平衡と非平衡

中央大学理工学部　物理学科
香取眞理研究室　B4　橋爪　路乃

統計力学とは

熱力学における理論

熱力学第一法則
熱力学第一法則 etc

マクロな視点
アボガドロ数 1mol

||

ミクロな視点
分子原子の数 6×10^{23} 個

熱力学のマクロな視点で書かれた理論を一つ一つの粒子に着目し、ミクロな視点で再現できないか。

問題点

正確に再現するには、約 10^{24}個の連立方程式を解かなければならない。

粒子運動の様子を分布として捉え、確率分布を用いて再現すればよい。

統計力学

2 熱平衡状態と非平衡状態

カップに入れた熱々のコーヒーを放っておくと、室温まで冷めてしまう現象から
直感的に平衡と非平衡を考える。

- 1の時点では熱々だが、2の時点ではコーヒーは冷めてしまっている。冷めたコーヒーを放っておいても1の時の熱さに戻すことはできない。

→非可逆である。

- 2の時点と3の時点では、 コーヒーの温度に変化はない。
時間を2まで巻戻してもわからない。

→可逆である。

2の時点において温度が変化しなくなるすなわち流体の分子の速度分布が室温Tと圧力pによって決まられた分布に収束していることになる。
この定常分布を熱平衡分布といい、この分布にある粒子系を熱平衡状態にある。という。

1から2に至るまでのような熱平衡状態にない粒子系を非平衡状態という。
このように非平衡状態から平衡状態から熱平衡状態に至る時間変化を緩和過程という。

3

熱力学的極限

容器Λ野中に閉じ込められたN粒子系の
熱平衡分布は粒子数と総エネルギーの値に関して
課される制限の程度に応じて次のように分類される。

- ミクロ・カノニカル分布
  粒子もエネルギーも出入りのない系
- カノニカル分布
  粒子の出入りはないが、エネルギーの出入りはある系
- グランド・カノニカル分布
  粒子もエネルギーも出入りのある系

容器の壁面近くでは壁からの寄与を考えなくてはいけない。
この寄与は容器のサイズを大きくすることで小さくできる。
すなわち以下の極限をとる。

$$|\Lambda| \to \infty$$

この極限を**熱力学的極限**という。

ミクロカノニカル分布、カノニカル分布では粒子数やエネルギーも同時に無限大にする必要がある。

グランド・カノニカル分布では、必要がない。

グランド・カノニカル分布で
熱力学的極限を取ると

$$\lim_{|\Lambda| \to \infty} \frac{1}{|\Lambda|} \langle n(\Lambda) \rangle_\Lambda (\beta, \lambda) = \rho$$

$$\lim_{|\Lambda| \to \infty} \frac{1}{|\Lambda|} \langle H(\Lambda) \rangle_\Lambda (\beta, \lambda) = u$$

粒子密度ρとエネルギー密度uを
逆温度βと**逃散能λ**によって決めることができる。

逃散能の定義 ： $\lambda = exp(\beta\mu)$

4 流体場とカレント場

熱力学的極限を取ると、熱平衡状態における粒子の振る舞いは一様であることになる。
マクロな視点で見ると粒子の流れは完全に止まっているが、マクロな流れのある状態では粒子の振る舞いは場所ごとに変化しているはずである。

粒子数、粒子の運動量、およびエネルギーに関する量を以下のように場所xの関数で定義する。

$$n_0(\boldsymbol{x}) = \sum_i \ \delta(q_i - \mathbf{x})$$

$$n_\alpha(\boldsymbol{x}) = \sum_i \ p_{i\alpha}\delta(q_i - \mathbf{x}) \qquad (\alpha = 1,2,3)$$

$$n_4(\boldsymbol{x}) = \sum_i \ \left\{\frac{1}{2m}\boldsymbol{p}_i^2 + \frac{1}{2}\sum_{j:j\neq i} U\left(\left|q_i - q_j\right|\right)\right\} \delta(q_i - \mathbf{x})$$

このような物理量を場といい、上記を特に流体場という。

粒子系は外界との粒子やエネルギーのやり取りがあるので、粒子系全体でみると粒子数や運動量、エネルギーは変化する。
しかし、容器内で突然粒子やエネルギーが発生することはない。
ある場所で流体場が変化したとき、その周りでも対応して変化が起きるはずである。
このことを局所的に保存しているという。

局所的に保存していることを以下の式で表す。

$$\frac{\partial}{\partial t} n_k(\boldsymbol{x}, t) + \nabla_k \cdot \boldsymbol{j}_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{x},\mathrm{t}\,) = 0$$

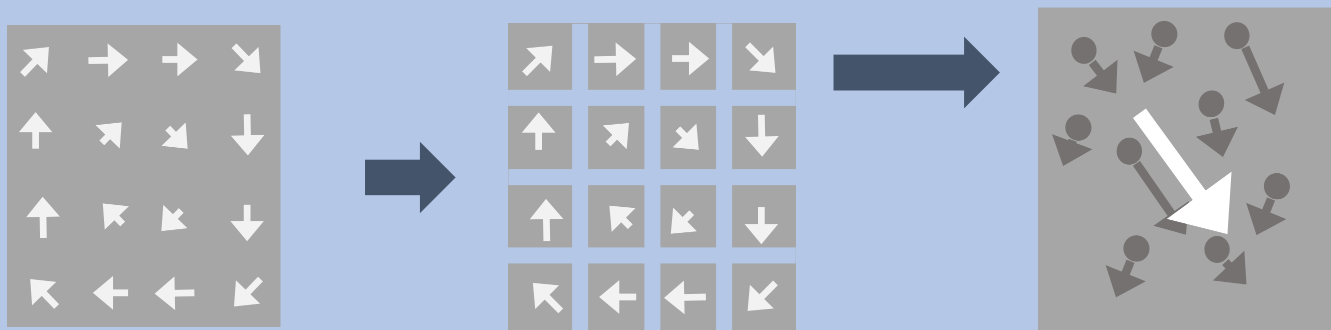
このような形の式を一般に連続の方程式という。

$\boldsymbol{j}_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{x},\mathrm{t}\,)$は流れを表すベクトル場であり、
これを一般にカレント場という。

5

局所平衡状態

ここでは局所的に保存しているということについてより詳しく説明する。
以下の図はマクロな流れのある系での流体の様子をあらわしている。



マクロな流れのあるとき、図のようにある小さな領域に形を分けると、
その中の粒子の振る舞い(速度など)は一定すなわち平衡状態であるとみなすことができる。
このような状態を**局所平衡状態**であるという。
場所ごとに変化しているような流体場の分布は以下のような確率密度で表すことができる。

$$P_\varepsilon(\{n_k(\boldsymbol{x})\}) = \frac{1}{Z_\varepsilon} exp\left[-\sum_{k=0}^{4}\int_{\Lambda_\varepsilon} d^3x\beta_k(\varepsilon\boldsymbol{x})n_k(\boldsymbol{x})\right]$$

t=0において局所平衡状態である粒子系はしばらく局所平衡状態を保つと近似できる。
$O(\varepsilon)$ はオーダー ε 以下の微小な補正項をあらわす。

$$P_\varepsilon(\{n_k(\boldsymbol{x},t)\}) = \frac{1}{Z_\varepsilon} exp\left[-\sum_{k=0}^{4}\int_{\Lambda_\varepsilon} d^3x\beta_k(\varepsilon\boldsymbol{x},\varepsilon t)n_k(\boldsymbol{x},t)\right] + O(\varepsilon)$$

6 ナビエ-ストークス方程式

5の２つ目の式のO(ε)を無視すると、次式が成立することになる。

$$\langle n_k(\boldsymbol{x},t)\rangle_0 \cong \langle n_k(x)\rangle_t$$
$$\langle j_k(\boldsymbol{x},t)\rangle_0 \cong \langle j(x)\rangle_t$$

この近似を用いると、流速、密度関数に関する式として次の微分方程式が得られる。

オイラー方程式

$$\frac{\partial}{\partial \mathrm{t}}\rho + \nabla_x \cdot (\rho\boldsymbol{v}) = 0$$
$$\frac{\partial}{\partial \mathrm{t}}(m\rho v_\alpha) + \nabla_x \cdot (m\rho v_\alpha v) + \frac{\partial}{\partial x_\alpha}p = 0 \quad (\alpha = 1,2,3)$$
$$\frac{\partial}{\partial \mathrm{t}}e + \nabla_x \cdot ((e+p)\boldsymbol{v}) = 0$$

オイラー方程式では
t →-t　にしても成立する。(可逆)
実際には不可逆。エントロピー生成のためエネルギーは**散逸**する。

↓

先ほど無視したO(ε)の項が散逸を生み出しているので、考慮して計算。

ナビエ-ストークス方程式

$$\frac{\partial}{\partial \mathrm{t}}\rho + \nabla_x \cdot (\rho\boldsymbol{v}) = 0$$
$$\frac{\partial}{\partial \mathrm{t}}(m\rho v_\alpha) + \nabla_x \cdot (m\rho v_\alpha v) + \frac{\partial}{\partial x_\alpha}p = \nabla_x \cdot \left[\left(\frac{\partial}{\partial x_\alpha}\nabla_x v_\alpha\right)\right] + \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left[\left(\zeta - \frac{2}{3}\mu\right) div\boldsymbol{v}\right]$$
$$\frac{\partial}{\partial \mathrm{t}}e + \nabla_x \cdot ((e+p)\boldsymbol{v}) = \nabla_x \cdot (\kappa\nabla_x \boldsymbol{T}) + \nabla_x \cdot \left[\mu \sum_{\alpha=1}^{3}\left(v_\alpha \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\boldsymbol{v} + \nabla_x v_\alpha\right)\right] + \left(\zeta - \frac{2}{3}\mu\right)(\nabla_x \cdot \boldsymbol{v})\boldsymbol{v}$$

この補正を
ナビエ - ストークス補正という。

7

まとめ

今回、１では高校物理では出てこない統計力学という分野の表現 (人によって統計力学とはこういうものだ！というのが少しずつ違うので表現方法がたくさんある)の内の一つを紹介し、２では日常的な現象における、時間の可逆性、不可逆性から、平衡、非平衡状態をそれぞれ直感的に理解した。
３から５では、境界からの影響を小さくするための道具として熱力学極限を用い、マクロな流れのある系での流体場、カレント場を定義し、局所的に保存しているという考え方を用いることができるまでの流れを簡単に述べた。
6では、局所平衡の補正校を無視することで導ける完全流体の振る舞いを表すオイラー方程式を紹介し、そこに実際の流体では避けられないエントロピー増大の効果を足すことでより流体の振る舞いを厳密に表せるナビエ-ストークス方程式を示した。

教科書だとナビエ-ストークス方程式が紹介された後、散逸がなぜおこるのかということをより深め、流体場の平均値からの揺らぎを揺動場として新たに定義する。
結果、揺動場もまた、散逸の影響を受けて時間発展することから、散逸が先か、揺らぎが先か、という卵が先か鶏が先かのような循環論になってしまう。そのため、また新たに系の内在的なランダム性を用いて、揺動力を定義するなど、今回紹介したものは序章に過ぎず、非平衡状態を読み解くための物語はまだまだ続く。
そもそも非平衡状態は数学の言葉で表せないのでは、と考えることもある。しかし、私たちの世界はほとんどが非平衡であり、それと同時に物理は世界を数学で読み解く学問である。だからこそ、物理の人は非平衡に惹かれるのだと思う。

参考文献：裳華房テキストシリーズ-物理学　非平衡統計力学、香取眞理、裳華房