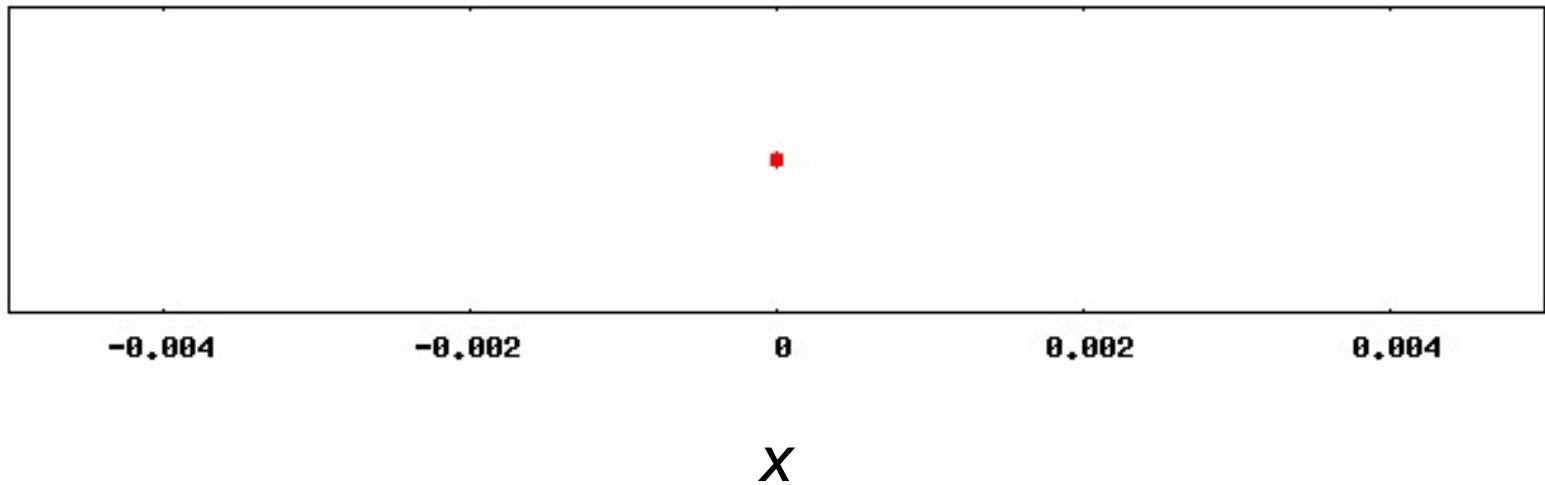


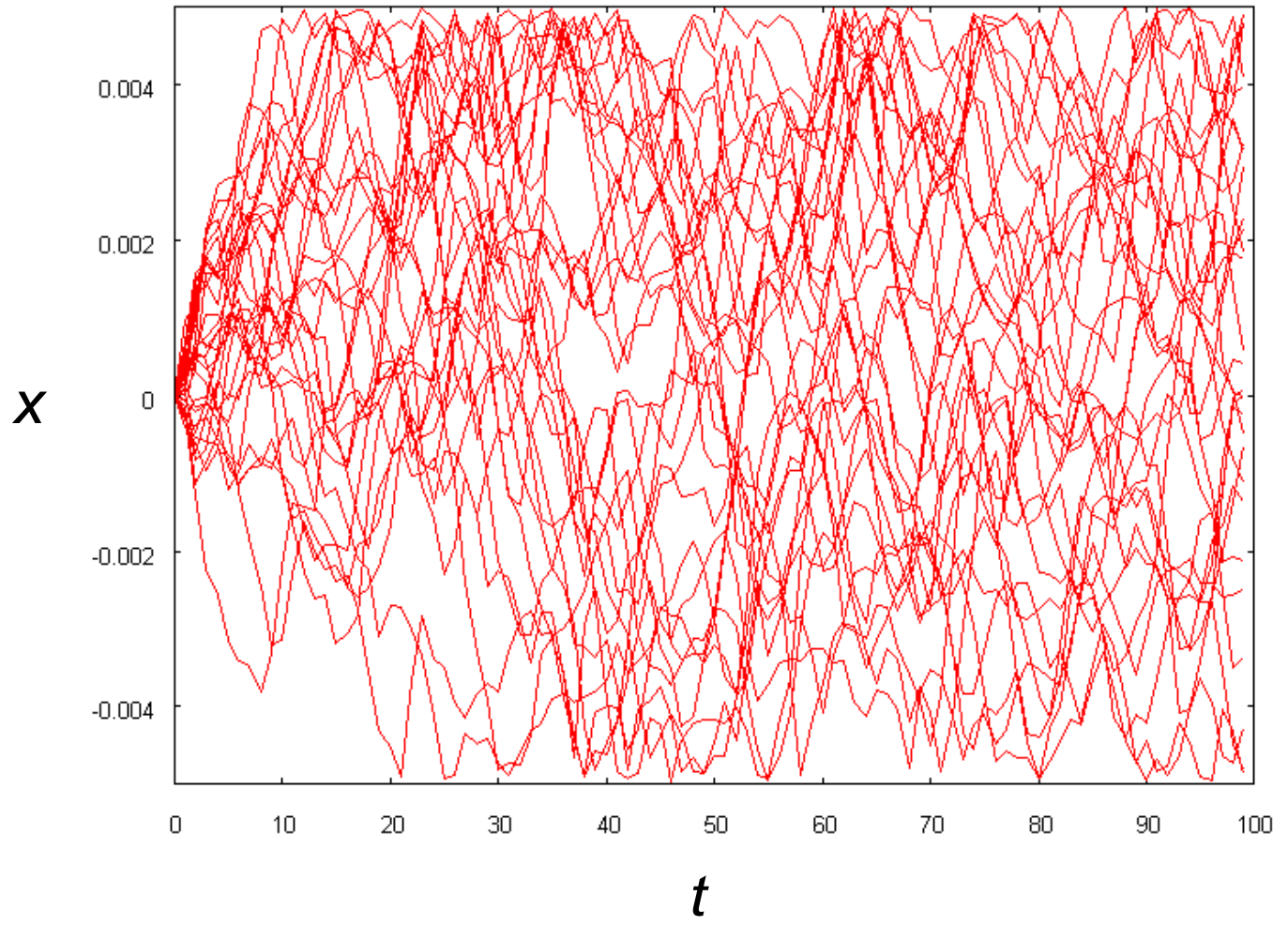
$\langle x(t) - x(0) \rangle$ vs. t



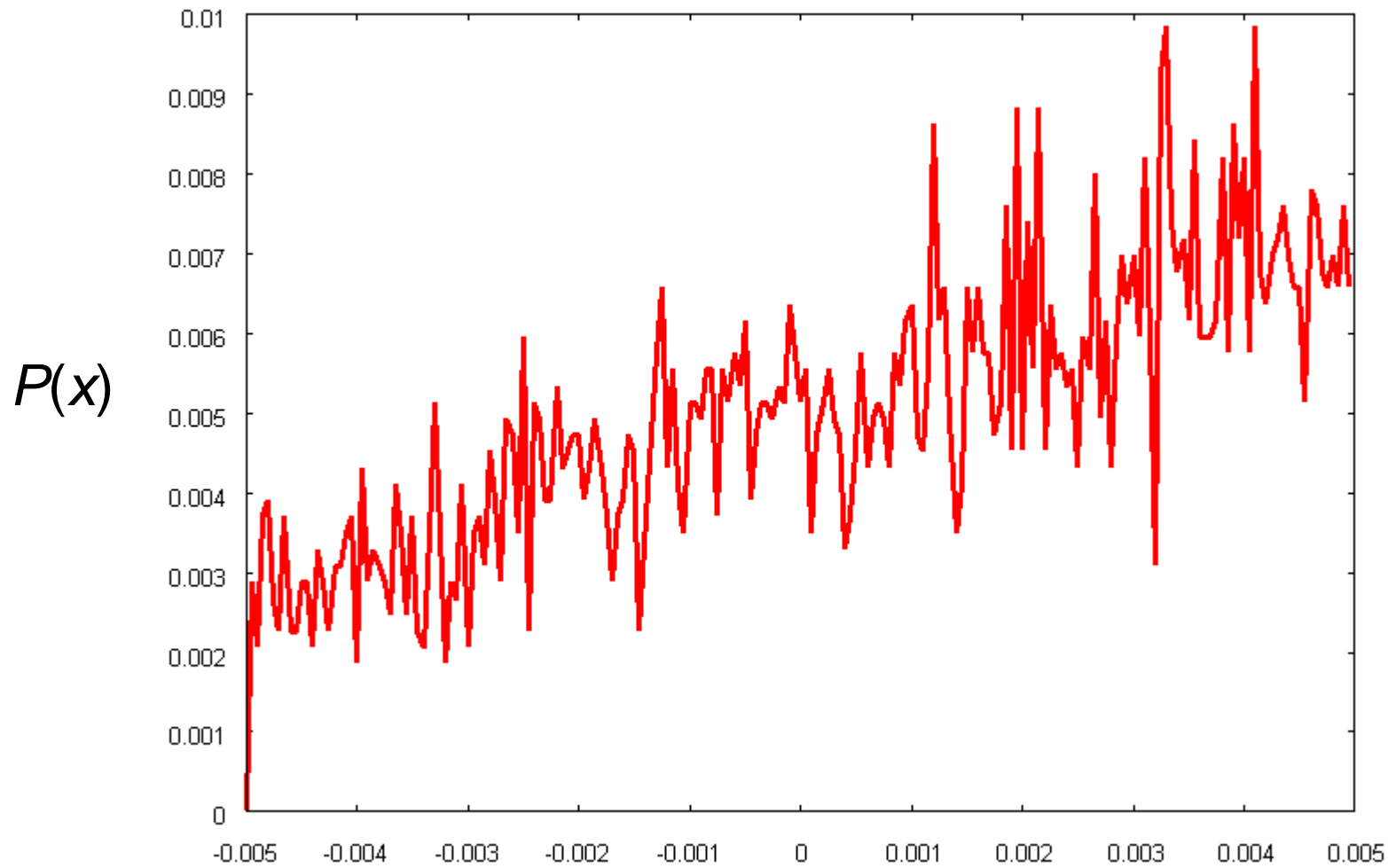
$$\langle v(t) \rangle = F / \gamma$$

1次元で一定の外力の場合 (多くの粒子を入れて、領域を区切ると...)





分布



x

$$U(x) = -ax$$

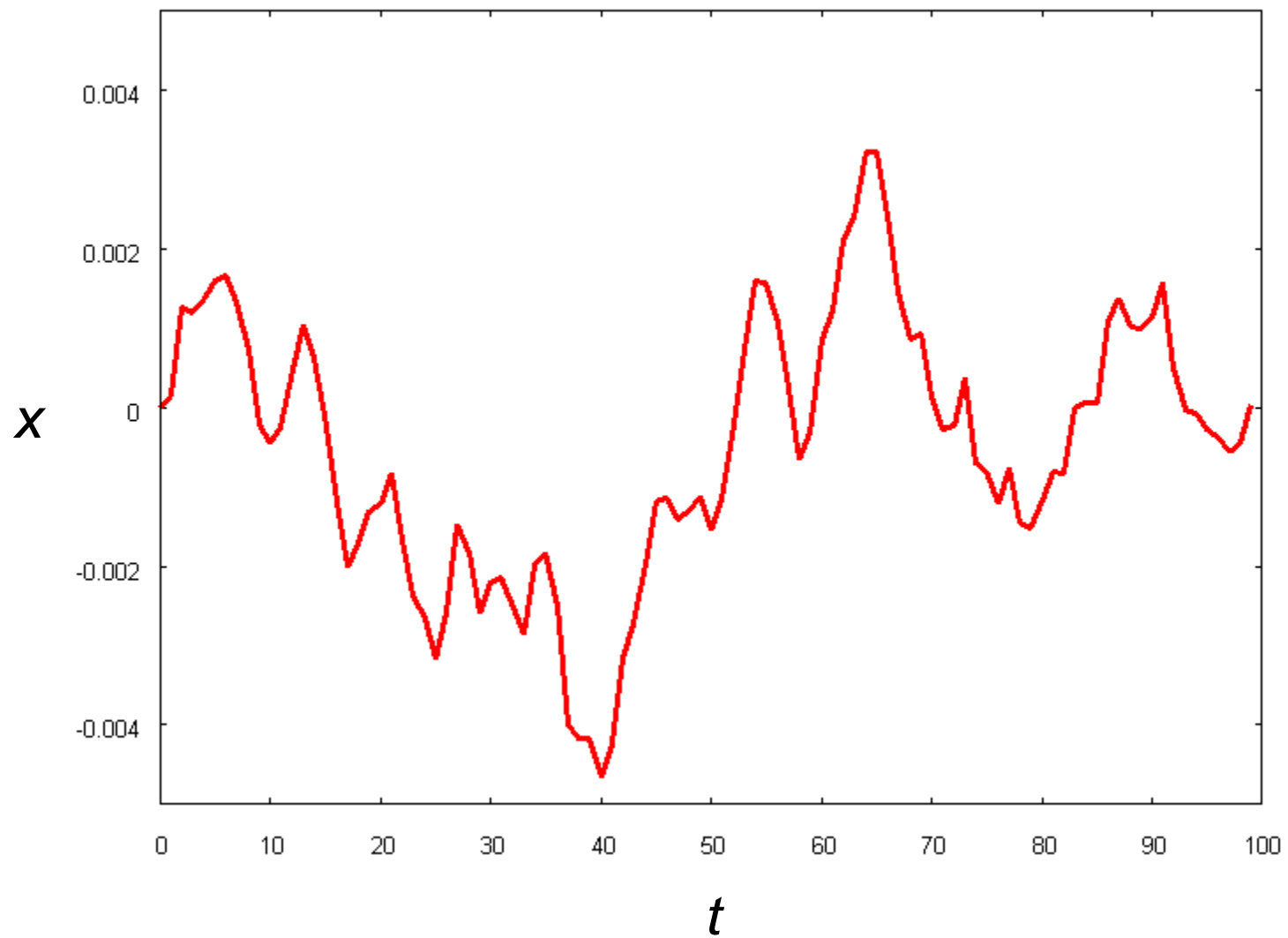
1次元で調和ポテンシャル中の場合

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -k \frac{dx}{dt} - ax + \xi(t)$$

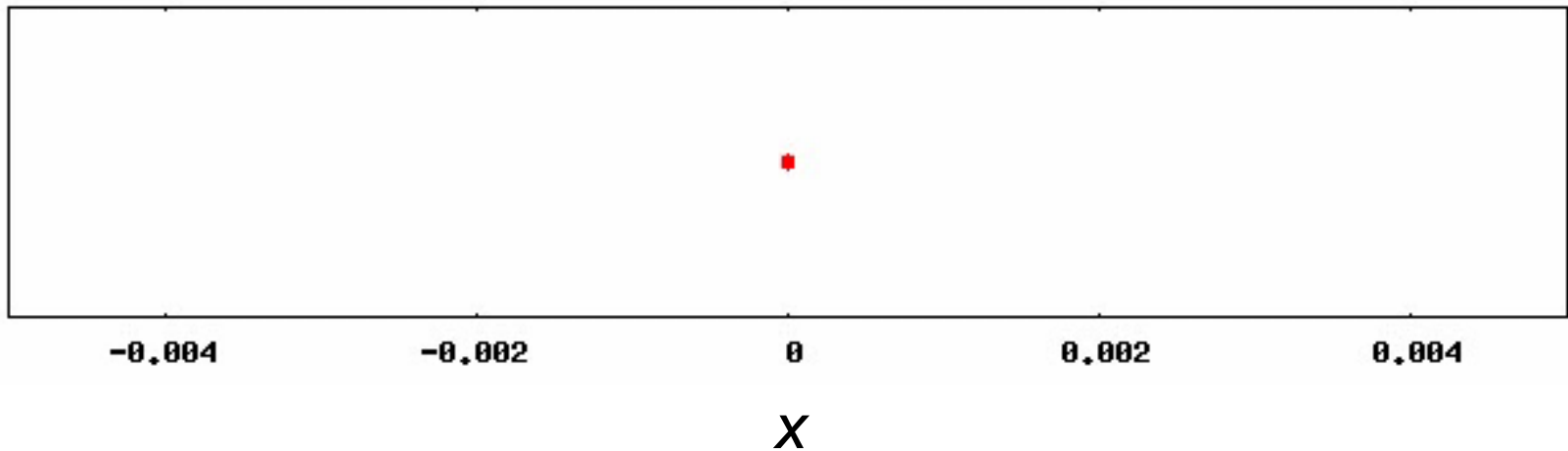
$$\Phi(x) = \frac{a}{2} x^2$$

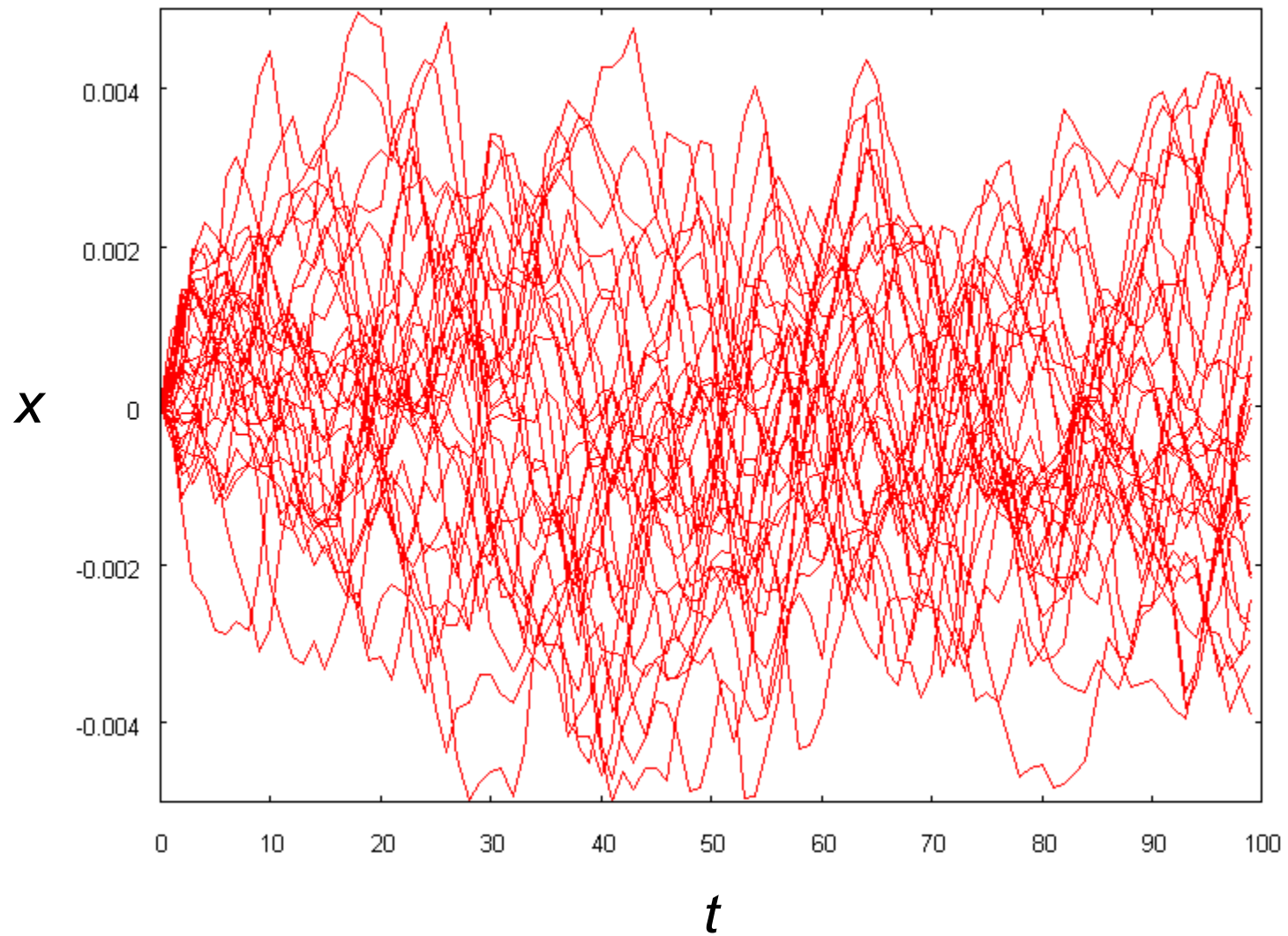
$$\langle \xi(t) \rangle = 0$$

$$\langle \xi(t) \cdot \xi(s) \rangle = M \delta(t - s)$$

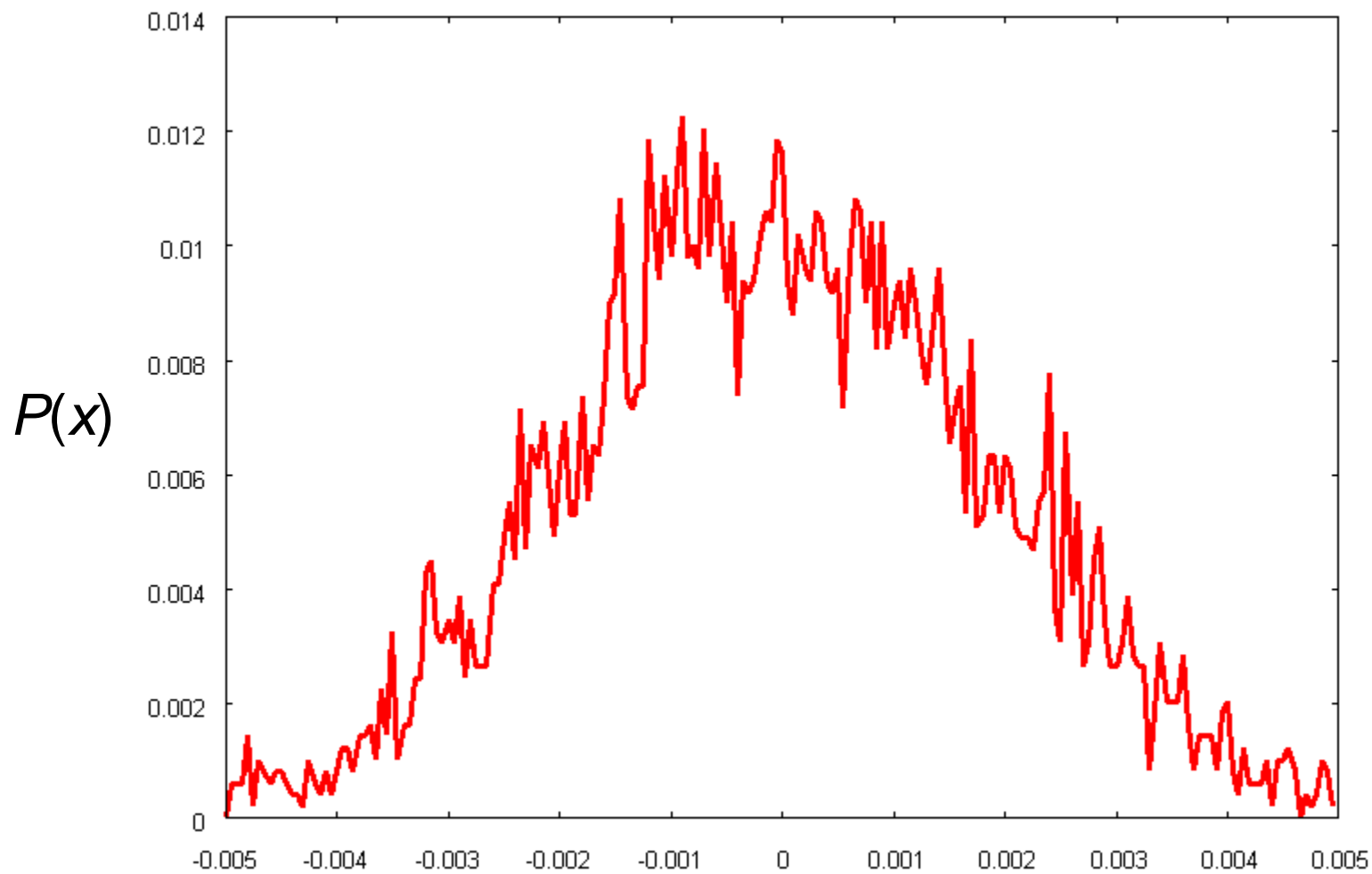


1次元で調和ポテンシャル中の場合 (多くの粒子を入れると...)





分布



x

$$U(x) = ax^2/2$$

ポテンシャル力を受ける粒子のLangevin方程式

$$m \frac{d^2 \mathbf{x}}{dt^2} = -k \frac{d\mathbf{x}}{dt} - \frac{dU}{d\mathbf{x}} + \xi(t)$$

慣性項に比べて粘性項が十分に大きい場合には:

$$0 = -k \frac{d\mathbf{x}}{dt} - \frac{dU}{d\mathbf{x}} + \xi(t)$$

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = -\frac{1}{k} \frac{dU}{d\mathbf{x}} + \frac{1}{k} \xi(t)$$

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{1}{k} \frac{dU}{dx} + \frac{1}{k} \xi(t)$$

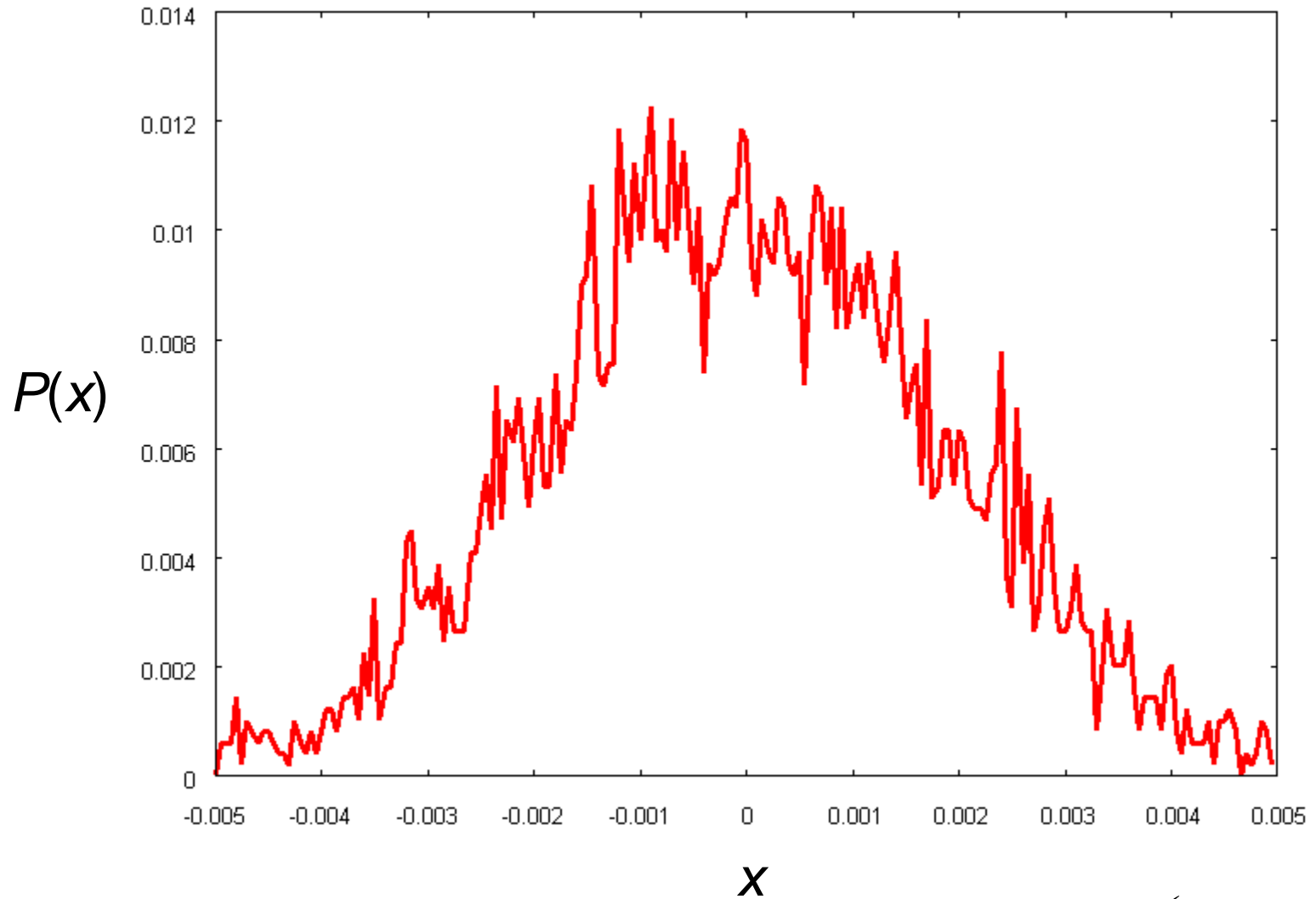
に対応するフォッカー-プランク方程式

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left(-\frac{1}{k} \frac{dU}{dx} + \frac{\partial}{\partial x} \frac{k_B T}{k} \right) P(x, t)$$

この定常解は、

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{U(x)}{k_B T}\right)$$

分布

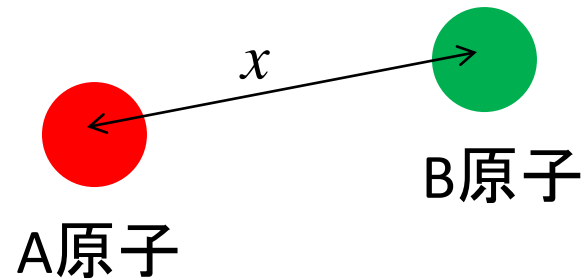
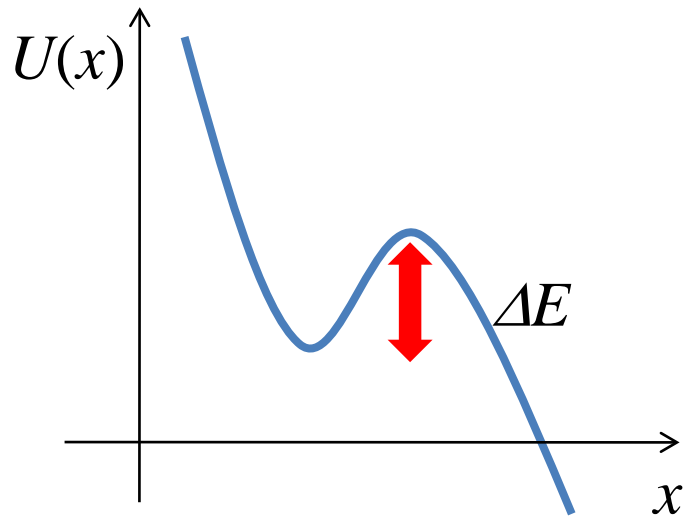


$$U(x) = ax^2/2$$

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{U(x)}{k_B T}\right)$$

化学反応のモデル: KramersのEscape rate

化学反応の古典的描像



はじめ、結合していたA原子とB分子はどれくらいの割合で分離するか?

フォッカー-プランク方程式を用いるとその割合が計算できる

$$P \propto \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$$

ミクロな描像

マクロな描像

気体分子運動論



理想気体の状態方程式

統計物理学



熱力学

ランダムウォーク



拡散方程式

外力なしランジュバン方程式

ランジュバン方程式



フォッカー・プランク方程式

ボルツマン方程式



ナビエ・ストークス方程式
気体論、液体論など

ボルツマン方程式

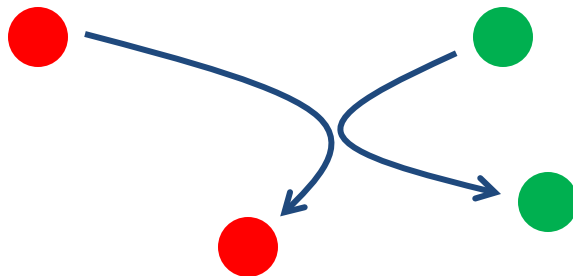
時刻 t に位置 \mathbf{x} 、速度 \mathbf{v} を持つ粒子の分布関数 $f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$

この時間発展は衝突を考えれば以下のように書ける

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} = \iint (f' f'_1 - f f_1) g d\Omega d\mathbf{v}_1$$

右辺は粒子同士の二体衝突に関する項

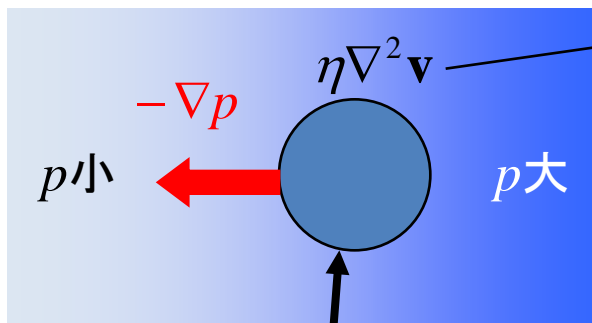
エネルギー保存、運動量保存を仮定すると、衝突前の2つの粒子の位置と速度から衝突の割合を決めることができる。



ナビエ・ストークス方程式 (流体力学)

Navier-Stokes方程式 (for 非圧縮流体)

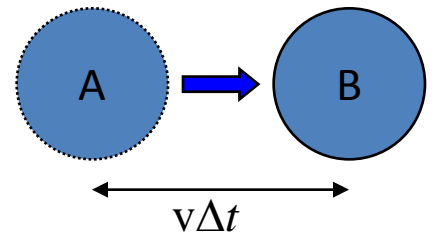
$$\left\{ \begin{array}{l} \rho \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \right) \mathbf{v} = \eta \nabla^2 \mathbf{v} - \nabla p \\ \nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (\text{非圧縮条件}) \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} p : \text{圧力} \\ \eta : \text{粘性} \\ \rho : \text{密度} \end{array}$$



まわりの"流体粒子"との摩擦:

時刻 Δt たつと

Lagrange微分: $\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla$



$$u_A = u_B - \mathbf{v} \Delta t \cdot \nabla u|_B$$

$$u_B(t + \Delta t) = u_A(t) + f(u_A) \Delta t$$

$$= u_B(t) + \Delta t [-\mathbf{v} \cdot \nabla + f(u_B)] + O(\Delta t^2)$$

$$\frac{u_B(t + \Delta t) - u_B(t)}{\Delta t} + \mathbf{v} \cdot \nabla u|_B = f(u_B)$$

流体粒子
流速: $\mathbf{v}(\mathbf{r})$

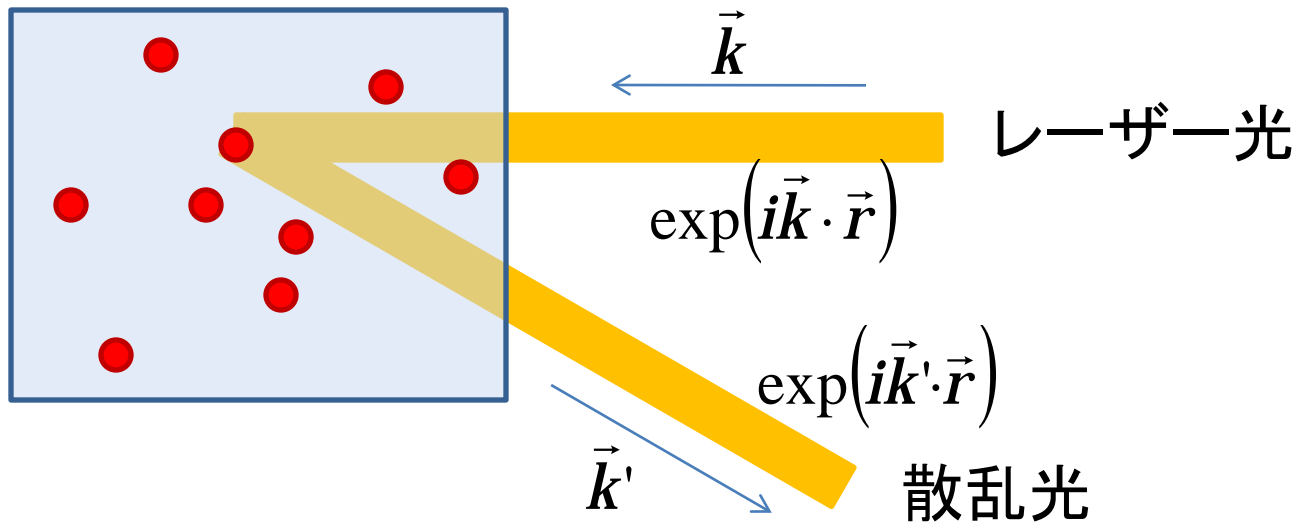
動的光散乱 (Dynamic Light Scattering)

ブラウン運動を利用して、
粒子の大きさを測定

(数十ナノメートル～数マイクロメートル
程度の粒子のサイズを測定可能)

写真や図はWEBページより

http://www.beckmancoulter.co.jp/product/product03/m_principle/index.html より



光路差 $(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{R}$

散乱光強度 $\propto \left| 1 + \exp(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{R} \right|^2$

ただし、 $|\vec{k}| = |\vec{k}'| = \frac{2n\pi}{\lambda}$

$$|\vec{k} - \vec{k}'| = \frac{4n\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$$

散乱強度の自己相関関数

$$G(\Delta t) = \frac{\langle I(t)I(t + \Delta t) \rangle}{\langle I(t)I(t) \rangle}$$

指数関数的に減衰する

実際のデータはWEBページより

自己相関関数は指数関数的に減少するはずである

$$G(\Delta t) \propto \exp(-\Gamma t)$$

$$\Gamma = Dq^2$$

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$$

Stokesの法則

半径 R の球が流体中を速度 v で運動している時、
流体から受ける抵抗は、速度が遅い時には

$$6\pi\eta Rv$$

となる。ただし、 η は流体の粘性係数である

つまり、Einstein-Stokesの関係式： $D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R}$

Maxwellの悪魔 (Maxwell's demon)

図はWikipedia [マクスウェルの悪魔]より

こんな悪魔(機械?)がいたら、熱力学第2法則が破れてしまう！

Wikipediaより

ファイマンの爪車の議論

一方向にしか回転しないような設計

図はWikipedia [ブラウン・ラチェット]より

こうするとおもりは上がっていくはず？

もしこんなことが可能なら熱力学第2法則に矛盾する

なぜなら:

もし、この操作が可能なら

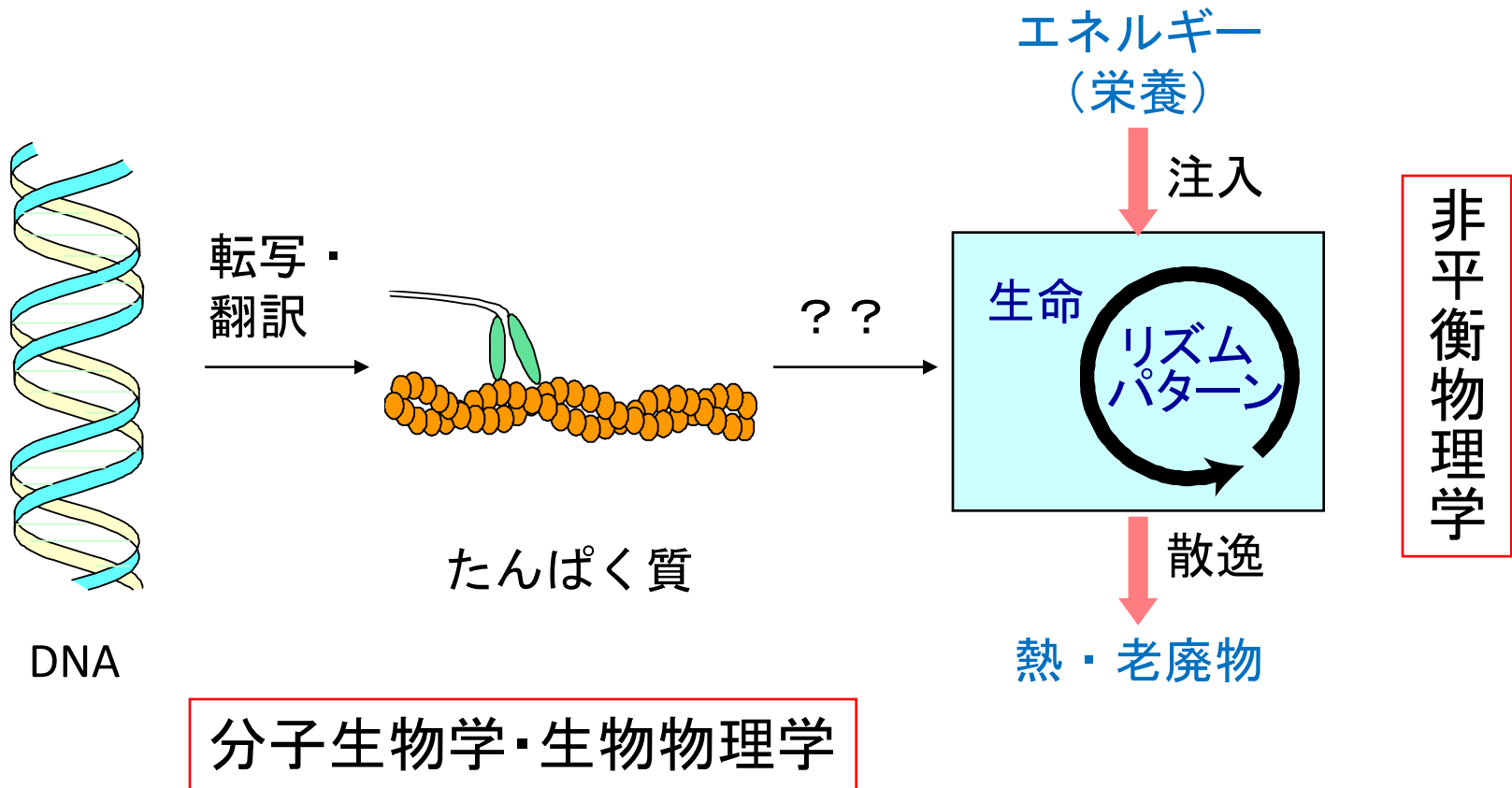
温度 T の系から W だけの熱を取り出して、それを仕事(おもりの重力エネルギー)に変換することができる。

考えている系を二つに分けて、片方だけにそのおもりの重力エネルギーを熱に変換して加えると均一な温度分布であった系は、温度差のある2つの部分系に分けられる。

当然、系全体のエントロピーは小さくなったことになり、外に何も影響を残さないので、エントロピー増大則に反する

生命も散逸系である

生命は**非平衡開放系**として捉えるべきである。



分子機械のモデル

分子機械 (Molecular Machine) とは?

- ・主にたんぱく質からできている
- ・ATPなどのエネルギーを用いて、さまざまな働きをする

物質、イオンの交換

情報の伝達

力(運動量)、トルク(角運動量)の発生

物質の合成

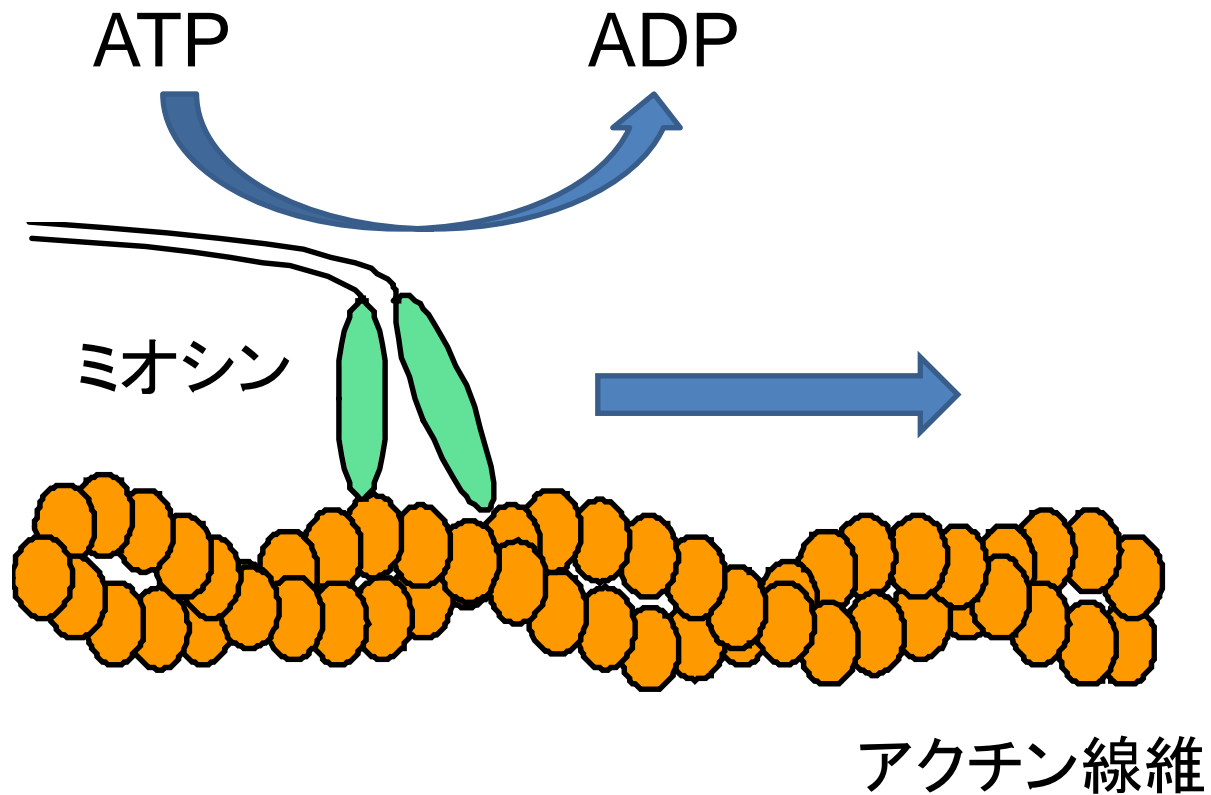
etc.

生物も物理法則にしたがっているはず

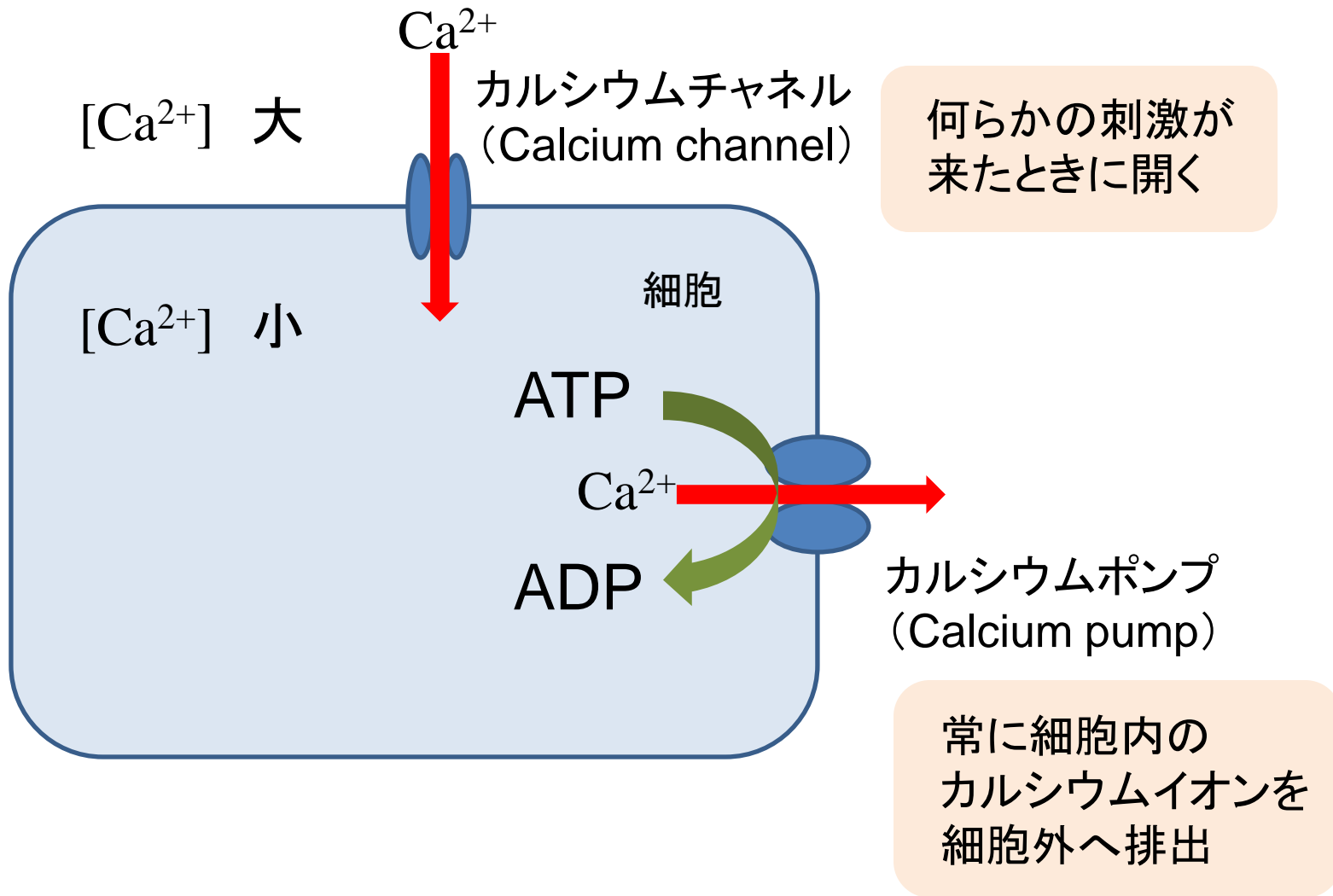
エネルギー保存則、熱力学第2法則 etc.

筋肉

図はWikipedia 筋肉より



どのようにして、化学エネルギーを使って運動することができるのか？



このような分子機械のモデルとしてラチェットがよく用いられる。

ポテンシャルがラチェット型をしているような系での
Brown運動を考えると、



直感的には、どちらかの方向に進みやすい気がするが、
時間が十分にたった極限では平均値は0のままである。

ラチェット： 非対称な場を抽象的に表現

ポテンシャルを時間的に変化させる

Flashing Ratchet

図は <http://www.imsc.res.in/~sitabhra/research/persistence/page2.html> より

図はWikipedia [**ブラウン・ラチェット**]より

うまく、坂道と揺らぎの大きさ、ポテンシャルを変える時間スケールを変化させると、ポテンシャルの勾配に逆らって運動できる！

揺らぎの定理 (Fluctuation Theorem)

時刻 t の間の「エントロピー生成」: Σ_t

$$\frac{\text{Prob}(\Sigma_t = A)}{\text{Prob}(\Sigma_t = -A)} = \exp(At)$$

熱力学第二法則:

$$\langle \Sigma_t \rangle \geq 0$$

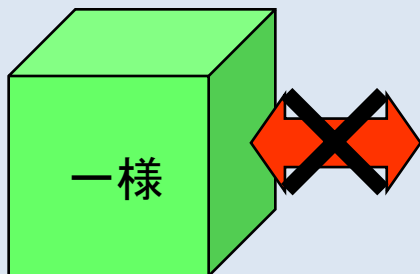
確率的には、エントロピーが減る過程が存在してもよいが、統計的に、エントロピーは増大する。

数値計算、分子モーターなどを用いた実験、理論的研究など
さまざまな研究が活発に行われている

これまでのまとめと今後

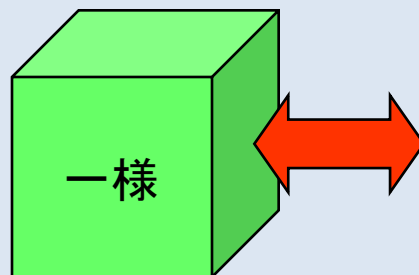
平衡系

閉鎖系



外界
(熱浴)

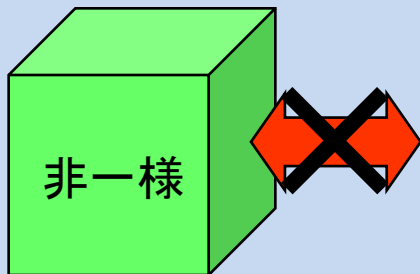
平衡開放系



外界
(熱浴)

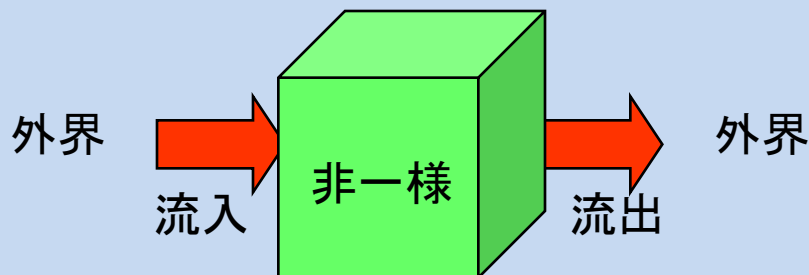
非平衡系

緩和過程



外界
(熱浴)

非平衡開放系



平衡系

閉鎖系(平衡系)では・・・

熱力学第二法則:「孤立系ではエントロピーは増大する」

エントロピーが極大の状態に移行する

||

平衡状態

平衡開放系では・・・

たとえば、等温定圧系では、Gibbsの自由エネルギー G が
最小の状態に移行する

||

平衡状態

平衡条件の強い条件

ボルツマン分布

二つの状態A, Bに存在する確率: P_A, P_B

$$\frac{P_A}{P_B} = \exp\left(-\frac{E_A}{E_B}\right) \quad \text{:ボルツマン分布}$$

$$P_A \propto \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right)$$

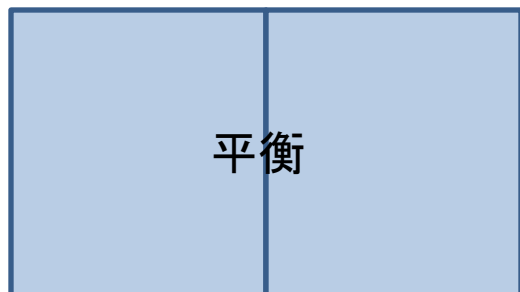
Detailed balanceの成立

遷移確率: $W_{A \rightarrow B}, W_{B \rightarrow A}$ について

$$P_A W_{A \rightarrow B} = P_B W_{B \rightarrow A}$$

が成り立つ

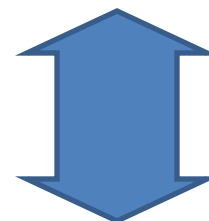
平衡系では:



相互作用
なし



平衡状態にある系の
一部分を取り出しても
平衡状態である



遷移確率: $W_{A \rightarrow B}$, $W_{B \rightarrow A}$ について

$$P_A W_{A \rightarrow B} = P_B W_{B \rightarrow A}$$

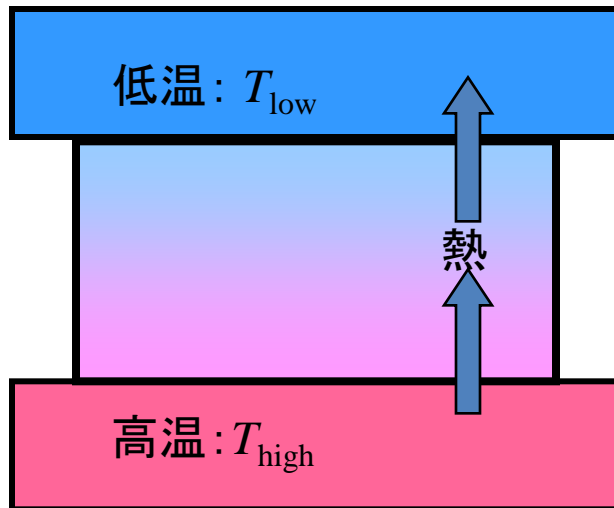
が成り立つ

非平衡系

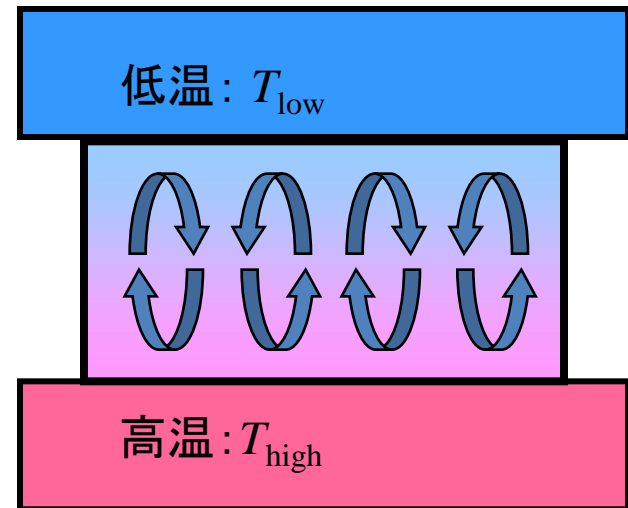
非平衡開放系では・・・

平衡状態が存在しない

・ 定常状態



・ 非定常状態 (リズム・パターン)



・ カオス状態 (もっと乱れた状態)

さまざまな非平衡系の取扱い

線形非平衡領域

平衡状態からのずれがわずかなとき

平衡状態からのずれの大きさに比例して平衡状態に緩和する

熱力学的

Onsagerの相反定理

「エントロピー生成」

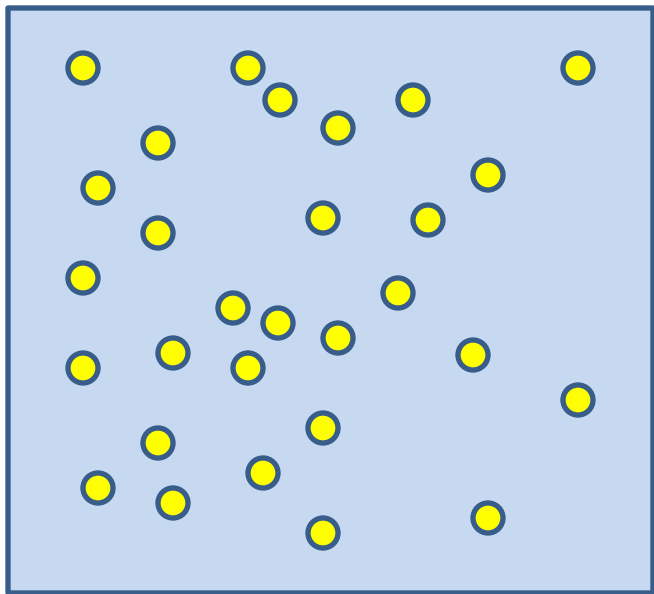
統計力学的

線形応答理論（久保理論）

揺動散逸定理

拡散方程式を用いて計算した粒子の広がり
Langevin方程式からの結果を合わせて考えると

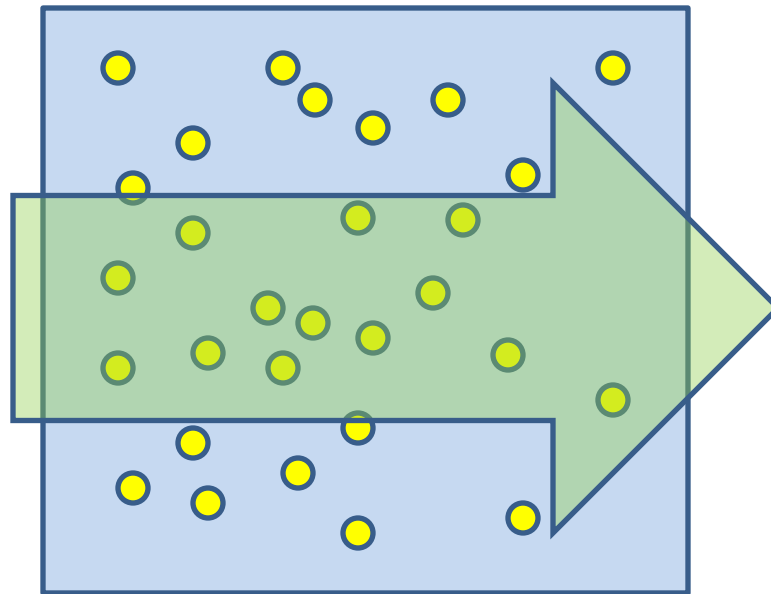
$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C$$



熱運動のみ

D が決まる

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = -\gamma \frac{d\mathbf{r}}{dt} + \xi(t)$$



外力 + 熱運動

γ が決まる

この二つが結びつく \rightarrow 揺動散逸定理 (Einsteinの関係式) $D = \frac{k_B T}{\gamma}$

非線形非平衡領域

平衡状態からのずれが大きくなるとき

平衡状態への緩和が平衡状態からの”距離”に比例しない

局所平衡 (local equilibrium) の仮定 (Prigogine) は成り立っているとする

- ・それぞれの小さな領域(でも十分に粒子を含む)で見ると平衡がなりたっている
- ・物理量の変化速度は十分に遅く、すぐにボルツマン分布に緩和する
 - 質量作用の法則
 - 反応拡散系

おもに非線形非平衡領域での秩序形成を考える