2004 年度非平衡物理学 授業ノート 12

2005.1.18 担当 吉森 明

4. 不可逆過程と相反定理

4-2. 時間反転対称性

(4) 時間相関関数の性質

$X_\mu = X_\mu(\{q_l, p_l\})$ に**仮定** 2 を行う。

例: 水中の微粒子 (1 次元)、$\{q_l, p_l\} = \{R, r_1, r_2, \ldots, P, p_1, \ldots\}$: R と P は微粒子の位置と運動量、r_i と p_i は i 番目の水分子の位置と運動量。

微粒子の位置、	$X_1(\{q_l, p_l\}) = q_1 = R$、	$\epsilon_1 = 1$。
微粒子の速度、	$X_2(\{q_l, p_l\}) = p_1/M = P/M$、	$\epsilon_2 = -1$。
水分子の運動エネルギー、	$X_3(\{q_l, p_l\}) = \sum_i p_i^2/(2m)$、	$\epsilon_3 = 1$。

授業ノート 11 の (20) 式と (21) 式から、$X_\mu(t)$ について次の式を示すことが出来る。まず、授業ノート 11 の (8) 式で t を $-t$ にすると、

$$X_\mu(-t) = X_\mu(\{q_l(-t), p_l(-t)\}) = f_\mu(-t, \{q_l^0, p_l^0\}) \tag{1}$$

ただし、$q_l(0) = q_l^0, p_l(0) = p_l^0$ とした。この式の $q_l(-t)$、$p_l(-t)$ に解を代入。

$$X_\mu(\{q_l(-t), p_l(-t)\}) = X_\mu(\{q_l(-t, \{q_l^0, p_l^0\}), p_l(-t, \{q_l^0, p_l^0\})\}) \tag{2}$$

授業ノート 11 の (20) 式と (21) 式を使って、

$$X_\mu(\{q_l(-t), p_l(-t)\}) = X_\mu(\{q_l(t, \{q_l^0, -p_l^0\}), -p_l(t, \{q_l^0, -p_l^0\})\}) \tag{3}$$

授業ノート 11 の**仮定** 2(5) 式から、

$$X_\mu(\{q_l(-t), p_l(-t)\}) = \epsilon_\mu X_\mu(\{q_l(t, \{q_l^0, -p_l^0\}), p_l(t, \{q_l^0, -p_l^0\})\}) \tag{4}$$

$$= \epsilon_\mu f_\mu(t, \{q_l^0, -p_l^0\}) \tag{5}$$

結局

$$f_\mu(-t, \{q_l^0, p_l^0\}) = \epsilon_\mu f_\mu(t, \{q_l^0, -p_l^0\}) \tag{6}$$

が示せた。

これを使って、ノート 11 の (11) 式から、

$$\langle X_\mu(-t) X_\nu \rangle = \int d\Gamma f_\mu(-t, \{q_l, p_l\}) X_\nu(\{q_l, p_l\}) \rho_{\mathrm{eq}}(\{q_l, p_l\}) \tag{7}$$

$$= \int \prod_l dq_l dp_l' \epsilon_\mu f_\mu(t, \{q_l, p_l'\}) \epsilon_\nu X_\nu(\{q_l, p_l'\}) \rho_{\mathrm{eq}}(\{q_l, p_l'\}) \tag{8}$$

$$= \epsilon_\mu \epsilon_\nu \langle X_\mu(t) X_\nu \rangle \tag{9}$$

を示すことが出来る (宿題 48)。

(5) まとめ

$\psi_{\mu\nu}(t) = \langle X_\mu(t) X_\nu(0) \rangle$ とすると、

$$\psi_{\mu\nu}(-t) = \epsilon_\mu \epsilon_\nu \psi_{\mu\nu}(t) \tag{10}$$

が証明された。

一方**定常から、**

$$\psi_{\mu\nu}(-t) = \psi_{\nu\mu}(t) \tag{11}$$

$\mu = \nu$ の時、$\psi_{\mu\mu}(-t) = \psi_{\mu\mu}(t)$ で、(10) 式と (11) 式は、同じになる。しかし、$\mu \neq \nu$ の時は、根本的に違う事を意味している。

特に 2 つを合わせると、

$$\boxed{\psi_{\mu\nu}(t) = \epsilon_\mu \epsilon_\nu \psi_{\nu\mu}(t)} \tag{12}$$

これを使ってオンサーガーの相反定理が証明できる。

§9. オンサーガーの相反定理

目標 相反定理自身と仮定、および証明の概略を理解する。具体的には以下のことを分かる。

- 相反定理は、輸送方程式の係数の対称性についての定理。
- 輸送方程式の L'、S' がランジュバン方程式の L、S と等しいことが証明に必要。
- 証明は非線型ランジュバン方程式を使って、時間相関関数を短い時間で展開し、L と関係づけて、時間相関関数の対称性を使う。
- 相反定理は巨視的な現象論に対する微視的な法則の反映。

目次 (1) オンサーガーの仮定

(2) 定理の証明

(3) 具体例

(4) まとめ

仮定 1. **4.2** で行った全ての仮定。特に

$$X_\mu(\{q_l, -p_l\}) = \epsilon_\mu X_\mu(\{q_l, p_l\}) \qquad ; \epsilon_\mu = \pm 1 \tag{13}$$

2. 時間相関関数について、閉じた系の定義とランジュバン方程式の定義が一致する。

3. **オンサーガーの仮定**: ランジュバン方程式が

$$\dot{X}_\mu = \sum_\nu L_{\mu\nu} \frac{\partial S}{\partial X_\nu} + R_\mu(t) \tag{14}$$

と書け、輸送方程式が、

$$\dot{x}_\mu = \sum_\nu L'_{\mu\nu} \frac{\partial S'}{\partial x_\nu} \tag{15}$$

と書ける時、

$$L'_{\mu\nu} = L_{\mu\nu} \qquad S' = S \tag{16}$$

4. $x_\mu \to \pm\infty$ で、$\{x_\mu\}$ の平衡分布 P_{eq} は、0 になる。

結論

$$L_{\lambda\mu} = \epsilon_\mu \epsilon_\lambda L_{\mu\lambda} \tag{17}$$

原論文　L. Onsager, Physical Review, 1931, vol. 37, p405

(1) オンサーガーの仮定

$$\boxed{\textbf{輸送方程式} \underset{\textbf{同等}}{=} \textbf{揺らぎの減衰を表す式}}$$

ここではランジュバン方程式から
ランダム力を取った式

(3) 相反定理の証明

S を $\{x_\mu(t)\}$ の関数とすると、

$$\dot{x}_\mu(t) = \sum_\nu L_{\mu\nu} \frac{\partial S(\{x_\mu(t)\})}{\partial x_\nu(t)} \tag{18}$$

に対して、**オンサーガの仮定**から

$$\dot{X}_\mu(t) = \sum_\nu L_{\mu\nu} \frac{\partial S(\{X_\mu(t)\})}{\partial X_\nu(t)} + R_\mu(t) \tag{19}$$

ここで、S は $\{X_\mu(t)\}$ の関数となる。

短い時間 Δt で、

$$X_\mu(\Delta t) = X_\mu(0) + \Delta t \dot{X}_\mu(0) + \cdots \tag{20}$$

$$= X_\mu(0) + \Delta t \sum_\nu L_{\mu\nu} \left. \frac{\partial S(\{X_\mu\})}{\partial X_\nu} \right|_{X_\mu = X_\mu(0)} + \Delta t R_\mu(0) + \cdots \tag{21}$$

$X_\lambda(0)$ をかけて平均する。ただし、$X_\lambda = X_\lambda(0)$ とする。$\langle X_\lambda R_\mu(0) \rangle = 0$ だから、

$$\langle X_\lambda X_\mu(\Delta t) \rangle = \langle X_\lambda X_\mu \rangle + \Delta t \sum_\nu L_{\mu\nu} \langle X_\lambda \frac{\partial S(\{X_\mu\})}{\partial X_\nu} \rangle + \cdots \tag{22}$$

$S(\{X_\mu\}) = \ln P_{\rm eq}(\{X_\mu\})$ と部分積分を使って、

$$\langle X_\lambda \frac{\partial S(\{X_\mu\})}{\partial X_\nu} \rangle = -\delta_{\lambda\nu} \tag{23}$$

を示すことが出来る (宿題 51)。ただし、**仮定**4 を使った (宿題 52)。

(23) 式を (22) 式に代入すると、

$$\langle X_\lambda X_\mu(\Delta t) \rangle = \langle X_\lambda X_\mu \rangle - \Delta t L_{\mu\lambda} + \cdots \tag{24}$$

$\langle X_\lambda X_\mu(\Delta t) \rangle_{eq} = \epsilon_\mu \epsilon_\lambda \langle X_\mu X_\lambda(\Delta t) \rangle_{eq}$ を使えば、(17) 式が得られる (宿題 53)。

(3) 具体例

[**化学反応**] n 種類の分子が化学反応により互いに変わる場合に、分子数の時間変化を考える。μ 番目の種類の分子数を $N_\mu(t)$ とすると、

$$\dot{N}_\mu(t) = \sum_{\nu=1,\nu\neq\mu}^{n} k_{\mu\nu} N_\nu(t) - \sum_{\nu=1,\nu\neq\mu}^{n} k_{\nu\mu} N_\mu(t), \qquad \mu = 1, \ldots, n-1 \tag{25}$$

ここで、$k_{\mu\nu}$ は ν 番目の種類の分子から μ 番目の種類の分子に反応する反応速度、n 番目の種類の分子は、数が多いので、その時間変化を無視した。**相反定理を使うと、$k_{\mu\nu}$ と $k_{\nu\mu}$ に関係がつく。**

○ 輸送方程式

$\{x_\mu\} = \{N_1, \ldots, N_{n-1}\}$ として、$S(\{x_\mu\}) = S(\{N_\mu\})$ をグランドポテンシャル $J(\{N_\mu\})$ とすると、輸送方程式をたてることが出来る。ここで、ヘルムホルツの自由エネルギーを $A(\{N_\mu\})$ とすると、$J(\{N_\mu\}) = A(\{N_\mu\}) - \mu N$ と書ける。μ と N は、注目している系全体の化学ポテンシャルと、全粒子数を表す。今の場合、n 番目の種類の分子が粒子だめになって N が変りうるので、グランドポテンシャルを使う。

化学反応する分子を理想気体とすると (宿題 54 参照)、$N=\sum_{\nu=1}^{n-1}N_\nu$ だから、

$$J(\{N_\nu\})=\sum_{\nu=1}^{n-1}\{k_\mathrm{B}TN_\nu\ln\frac{v(T)N_\nu}{Ve}+N_\nu\mu_\nu^0(T)-N_\nu\mu\} \tag{26}$$

ここで、V は体積、$v(T)$、$\mu_\nu^0(T)$ は体積によらない温度の関数を表す。

$S(\{N_\mu\})=-\beta J(\{N_\nu\})$ とすると、輸送方程式 (18) は、

$$\dot{N}_\mu(t)=-\beta\sum_{\nu=1}^{n-1}L_{\mu\nu}\frac{\partial J(\{N_\mu(t)\})}{\partial N_\nu(t)} \tag{27}$$

と書ける。ただし、$\beta=1/(k_\mathrm{B}T)$ とした。(26) 式を N_ν で微分すると、

$$\frac{\partial J(\{N_\mu\})}{\partial N_\nu}=k_\mathrm{B}T\ln\frac{v(T)N_\nu}{V}+\mu_\nu^0(T)-\mu \tag{28}$$

$N_\nu^0=V/v(T)\exp[-\beta(\mu_\nu^0(T)-\mu)]$ とすると、

$$\frac{\partial J(\{N_\mu\})}{\partial N_\nu}=k_\mathrm{B}T\ln\frac{N_\nu}{N_\nu^0} \tag{29}$$

熱力学の要請から $N_\nu=N_\nu^0$ が平衡の値になる。平衡の値からのずれを ΔN_ν とすると、$\Delta N_\nu=N_\nu-N_\nu^0$ だから、

$$\frac{\partial J(\{N_\mu\})}{\partial N_\nu}=k_\mathrm{B}T\ln\frac{N_\nu^0+\Delta N_\nu}{N_\nu^0}=k_\mathrm{B}T\ln\left(1+\frac{\Delta N_\nu}{N_\nu^0}\right) \tag{30}$$

ΔN_ν が充分小さいとすると、ΔN_ν で展開して、

$$\frac{\partial J(\{N_\mu\})}{\partial N_\nu}\approx k_\mathrm{B}T\frac{\Delta N_\nu}{N_\nu^0} \tag{31}$$

これを (27) 式に代入。

$$\Delta\dot{N}_\mu(t)=-\sum_{\nu=1}^{n-1}L_{\mu\nu}\frac{\Delta N_\nu}{N_\nu^0} \tag{32}$$

一方、(25) 式も ΔN_ν で書き換えられる。N_ν^0 は、時間変化しない平衡の値だから、

$$\sum_{\nu=1,\nu\neq\mu}^{n}k_{\mu\nu}N_\nu^0-\sum_{\nu=1,\nu\neq\mu}^{n}k_{\nu\mu}N_\mu^0=0 \tag{33}$$

これを使って

$$\Delta\dot{N}_\mu(t)=\sum_{\nu=1,\nu\neq\mu}^{n-1}k_{\mu\nu}\Delta N_\nu(t)-\sum_{\nu=1,\nu\neq\mu}^{n-1}k_{\nu\mu}\Delta N_\mu(t) \tag{34}$$

を示すことが出来る (宿題 55)。
(32) 式と比べると、

$$\mu \neq \nu, \qquad k_{\mu\nu} = -\frac{L_{\mu\nu}}{N_\nu^0} \tag{35}$$

$$\mu = \nu, \qquad -\sum_{\nu=1,\nu\neq\mu}^{n-1} k_{\nu\mu} = -\frac{L_{\mu\mu}}{N_\mu^0} \tag{36}$$

とすれば、(34) 式とそれと等価な (25) 式は、輸送方程式になっていることがわかる。

○ 相反定理

今、2 ページの仮定をすべて満たしていれば、相反定理が成り立つ。ただし、ϵ_μ は、すべて 1(宿題 56 参照)。(35) 式から、$\mu \neq \nu$ で、

$$L_{\mu\nu} = -k_{\mu\nu} N_\nu^0 \tag{37}$$

(17) 式から次の関係が導ける。

$$k_{\mu\nu} N_\nu^0 = k_{\nu\mu} N_\mu^0 \tag{38}$$

これは、**詳細釣り合い**と呼ばれている。

宿題の訂正とヒント: 宿題 24 を訂正します。申し分けありません。
問題中 $\hat{X}$ は、$\hat{X}_\mu$ に直して下さい。例えば、

$$\hat{X}_\mu(t) \equiv e^{i\hat{H}t/\hbar} \hat{X} e^{-i\hat{H}t/\hbar} \longrightarrow \hat{X}_\mu(t) \equiv e^{i\hat{H}t/\hbar} \hat{X}_\mu e^{-i\hat{H}t/\hbar} \tag{39}$$

(宿題 24 のヒント) 公式 $\mathrm{Tr}\, AB = \mathrm{Tr}\, BA$ を使う。(b) のカノニカル相関は、積分変数を λ から $\lambda' = \beta - \lambda$ に変換する。

宿題:

48 (20 点) (7) 式から (8) 式を導きなさい。ただし、積分変数を p_l から $p'_l = -p_l$ に変換し、

$$\rho_{\mathrm{eq}}(\{q_l, -p_l\}) = \rho_{\mathrm{eq}}(\{q_l, p_l\}) \tag{40}$$

(宿題 49 参照) を使う。

49 (20 点) (40) 式を示しなさい。ただし、任意の物理量を平衡分布 $\rho_{\mathrm{eq}}(\{q_l, p_l\})$ で平均すると、時間変化しないということを使いなさい。

50 (40 点) 3 次元空間に N 個の粒子があって、 その位置と運動量を $\{\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i\}$ と書く。次の様に定義される空間反転

$$\mathbf{r}_i \to \mathbf{r}'_i = -\mathbf{r}, \qquad \mathbf{p}_i \to \mathbf{p}'_i = -\mathbf{p}_i \qquad t \to t' = t \tag{41}$$

に対して、ニュートン方程式が不変である時、

$$\langle A(-\mathbf{r}, t)B(-\mathbf{r}')\rangle = \langle A(\mathbf{r}, t)B(\mathbf{r}')\rangle \tag{42}$$

を示しなさい。ただし、

$$A(\mathbf{r}, t) = \sum_i^N a_i(\{\mathbf{r}_i(t), \mathbf{p}_i(t)\})\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)) \tag{43}$$

$$B(\mathbf{r}) = \sum_i^N b_i(\{\mathbf{r}_i(0), \mathbf{p}_i(0)\})\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(0)) \tag{44}$$

で、$a_i(\{-\mathbf{r}_i, -\mathbf{p}_i\}) = a_i(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i\})$、$b_i(\{-\mathbf{r}_i, -\mathbf{p}_i\}) = b_i(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i\})$ とし、平衡分布も $\rho_{\text{eq}}(\{-\mathbf{r}_i, -\mathbf{p}_i\}) = \rho_{\text{eq}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i\})$ を仮定する。

51 (20 点) (23) 式を、$x_\mu \to \pm\infty$ で $P_{\text{eq}} \to 0$ と仮定して、導きなさい。

52 (50 点) 宿題 51 で、$x_\mu \to \pm\infty$ とすると $P_{\text{eq}} \to 0$ を仮定した。今、x_μ が有限の範囲 $x_\mu^{\min} < x_\mu < x_\mu^{\max}$ しか取らない時、$x = x_\mu^{\min}$ でも $x_\mu^{\max}$ でも P_{eq} が 0 でなければ、相反定理がどうなるかを論じよ。$L_{\lambda\mu} - \epsilon_\mu\epsilon_\lambda L_{\mu\lambda}$ を $x = x_\mu^{\min}, x_\mu^{\max}$ での P_{eq} の値を使って表せ。

53 (5 点) (23) 式を (22) 式に代入し、$\langle X_\lambda X_\mu(\Delta t)\rangle_{eq} = \epsilon_\mu\epsilon_\lambda\langle X_\mu X_\lambda(\Delta t)\rangle_{eq}$ を使って、(17) を示しなさい。

54 (10 点) $n-1$ 種の混合理想気体のヘルムホルツの自由エネルギー $A\{N_\nu\}$ が、

$$A(\{N_\nu\}) = \sum_{\nu=1}^{n-1}\{k_{\text{B}}TN_\nu \ln\frac{v(T)N_\nu}{Ve} + N_\nu\mu_\nu^0(T)\} \tag{45}$$

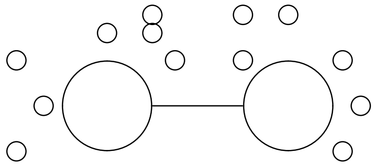
の形に書けることを示しなさい。単原子分子の時、$v(T)$ と $\mu_\nu^0(T)$ を具体的に求めなさい。$v(T)$ と $\mu_\nu^0(T)$ は、それぞれ体積とエネルギーの次元を持っている。

55 (10 点) (34) 式を示しなさい。

56 (20 点) 4 ページの (3) 具体例に、オンサーガーの相反定理を使おうとすると、分子数 $N_\mu(t)$ が閉じた系の自由度 $\{q_l, p_l\}$ の関数になっていないといけない。どんな関数形になるか考えなさい。その上で、(13) 式の ϵ_μ がなぜ 1 になるか説明しなさい。ただし、分子は内部自由度を持っている。

57 (20 点) 授業で扱った例の他にオンサーガーの相反定理の具体例を挙げなさい。状況を説明し、$\{x_\mu\}$ がどの物理量に対応するのか、S は何か答えて、輸送方程式を書き下しなさい。ϵ_μ を考えて、相反定理がどのように書けるかを考えなさい。

58 (40 点) 溶液中の 2 原子分子に対する輸送方程式を考える。



ばね定数 k

原子間の距離を r(1 次元) として、$\{x_1, x_2\} = \{r, \dot{r}\}$ とする。ただし、$\dot{r}$ は r の時間微分を表す。平衡状態ではカノニカル分布になるとして、S を次の様に選べば、

$$S = -\beta E + \text{定数} = -\beta \left(\frac{m}{2}\dot{r}^2 + \frac{k}{2}r^2 \right) + \text{定数} \tag{46}$$

ただし、m は換算質量、k はばね定数、$\beta = (k_{\mathrm{B}}T)$ を表す。その時輸送方程式は、

$$\ddot{r} = L_{21}\frac{\partial S}{\partial r} + L_{22}\frac{\partial S}{\partial \dot{r}} \tag{47}$$

と書ける。r の時間発展の方程式を考え、相反定理を使って、L_{21} を求めなさい。

59 (50 点) 問題 50 の結果を使って、仮に時間反転対称性がなくても、空間反転対称性があれば、いくつか適当な仮定をして相反定理が証明できることを示せ。

60 (40 点) $X_\lambda = X_\lambda(0)$ とすると、オンサーガーの仮定から、

$$\langle X_\lambda \dot{X}_\mu \rangle_{eq} = \sum_\nu L_{\mu\nu} \langle X_\lambda \frac{\partial S(\{X_\mu\})}{\partial X_\nu} \rangle \tag{48}$$

この式は、(23) 式を使うと、$\langle X_\lambda \dot{X}_\mu \rangle_{eq} = -L_{\mu\lambda}$ となる。定常性から $\langle X_\lambda \dot{X}_\mu \rangle_{eq} = -\langle X_\mu \dot{X}_\lambda \rangle_{eq}$ (授業ノート 6(11) 式参照) なので、これは、相反定理 (17) 式と矛盾する。なぜだか、論じなさい。