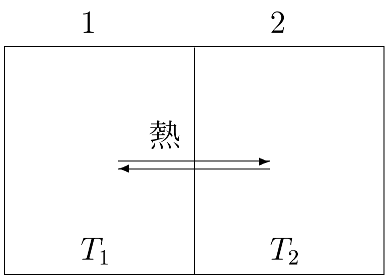
2003.7.3 担当 吉森 明

§7. 輸送方程式

(4) 具体例

①内部エネルギーと熱の移動

温度の違う2つの箱があって熱を交換する。



x: 1の箱の内部エネルギー E_1

$S'(x)$: 2つの箱全体のエントロピー $\longrightarrow$ エントロピーの性質から仮定を満たす

それぞれの箱のエントロピーを S_1、S_2、エネルギーを E_1、E_2 とすると、

$$S_1 = S_1(E_1), \qquad S_2 = S_2(E_2), \qquad S' = S_1(E_1) + S_2(E_2) \tag{1}$$

2つの箱のエネルギーは保存するため、$E_1 + E_2 = E$ として、

$$S'(E_1) = S_1(E_1) + S_2(E - E_1) \tag{2}$$

$$\frac{dS'(E_1)}{dE_1} = \frac{dS_1(E_1)}{dE_1} - \left.\frac{dS_2(E_2)}{E_2}\right|_{E_2=E-E_1} \tag{3}$$

実は、一般にエントロピーを $S = S(E)$ とすると、

$$\frac{dS(E)}{dE} = \frac{1}{T} \text{ だから } \qquad \frac{dS'(E_1)}{dE_1} = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \tag{4}$$

したがって、輸送方程式は、

$$\dot{E}_1 = L_{11}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \tag{5}$$

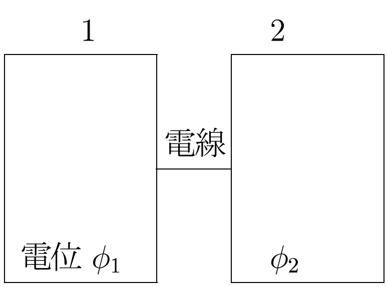
特に T_1 と T_2 の差が小さい時

$$\dot{E}_1 = \frac{L_{11}}{T^2}(T_2 - T_1) \qquad T_1 \sim T_2 \sim T \tag{6}$$

熱は温度の高い方から低い方に流れる。

②電位差と電流

2つの箱を電線でつなぎ電圧をかける。



x: 1の箱にたまる電荷 q_1

$S'(x)$: 2つの箱全体のエントロピー

1つの箱について考えると、

$$dE = TdS + \phi dq \tag{7}$$

ϕdqは、断熱的に電荷をdq増やすのに必要な仕事。ゆえに

$$\left(\frac{\partial S}{\partial q}\right)_E = -\frac{\phi}{T} \tag{8}$$

2つの箱で考えると電荷は保存するので、$q_1 + q_2 = q$

$$S'(E_1, q_1) = S_1(E_1, q_1) + S_2(E - E_1, q - q_1) \tag{9}$$

ゆえに、
$$\left(\frac{\partial S'}{\partial q_1}\right)_{E_1} = -\frac{\phi_1}{T} + \frac{\phi_2}{T} \tag{10}$$

輸送方程式は、

$$\dot{q}_1 = L_{22}\left(\frac{\phi_2 - \phi_1}{T}\right) \tag{11}$$

電流は、電位の高い方から低い方に流れる。

③熱電対とPeltier効果

2変数$\{x_1, x_2\} = \{E_1, q_1\}$を考える。2変数の輸送方程式は、

$$\dot{x}_\mu = \sum_{\nu=1}^{2} L'_{\mu\nu}\frac{\partial S'}{\partial x_\nu} \tag{12}$$

あらわに書くと

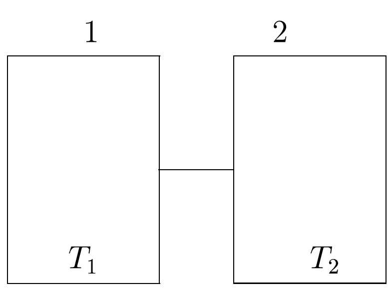
$$\dot{E}_1 = \frac{L_{11}}{T^2}(T_2 - T_1) + \frac{L_{12}}{T}(\phi_2 - \phi_1) \tag{13}$$
$$\dot{q}_1 = \frac{L_{21}}{T^2}(T_2 - T_1) + \frac{L_{22}}{T}(\phi_2 - \phi_1) \tag{14}$$

○ $T_1 = T_2$にして電圧をかける。(13)から

$$\dot{E}_1 = \frac{L_{12}}{T}(\phi_2 - \phi_1) \tag{15}$$

この式は、温度差がないのに、熱流が起こることを示している。⟶**Peltier効果**

○ 温度の違う2つの箱を電線でつなぐ。$t = 0$では、$\phi_1 = \phi_2$。



(14)式から電流が流れる。しかし、時間が経てば、電荷が溜まって、$\phi_1 \neq \phi_2$となる。さらに時間が経って、電位の偏りが大きくなれば、電流は止まる。この時、$\dot{q}_1 = 0$だから

$$\frac{L_{21}}{T^2}(T_2 - T_1) + \frac{L_{22}}{T}(\phi_2 - \phi_1) = 0 \tag{16}$$

だから温度差があると、

$$\phi_2 - \phi_1 = \frac{L_{21}}{TL_{22}}(T_2 - T_1) \tag{17}$$

の電圧が生じる。⟶**熱電対**

§8. 時間反転対称性

目標 閉じた系と時間反転対称性と時間相関関数の公式を理解する。具体的には以下のことを分かる。

- すべての自由度を含めた系では初期値が分布すると考えると便利。
- 初期値の平均で時間相関関数が定義できる。
- 時間反転対称性はある変数変換についての方程式の性質。
- 閉じた系の時間反転対称性から、時間相関関数の性質が導ける。

目次 (1) §8 と§9 の流れ
(2) 閉じた系
(3) 時間反転対称性
(4) 時間相関関数の性質
(5) まとめ

仮定

1. 時間相関関数を時間反転対称性を満たす閉じた系で定義する。
2. ある複数の量 $\{X_\mu\} = \{X_1, X_2, \ldots\}$ を考え、これは q_l, p_l の関数とする。
   $X_\mu = X_\mu(\{q_l, p_l\})$。

$$X_\mu(\{q_l, -p_l\}) = \epsilon_\mu X_\mu(\{q_l, p_l\}) \qquad ; \epsilon_\mu = \pm 1 \tag{18}$$

結論 時間相関関数について、次の事が成り立つ。

$$\langle X_\mu(-t) X_\nu \rangle = \epsilon_\mu \epsilon_\nu \langle X_\mu(t) X_\nu \rangle \tag{19}$$

(1) §8 と§9 の流れ

§8
閉じた系 ⟵ 時間反転対称性がある。
↓
時間相関関数にある性質 ((19) 式) が証明できる。

↓

§9
オンサーガーの相反定理
↓
輸送方程式に制限

(2) 閉じた系の平均

○ 時間相関関数

今、ある量X(t)が考えている系の全ての粒子の位置と運動量$\{q_l(t), p_l(t)\}$の関数とする。$X(t) = X(\{q_l(t), p_l(t)\})$。閉じた系を考えているので、$q_l(t), p_l(t)$は初期値$q_l(0), p_l(0)$を与えれば、ニュートン方程式により**完全に決まる。**つまり、$X(t)$は$q_l(0), p_l(0)$**と**t**の関数**である。

$$X(t) = X(\{q_l(t), p_l(t)\}) = f(t, \{q_l(0), p_l(0)\}) \tag{20}$$

$q_l(0), p_l(0)$が分かれば、$q_l(t), p_l(t)$が完全に分かって、$X(t)$も分かる。しかしながら、$q_l(0), p_l(0)$は完全には分からないので、分布を考える。今、分布として平衡分布$\rho_{\rm eq}(\{q_l, p_l\})$をとる。平衡分布$\rho_{\rm eq}(\{q_l, p_l\})$とは、この場合平均値が時間変化しない分布である(定義)。

$$\langle X(t)\rangle = \int d\Gamma f(t, \{q_l, p_l\})\rho_{\rm eq}(\{q_l, p_l\}) = \text{時間によらない定数} \tag{21}$$

ここで、$q_l(0) = q_l$、$p_l(0) = p_l$で、$d\Gamma = \prod_l dq_l dp_l$。これは、定常過程を考えていることに他ならない。

この分布を使って、時間相関関数を次の様に表すことが出来る。

$$\langle X(t)X(0)\rangle = \int d\Gamma \underset{\substack{\uparrow\\ X(t)}}{f(t, \{q_l, p_l\})}\underset{\substack{\uparrow\\ \text{初 期}\\ \text{(t=0)}\\ \text{のX}}}{X(\{q_l, p_l\})}\underset{\substack{\uparrow\\ \boxed{\text{初期値で平均}}}}{\rho_{\rm eq}(\{q_l, p_l\})} \tag{22}$$

Xが2個以上ある時も同様に

$$\langle X_\mu(t)X_\nu(0)\rangle = \int d\Gamma f_\mu(t, \{q_l, p_l\})X_\nu(\{q_l, p_l\})\rho_{\rm eq}(\{q_l, p_l\}) \tag{23}$$

(3) 時間反転対称性

○ 変数変換と対称性

1. 一般の微分方程式$f(X, \dot{X}, \ddot{X}, \ldots, t) = 0$を考える。

   例 線形常微分方程式 $\ddot{X} + \gamma\dot{X} + kX = 0$

2. 変数変換
   $X \to X'$:　例 $X' = aX, X' = X + a, \ldots$
   $t \to t'$:　例 $t' = at, t' = t + a, \ldots$
   特に物理的に意味のある変数変換を対称操作と呼ぶ。

3. ある変数変換に対して、方程式が不変な時がある。

$$f(X(t), \dot{X}(t), \ddot{X}(t), \ldots, t) = f(X'(t'), \dot{X}'(t'), \ddot{X}'(t'), \ldots, t') \tag{24}$$

   例 $\ddot{x} = -\omega^2 x$は、$t' = -t$、$x'(t') = x(t)$の変数変換に不変。

$$x'(t') = x(t) \tag{25}$$

の両辺をtで微分すると、

$$\dot{x}(t) = -\dot{x}'(t') \qquad \ddot{x}(t) = \ddot{x}'(t') \tag{26}$$

だから、$\ddot{x}' = -\omega^2 x'$なり、同じ形になる。

特に対称操作に不変な場合を対称性があるという。

4. 微分方程式がある変数変換 $X \to X', t \to t'$ に不変である時、$X(t)$ が解であれば、$X'(t')$ も解。

例 $\ddot{x} = -\omega^2 x$ に対して、$x = x(t) = \sin\omega t$ は解。その時、$x' = x(-t) = -\sin\omega t$ も解。

☆初期条件は、元のものとは違うが、同じ変数変換で結ばれる。

○ 時間反転対称性

ニュートン方程式に関して次の変数変換 (時間反転) を考える。

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

これらに加えて、もし磁場があれば、$H \to -H$。回転系では、$\Omega \to -\Omega$。ただし、H、Ω については、今後あらわに書かない。

ニュートン方程式はこの変数変換に対して不変。

$$\dot{q}_l(t) - \frac{p_l(t)}{m} = -\dot{q}'_l(t') + \frac{p'_l(t')}{m} = 0 \tag{28}$$

$$\dot{p}_l(t) + \frac{\partial V(\{q_l(t)\})}{\partial q_l(t)} = \dot{p}'_l(t') + \frac{\partial V(\{q'_l(t')\})}{\partial q'_l(t')} = 0 \tag{29}$$

したがって、$q_l(t) = q_l(t, \{q_l(0), p_l(0)\})$、$p_l(t) = p_l(t, \{q_l(0), p_l(0)\})$ という解があった時、

$$q_l(-t, \{q_l(0), p_l(0)\}) = q_l(t, \{q_l(0), -p_l(0)\}) \tag{30}$$

$$-p_l(-t, \{q_l(0), p_l(0)\}) = p_l(t, \{q_l(0), -p_l(0)\}) \tag{31}$$

(宿題 42 参照)

(4) 時間相関関数の性質

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

(30) 式と (31) 式から、$X_\mu(t) = f_\mu(t, \{q_l(0), p_l(0)\})$ について

$$f_\mu(-t, \{q_l(0), p_l(0)\}) = \epsilon_\mu f_\mu(t, \{q_l(0), -p_l(0)\}) \tag{32}$$

が示せる (宿題 43)。これを時間相関関数の定義 (23) 式に使い、さらに、$\rho_{\mathrm{eq}}(\{q_l, -p_l\}) = \rho_{\mathrm{eq}}(\{q_l, p_l\})$ (宿題 44) から、(19) 式が示せる (宿題 45)。

(5) まとめ

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

$$\psi_{\mu\nu}(-t)=\epsilon_\mu\epsilon_\nu\psi_{\mu\nu}(t) \tag{33}$$

が証明された。

一方定常から、

$$\psi_{\mu\nu}(-t)=\psi_{\nu\mu}(t) \tag{34}$$

$\mu=\nu$の時、$\psi_{\mu\mu}(-t)=\psi_{\mu\mu}(t)$ で、(33) 式と (34) 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、

$$\boxed{\psi_{\mu\nu}(t)=\epsilon_\mu\epsilon_\nu\psi_{\nu\mu}(t)} \tag{35}$$

これを使ってオンサーガーの相反定理が証明できる。

宿題:

42(20 点) 一般的に数式を使って (30) 式と (31) 式を示しなさい。

43(20 点) (30) 式と (31) 式を使って、(32) を示しなさい。

44(30 点) 任意の $\{q_l,p_l\}$ の関数 $X(\{q_l,p_l\})$ について、(21) 式が成り立つ平衡分布は、

$$\rho\mathrm{eq}(\{q_l,-p_l\})=\rho\mathrm{eq}(\{q_l,p_l\}) \tag{36}$$

である事を示せ。

45(20 点) (32) 式を時間相関関数の定義 (23) 式に使い、(36) 式から (19) 式を導け。

46(30 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

$$\mathbf{r}_i\to\mathbf{r}'_i=-\mathbf{r},\qquad \mathbf{p}_i\to\mathbf{p}'_i=-\mathbf{p}_i\qquad t\to t'=t \tag{37}$$

に対して、ニュートン方程式が不変である時、

$$\langle A(-\mathbf{r},t)B(-\mathbf{r}')\rangle=\langle A(\mathbf{r},t)B(\mathbf{r}')\rangle \tag{38}$$

を示しなさい。ただし、

$$A(\mathbf{r},t)=\sum_i^N a_i(\{\mathbf{r}_i(t),\mathbf{p}_i(t)\})\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i(t)),\qquad B(\mathbf{r})=\sum_i^N b_i(\{\mathbf{r}_i(0),\mathbf{p}_i(0)\})\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i(0)) \tag{39}$$

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 $\rho\mathrm{eq}(\{-\mathbf{r}_i,-\mathbf{p}_i\})=\rho\mathrm{eq}(\{\mathbf{r}_i,\mathbf{p}_i\})$ を仮定する。