2005 年度非平衡物理学 授業ノート 12

2006.1.26 担当 吉森 明

宿題と質問の締め切り時間: 宿題の締め切りを

2 月 2 日 (木) 正午 12:00

にします。

4-2. 時間反転対称性

(3) 時間反転対称性 (訂正)

○ 微分方程式の一般的な関係

n 個の変数 $\{X_1, X_2, \ldots, X_n\} = \{X_\mu\}$ に対する常微分方程式を考える。

$$\dot{X}_\mu(t) = F(\{X_\mu(t)\}), \qquad \mu = 1, \ldots, n \tag{1}$$

一般に次の定理が証明できる (宿題 46)。

定理 ある変数変換 $X_\mu \to X'_\mu = g_\mu(\{X_\mu\}), t \to t' = h(t)$ を考える。逆に解いて X_μ, t を X'_μ, t' で表し、(1) 式に代入すると、

$$\dot{X}'_\mu(t') = F(\{X'_\mu(t')\}), \qquad \mu = 1, \ldots, n \tag{2}$$

が得られる時、

1. $X_\mu(t)$ が (1) 式の解であれば、$X'_\mu(t)$ も (1) 式の解。
2. 初期条件を X^0_μ として、(1) 式の解を $X_\mu(t) = f_\mu(t, \{X^0_\mu\})$ と書くと、

$$X'_\mu(t) = f_\mu(t, \{X'^0_\mu\}) \tag{3}$$

となる。ただし、$X'^0_\mu = g_\mu(X^0_\mu)$ とした。

例: 孤立系でのニュートン方程式

$$\dot{q}_l(t) = \frac{p_l(t)}{m} \tag{4}$$

$$\dot{p}_l(t) = -\frac{\partial V(\{q_l(t)\})}{\partial q_l(t)} \tag{5}$$

は、次の変数変換 (時間反転) に対して不変。

$$t \to t' = -t, \tag{6}$$

$$q_l \to q'_l(t') = q_l(t), \qquad p_l \to p'_l(t') = -p_l(t) \tag{7}$$

なぜなら、(7) 式の両辺を t で微分すると、$\boxed{dt'/dt = -1}$だから、

$$-\dot{q}'_l(t') = \dot{q}_l(t), \qquad -\dot{p}'_l(t') = -\dot{p}_l(t) \tag{8}$$

(7) 式と (8) 式を (4) 式と (5) 式に代入

$$-\dot{q}'_l(t') = \frac{-p'_l(t')}{m} \tag{9}$$

$$\dot{p}'_l(t') = -\frac{\partial V(\{q'_l(t')\})}{\partial q'_l(t')} \tag{10}$$

これらは、(4) 式と (5) 式と同じ形をしている。

○ 孤立系の関係式

(4) 式と (5) 式の解を、初期条件 $q_l(0) = q_l^0, p_l(0) = p_l^0$ として、$q_l(t) = q_l(t, \{q_l^0, p_l^0\})$、$p_l(t) = p_l(t, \{q_l^0, p_l^0\})$ と書くと、

$$\boxed{\begin{aligned} q'_l(t) &= q_l(t, \{q_l^0, -p_l^0\}) & (11)\\ p'_l(t) &= p_l(t, \{q_l^0, -p_l^0\}) & (12)\end{aligned}}$$

例: 自由粒子 (1 次元)

$$\dot{q}(t) = \frac{p(t)}{m} \tag{13}$$

$$\dot{p}(t) = 0 \tag{14}$$

は、

$$q(t, q^0, p^0) = \frac{p^0}{m} t + q^0 \tag{15}$$

$$p(t, q^0, p^0) = p^0 \tag{16}$$

と解ける。この場合、(11) 式と (12) 式の左辺は、

$$q'(t) = \frac{p^0}{m}(-t) + q^0 \tag{17}$$
$$p'(t) = -p^0 \tag{18}$$

右辺は、

$$q(t, q^0, -p^0) = \frac{-p^0}{m}t + q^0 \tag{19}$$
$$p(t, q^0, -p^0) = -p^0 \tag{20}$$

で同じになる。

(4) 時間相関関数の性質

仮定 2 の説明: 仮定 2 を満たす $X_\mu = X_\mu(\{q_l, p_l\})$ しか考えない。

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、	$X_3(\{q_l, p_l\}) = \sum_i p_i^2/(2m)$、	$\epsilon_3 = 1$。

ノート 11 の (2) 式の証明:

時間反転したものは必ず同じ重みで平均に入る。$X'_\mu(t) = X_\mu(\{q'_l(t), p'_l(t)\})$ とすると、$\langle X_\mu(t) X_\nu(0)\rangle$ は、ノート 11 の (8) 式だから、

$$\langle X'_\mu(t) X'_\nu(0)\rangle = \int d\Gamma f_\mu(t, \{q_l, -p_l\}) X_\nu(\{q_l, -p_l\}) \rho_{\rm eq}(\{q_l, p_l\}) \tag{21}$$

ここで、

$$\boxed{\rho_{\rm eq}(\{q_l, -p_l\}) = \rho_{\rm eq}(\{q_l, p_l\})} \tag{22}$$

つまり、初期値 p_l と $-p_l$ は同じ重み (宿題 47) ということを考慮すると、(21) 式で $p_l \to p'_l = -p_l$ に変数変換して、

$$\langle X'_\mu(t) X'_\nu(0)\rangle = \int d\prod_l dq_l dp'_l f_\mu(t, \{q_l, p'_l\}) X_\nu(\{q_l, p'_l\}) \rho_{\rm eq}(\{q_l, -p'_l\}) \tag{23}$$
$$= \int d\prod_l dq_l dp'_l f_\mu(t, \{q_l, p'_l\}) X_\nu(\{q_l, p'_l\}) \rho_{\rm eq}(\{q_l, p'_l\}) \tag{24}$$
$$= \langle X_\mu(t) X_\nu(0)\rangle \tag{25}$$

一方、$q'_l(t') = q_l(t)$、$p'_l(t') = -p_l(t)$、$t' = -t$ だから、

$$q'_l(t) = q_l(-t) \tag{26}$$
$$p'_l(t) = -p_l(-t) \tag{27}$$

したがって、

$$X'_\mu(t) = X_\mu(\{q'_l(t), p'_l(t)\}) = X_\mu(\{q_l(-t), -p_l(-t)\}) \tag{28}$$

仮定 2 から

$$= \epsilon_\mu X_\mu(\{q_l(-t), p_l(-t)\}) \tag{29}$$
$$= \epsilon_\mu X_\mu(-t) \tag{30}$$

$X'_\nu(0)$ も同様に、$X'_\nu(0) = \epsilon_\nu X_\nu(0)$ だから、

$$\langle X'_\mu(t) X'_\nu(0)\rangle = \epsilon_\mu \epsilon_\nu \langle X_\mu(-t) X_\nu(0)\rangle \tag{31}$$

(25) 式と (31) 式から、

$$\langle X_\mu(t) X_\nu(0)\rangle = \epsilon_\mu \epsilon_\nu \langle X_\mu(-t) X_\nu(0)\rangle \tag{32}$$

4-3. オンサーガーの相反定理

目標 相反定理とは何か、ϵ_μ は何か、相反定理はどこから出てくるか、仮定を理解する。具体的には以下のことを分かる。

- 熱起電力と Peltier 効果の間に Thomson の関係式が成り立つ。
- 相反定理の証明には、緩和と揺らぎの減衰が同じ式で表せるという仮定が必要。
- 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。
- 相反定理から、Thomson の関係式が証明できる。

目次 (1) Thomson の関係式

(2) オンサーガーの仮定

(3) 定理の証明

(4) Thomson の関係式の証明

仮定 1. 4-2 で行った仮定。

$$X_\mu(\{q_l, -p_l\}) = \epsilon_\mu X_\mu(\{q_l, p_l\}) \qquad ; \epsilon_\mu = \pm 1 \tag{33}$$

2. 閉じた系で定義した時間相関関数が、ランジュバン方程式で定義したものと同じになる。

3. **オンサーガーの仮定**: ランジュバン方程式が

$$\dot{X}_\mu = \sum_\nu L_{\mu\nu} \frac{\partial S}{\partial X_\nu} + R_\mu(t) \tag{34}$$

と書け、輸送方程式が、

$$\dot{x}_\mu = \sum_\nu L'_{\mu\nu} \frac{\partial S'}{\partial x_\nu} \tag{35}$$

と書ける時、

$$L'_{\mu\nu} = L_{\mu\nu} \qquad S' = S \tag{36}$$

結論

$$\boxed{L_{\lambda\mu} = \epsilon_\mu \epsilon_\lambda L_{\mu\lambda}} \tag{37}$$

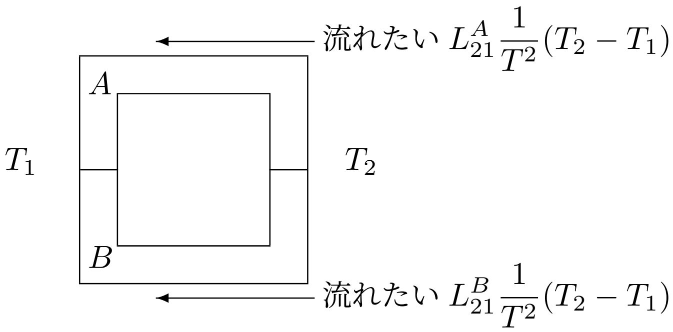
例題 Thomson の関係式を証明しなさい。

(1) はじめに

○ Thomson の関係式

熱起電力と Peltier 効果は、1 種類の金属では測定できない。そこで、2 種類の金属をつなげる。

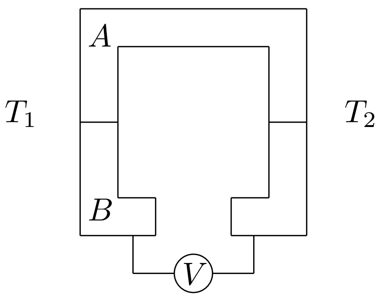
● 熱起電力



2 種類の金属をつなげ、回路を作り、温度差をつけると、

$$(L_{21}^{A}-L_{21}^{B})\frac{1}{T^2}(T_2-T_1) \tag{38}$$

に比例する電流が流れる。

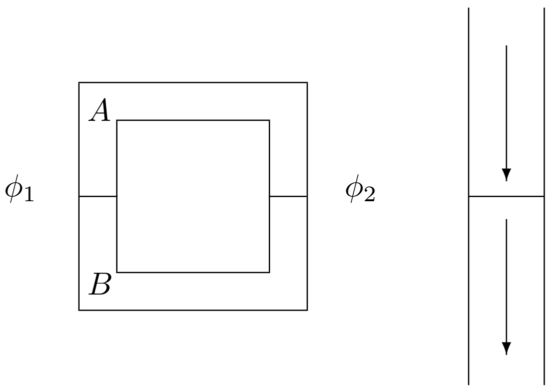


回路を切って電圧をはかると、

$$\Delta V = e_{AB}(T_2-T_1) \qquad \text{熱電対} \tag{39}$$

● Peltier 効果

まったく同じ配置で電位差をかける。



$$\left.\begin{array}{c}\text{入っていく熱 } Q_A \\ \text{出ていく熱 } Q_B\end{array}\right\} Q_A - Q_B \text{だけ発熱。}$$

2 種類の金属の接合部に、入っていく熱を Q_A、出ていく熱を Q_B とすると、$Q_A - Q_B$ だ

け発熱。

$$Q_A - Q_B = \Pi_{AB} I \tag{40}$$

○ 証明の流れ

時間反転対称性
定常過程

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

オンサーガーの仮定

相反定理

(2) オンサーガーの仮定

輸送方程式 = 揺らぎの減衰を表す式
同等

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、

$$\dot{x}_\mu(t) = \sum_\nu L_{\mu\nu} \frac{\partial S(\{x_\mu(t)\})}{\partial x_\nu(t)} \tag{41}$$

に対して、オンサーガの仮定から

$$\dot{X}_\mu(t) = \sum_\nu L_{\mu\nu} \frac{\partial S(\{X_\mu(t)\})}{\partial X_\nu(t)} + R_\mu(t) \tag{42}$$

ここで、S は $\{X_\mu(t)\}$ の関数となる。

短い時間 Δt で、

$$X_\mu(\Delta t) = X_\mu(0) + \Delta t \dot{X}_\mu(0) + \cdots \tag{43}$$

$$= X_\mu(0) + \Delta t \sum_\nu L_{\mu\nu} \left.\frac{\partial S(\{X_\mu\})}{\partial X_\nu}\right|_{X_\mu = X_\mu(0)} + \Delta t R_\mu(0) + \cdots \tag{44}$$

$X_\lambda(0)$ 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、

$$\langle X_\lambda X_\mu(\Delta t)\rangle = \langle X_\lambda X_\mu\rangle + \Delta t \sum_\nu L_{\mu\nu}\langle X_\lambda \frac{\partial S(\{X_\mu\})}{\partial X_\nu}\rangle + \cdots \tag{45}$$

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

$$\langle X_\lambda \frac{\partial S(\{X_\mu\})}{\partial X_\nu}\rangle = -\delta_{\lambda\nu} \tag{46}$$

を示すことが出来る (宿題 51)。ただし、$x_\mu \to \pm\infty$ で $P_{\rm eq} \to 0$ を仮定した。

(46) 式を (45) 式に代入すると、

$$\langle X_\lambda X_\mu(\Delta t)\rangle = \langle X_\lambda X_\mu\rangle - \Delta t L_{\mu\lambda} + \cdots \tag{47}$$

同様に

$$\epsilon_\mu\epsilon_\lambda\langle X_\mu X_\lambda(\Delta t)\rangle = \epsilon_\mu\epsilon_\lambda\langle X_\mu X_\lambda\rangle - \epsilon_\mu\epsilon_\lambda\Delta t L_{\lambda\mu} + \cdots \tag{48}$$

$\langle X_\lambda X_\mu(\Delta t)\rangle = \epsilon_\mu\epsilon_\lambda\langle X_\mu X_\lambda(\Delta t)\rangle$ だから、Δt の係数は、同じ出なければならないので、(37) 式が得られる。

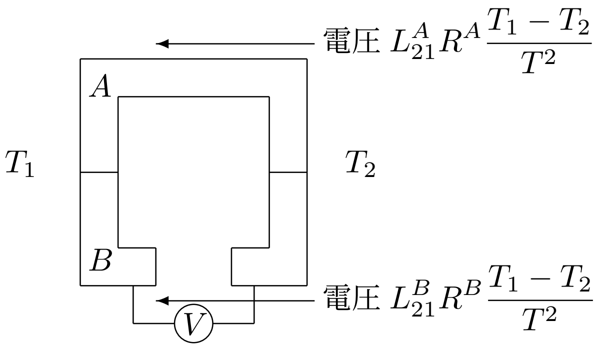
(4) Thomson の関係式の証明

○ 授業ノート 10 の (17) 式は、オームの法則を表しているので、抵抗 R を使うと、$R = T/L_{22}$ となる。だから、ノート 10 の (23) 式は、

$$\phi_1 - \phi_2 = \frac{L_{21}}{TL_{22}}(T_2 - T_1) = L_{21}R\frac{T_2 - T_1}{T^2} \tag{49}$$

と書ける。

これを 2 種類の金属に応用すると、



全体にかかる電圧 V は、AB それぞれにかかる電圧の差だから

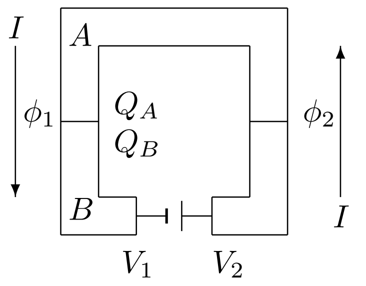
$$V = (L_{21}^A R^A - L_{21}^B R^B)\frac{T_2 - T_1}{T^2} \tag{50}$$

結局

$$\boxed{e_{AB} = \frac{L_{21}^A R^A - L_{21}^B R^B}{T^2}} \tag{51}$$

○ 一方、Π_{AB} の方は、温度 $T_1 = T_2$ とすると、授業ノート 10 の (21) 式:

$$\dot{E}_1 = -\frac{L_{12}}{T}(\phi_1 - \phi_2) \tag{52}$$



が成り立つ。ここで、$\dot{E}_1$ は発熱量と考えられる。

$\phi_2 - \phi_1 = R^A I$、$\phi_1 - V_1 = R^B I$ を使って、A と B の接合部での A からの発熱 Q_A は、

$$Q_A = -\frac{L_{12}^A}{T}(\phi_1 - \phi_2) = \frac{L_{12}^A}{T} R^A I \tag{53}$$

B からの発熱量 Q_B は、

$$-Q_B = -\frac{L_{12}^B}{T}(\phi_1 - V_1) = -\frac{L_{12}^B}{T} R^B I \tag{54}$$

だから、$Q_A - Q_B = \dfrac{L_{12}^A R^A - L_{12}^B R^B}{T} I$ (55)

結局

$$\boxed{\Pi_{AB} = \frac{L_{12}^A R^A - L_{12}^B R^B}{T}} \tag{56}$$

宿題:

47 (30 点) (22) 式を示しなさい。ただし、任意の物理量を平衡分布 $\rho_{\rm eq}(\{q_l, p_l\})$ で平均すると、時間変化しないということを使え。

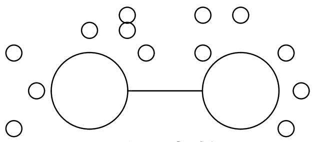
48 (10 点) 授業ノート 11 の P2 例題を解きなさい。

49 (20 点) 輸送方程式は、時間反転対称性を満たすかどうか答えなさい。また、そのことと、孤立系のニュートン方程式から輸送方程式が導けるかどうかということとの関係を論じよ。

50 (20 点) 授業では、時間相関関数の性質 (32) 式を導くのに、時間反転対称性を仮定した。最近では、時間反転対称性よりも**詳細釣り合い**が強調されることがある。遷移確率に対して、詳細釣り合いの式 (授業ノート 4(62) 式) を仮定して、時間相関関数を授業ノート 8 の (35) 式のように与えた時、(32) 式を証明しなさい。

51 (20 点) (46) 式を、$x_\mu \to \pm\infty$ で $P_{\rm eq} \to 0$ と仮定して、導きなさい。また、x_μ の範囲を有限の区間 $x_\mu^{\rm min} < x_\mu < x_\mu^{\rm max}$ にした時、$x = x_\mu^{\rm min}$ でも $x_\mu^{\rm max}$ でも $P_{\rm eq}$ 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 $x = x_\mu^{\rm min}, x_\mu^{\rm max}$ での $P_{\rm eq}$ の値を使って表せ。

52 (20 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 を次の様に選ぶ。

$$S = -\beta E + 定数 = -\beta \left(\frac{m}{2}\dot{r}^2 + \frac{k}{2}r^2 \right) + 定数 \tag{57}$$

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、

$$\ddot{r} = L_{21}\frac{\partial S}{\partial r} + L_{22}\frac{\partial S}{\partial \dot{r}} \tag{58}$$

と書けるが、r の時間発展の方程式を考え、オンサーガの相反定理を使って、上記の式を簡単にしなさい。

53 (30 点) 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。さらに、ϵ_μ を考えて、その例で相反定理がどのように書けるかを考えなさい。

54 (50 点) $X_\lambda = X_\lambda(0)$ とすると、オンサーガーの仮定から、

$$\langle X_\lambda \dot{X}_\mu \rangle = \sum_\nu L_{\mu\nu} \langle X_\lambda \frac{\partial S(\{X_\mu\})}{\partial X_\nu} \rangle \tag{59}$$

この式は、(46) 式を使うと、$\langle X_\lambda \dot{X}_\mu \rangle = -L_{\mu\lambda}$ となる。定常性から $\langle X_\lambda \dot{X}_\mu \rangle = -\langle X_\mu \dot{X}_\lambda \rangle$ (授業ノート 5(12) 式参照) なので、これは、相反定理 (37) 式と矛盾する。なぜだか、論じなさい。