

4-3. オンサーガーの相反定理

目標 相反定理とは何かを理解し、その仮定を覚える。証明の流れを理解する。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。
- 相反定理が成り立つには、緩和と揺らぎの減衰が同じ式で表せるという仮定 (オンサーガーの仮定) が必要。
- 証明は、非線型ランジュバン方程式から時間相関関数 $\langle X_\mu(t)X_\lambda \rangle$ に対する短時間の展開を $L'_{\mu\nu}$ で表して、同じ事をした $\langle X_\lambda(t)X_\mu \rangle$ と時間相関関数の対称性を使って比較する。
- 相反定理から、Thomson の関係式が証明できる。

- 目次 (1) 4-3. の位置づけ
 (2) Thomson の関係式
 (3) オンサーガーの仮定
 (4) 定理の証明
 (5) Thomson の関係式の証明
 (6) まとめ

- 仮定 1. 4-2 で行った仮定の全部。とくに、時間反転対称性。
 2. 孤立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 (授業ノート 2(3)(4)(6) 式が成り立つ) が

$$\dot{X}_\mu = \sum_\nu L_{\mu\nu} \frac{\partial S}{\partial X_\nu} + R_\mu(t) \quad (1)$$

と書け、授業ノート 10 の (3) 式が、

$$\dot{x}_\mu = \sum_\nu L'_{\mu\nu} \frac{\partial S'}{\partial x_\nu} \quad (2)$$

と書ける時、

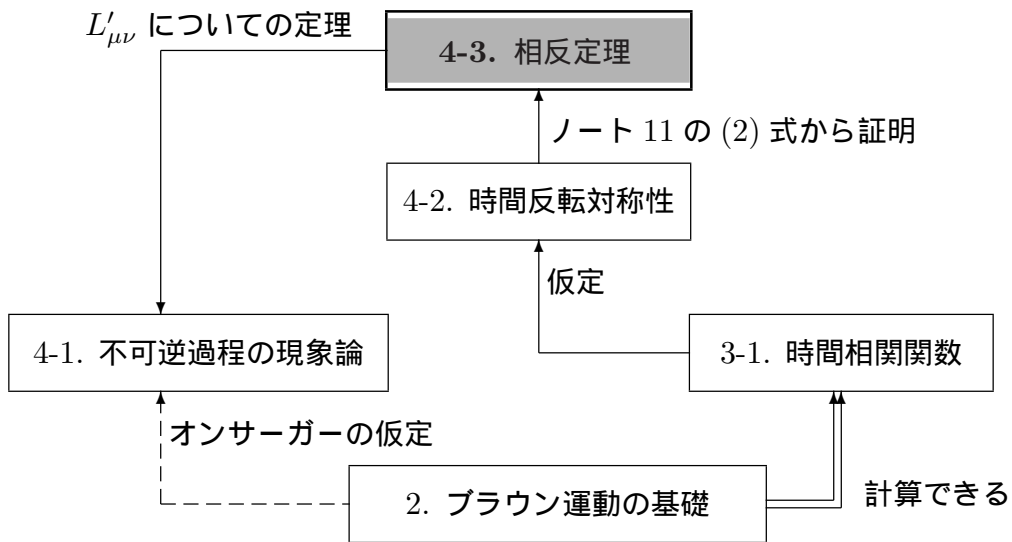
$$L'_{\mu\nu} = L_{\mu\nu} \quad S' = S \quad (3)$$

結論

$$L'_{\lambda\mu} = L'_{\mu\lambda} \quad (4)$$

例題 Thomson の関係式を導きなさい。

(1) 4-3. の位置づけ

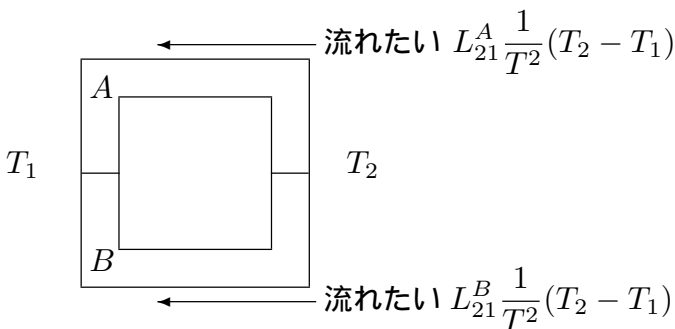


(2) Thomson の関係式

4-1. で説明した温度差により電位差が起こる現象や、電位差で熱流が起こる現象は、1種類の金属では測定できない(宿題 72 参照)。そこで、2種類の金属をつなげる。

熱起電力 (ゼーベック効果)

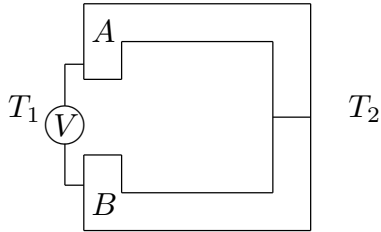
図の様に2種類の金属で回路を作り、温度差をつける。授業ノート 10 の (21) 式に右辺の第1項だけを考えると、 $L_{21}(T_2 - T_1) > 0$ の時、電流は右から左に流りたい。 L_{21} の値は2つの金属によって違うかもしれないので、それらを L_{21}^A 、 L_{21}^B とすると、



したがって、抵抗が2つの金属で同じ場合、

$$(L_{21}^A - L_{21}^B) \frac{1}{T^2} (T_2 - T_1) \quad (5)$$

に比例する電流が流れる(宿題 73 参照)。



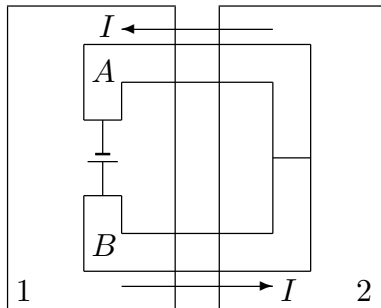
回路を切って電圧をはかると、

$$V = e_{AB}(T_2 - T_1) \quad \text{熱電対} \quad (6)$$

ここで、 e_{AB} は金属 A 、 B による比例係数。 V は A の方が高い時に正に取る。

Peltier 効果

発熱や吸熱は電流に伴って起こる。図の配置で電池をつなげると、電流 I が流れる。



電流が流れ込むと Q 、流れ出すと $-Q$ の発熱があるとすると、金属 A は箱 1 に Q_A 、金属 B は $-Q_B$ の発熱を起こす。発熱が電流 I に比例するならば、箱 1 全体の発熱量は

$$Q_A - Q_B = \Pi_{AB}I \quad (7)$$

となる。ここで、 Π_{AB} は金属 A 、 B による比例係数。

Thomson の関係式

熱電対と Peltier 効果は、別の現象に見える。ところがこの 2 つの現象に対して、

$$\boxed{\frac{\Pi_{AB}}{T} = e_{AB}} \quad (8)$$

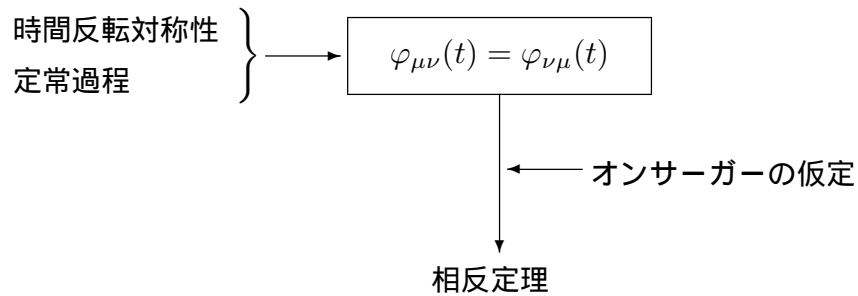
となる関係式が知られている (Thomson の関係式)。なぜこんなきれいな関係式が成り立つのだろうか。

(3) オンサーガーの仮定

緩和を表す (2) 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
ランダム力を除いた式

(4) 定理の証明
 大まかな流れ



宿題:

- 72 (15 点) 4-1. で説明した温度差により電位差が起こる現象や、電位差で熱流が起こる現象は、1 種類の金属では測定できない。つまり、授業ノート 10 P5 の (22) 式の \dot{E}_1 や (24) 式の電位差は、1 種類の金属では測れない。2 つの箱を 1 種類の金属でつないだとき、なぜこれらの現象を測定できないか答えなさい。あるいは、1 種の金属で測定できる方法があれば、それを考えても良い。
- 73 (10 点) P2 の 2 種類の金属をつなげて回路を閉じた熱起電力の図で、2 つ金属の抵抗が違う場合に流れる電流を計算しよう。授業ノート 10 の (21) 式から A の金属を右から左に流れる電流を $I_A = L_{21}^A(T_2 - T_1)/T^2 + L_{22}^A(\phi_2 - \phi_1)/T$ 、B の金属を右から左に流れる電流を $I_B = L_{21}^B(T_2 - T_1)/T^2 + L_{22}^B(\phi_2 - \phi_1)/T$ としたとき、 $I_A + I_B = 0$ から I_A を $T_2 - T_1$ 、 T 、 L_{21}^A 、 L_{21}^B 、および A と B の抵抗 R_A 、 R_B で表せ。
- 74 (10 点) オンサーガーの仮定で、ランジュバン方程式からランダム力を除いた式が揺らぎの減衰を表すことを、授業より詳しく説明しなさい。
- 75 (20 点) オンサーガーの仮定が成り立っている時、非線形ランジュバン方程式の $S(x)$ が満たす条件は何か。