2003.7.10 担当 吉森 明

§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。

- 相反定理の結論。
- 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。
- トムソンの関係式は、相反定理から証明できる。
- 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) はじめに
(2) オンサーガーの仮定
(3) 定理の証明
(4) 具体例
(5) まとめ

仮定

1. §8で行った仮定。

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

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

$$\dot{X}_\mu = \sum_\nu L_{\mu\nu} \frac{\partial S}{\partial X_\nu} + R_\mu(t) \tag{2}$$

と書け、輸送方程式が、

$$\dot{x}_\mu = \sum_\nu L'_{\mu\nu} \frac{\partial S'}{\partial x_\nu} \tag{3}$$

と書ける時、

$$L'_{\mu\nu} = L_{\mu\nu} \qquad S' = S \tag{4}$$

結論

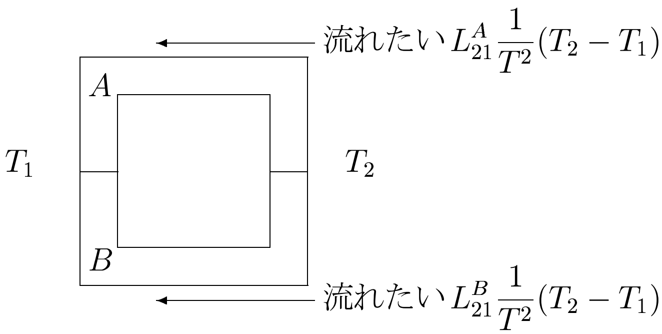
$$L_{\lambda\mu} = \epsilon_\mu \epsilon_\lambda L_{\mu\lambda} \tag{5}$$

(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(宿題48参照)。そこで、2 種類の金属をつなげる。

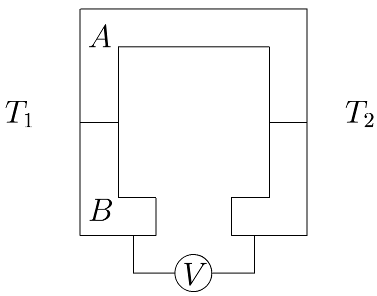
● 熱起電力



2 種類の金属をつなげ、回路を作り、温度差をつけると、

$$(L^A_{21}-L^B_{21})\frac{1}{T^2}(T_2-T_1) \tag{6}$$

に比例する電流が流れる。

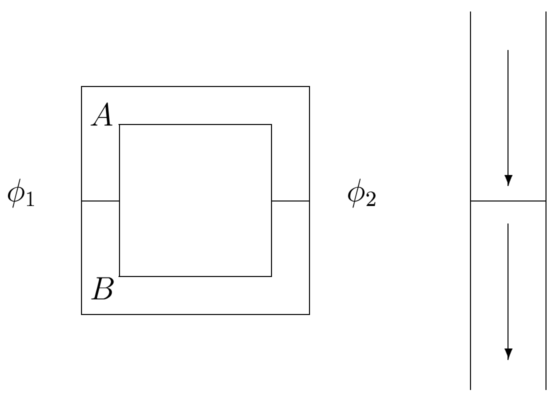


回路を切って電圧をはかると、

$$\Delta V = e_{AB}(T_2-T_1) \qquad \text{熱電対} \tag{7}$$

● Peltier 効果

まったく同じ配置で電位差をかける。

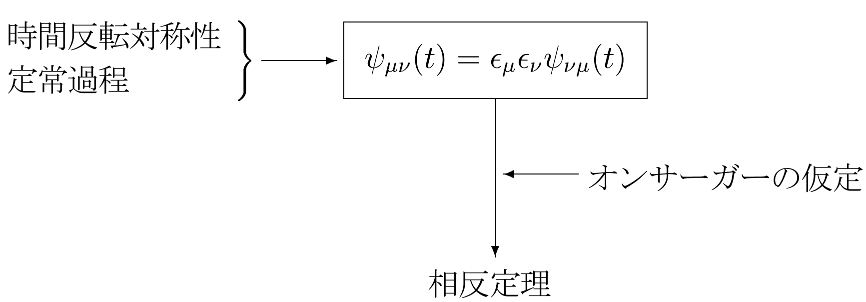


$\left.\begin{array}{c}\text{入っていく熱}Q_A\\ \text{出ていく熱}Q_B\end{array}\right\}Q_A-Q_B$ だけ発熱。

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。

$$Q_A-Q_B=\Pi_{AB}I \tag{8}$$

○ 証明の流れ



(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、

$$\dot{x}_\mu(t) = \sum_\nu L_{\mu\nu} \frac{\partial S(\{x_\mu(t)\})}{\partial x_\nu(t)} \tag{9}$$

に対して、オンサーガの仮定から

$$\dot{X}_\mu(t) = \sum_\nu L_{\mu\nu} \frac{\partial S(\{X_\mu(t)\})}{\partial X_\nu(t)} + R_\mu(t) \tag{10}$$

ここで、Sは$\{X_\mu(t)\}$の関数となる。

短い時間Δtで、

$$\begin{aligned} X_\mu(\Delta t) &= X_\mu(0) + \Delta t \dot{X}_\mu(0) + \cdots && (11) \\ &= X_\mu(0) + \Delta t \sum_\nu L_{\mu\nu} \left. \frac{\partial S(\{X_\mu\})}{\partial X_\nu} \right|_{X_\mu = X_\mu(0)} + \Delta t R_\mu(0) + \cdots && (12) \end{aligned}$$

$X_\lambda(0)$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、

$$\langle X_\lambda X_\mu(\Delta t) \rangle_{eq} = \langle X_\lambda X_\mu \rangle_{eq} + \Delta t \sum_\nu L_{\mu\nu} \langle X_\lambda \frac{\partial S(\{X_\mu\})}{\partial X_\nu} \rangle + \cdots \tag{13}$$

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

$$\langle X_\lambda \frac{\partial S(\{X_\mu\})}{\partial X_\nu} \rangle = -\delta_{\lambda\nu} \tag{14}$$

を示すことが出来る(宿題49)。ただし、$x_\mu \to \pm\infty$で$P\mathrm{eq} \to 0$を仮定(宿題50)。

(14)式を(13)式に代入すると、

$$\langle X_\lambda X_\mu(\Delta t) \rangle_{eq} = \langle X_\lambda X_\mu \rangle_{eq} - \Delta t L_{\mu\lambda} + \cdots \tag{15}$$

$\langle X_\lambda X_\mu(\Delta t) \rangle_{eq} = \epsilon_\mu \epsilon_\lambda \langle X_\mu X_\lambda(\Delta t) \rangle_{eq}$を使えば、(5)が得られる(宿題)。

(4) 具体例

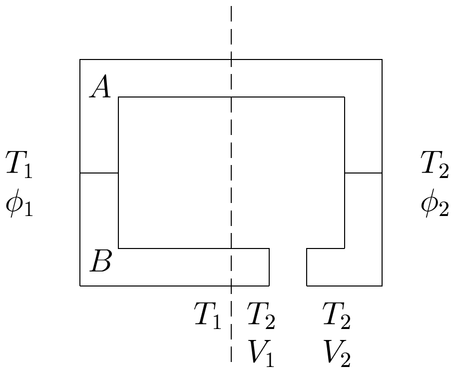
Thomsom の関係式

○ 授業ノート 10 の (11) 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 (17) 式は、

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

と書ける。

これを 2 種類の金属に応用すると、

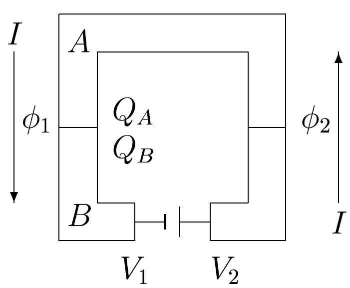


$$\begin{array}{rcl} V_1 - \phi_1 &=& L_{21}^B R^B \dfrac{T_1 - T_2}{T^2} \\ \phi_1 - \phi_2 &=& L_{21}^A R^A \dfrac{T_2 - T_1}{T^2} \\ + \quad \phi_2 - V_2 &=& 0 \\ \hline V_1 - V_2 &=& (L_{21}^A R^A - L_{21}^B R^B)\dfrac{T_2 - T_1}{T^2} \end{array} \tag{17}$$

結局

$$\boxed{e_{AB} = \frac{L_{21}^A R^A - L_{21}^B R^B}{T^2}} \tag{18}$$

○ 一方、Π_{AB} の方は、温度 $T_1 = T_2$ とすると、授業ノート 10 の (15) 式:



$$\dot{E}_1 = -\frac{L_{12}}{T}(\phi_1 - \phi_2) \tag{19}$$

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、

$$Q_A = -\frac{L_{12}^A}{T}(\phi_1 - \phi_2) = \frac{L_{12}^A}{T}R^A I \tag{20}$$

B からの発熱量 Q_B は、

$$-Q_B \;=\; -\frac{L_{12}^B}{T}(\phi_1 - V_1) = -\frac{L_{12}^B}{T}R^B I \tag{21}$$

$$\text{だから、}Q_A - Q_B \;=\; \frac{L_{12}^A R^A - L_{12}^B R^B}{T}I \tag{22}$$

結局

$$\boxed{\Pi_{AB} = \frac{L_{12}^A R^A - L_{12}^B R^B}{T}} \tag{23}$$

宿題:

47(10 点) 輸送方程式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。

48(20 点) 1 種の金属では、熱起電力も Peltier 効果も測定するのが難しい。なぜか答えなさい。

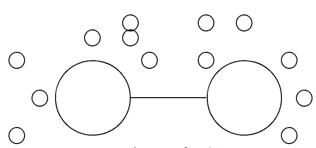
49(10 点) (14) 式を、$x_\mu \to \pm\infty$ で $P_{\rm eq} \to 0$ と仮定して、導きなさい。

50(40 点) 宿題 49 で、$x_\mu \to \pm\infty$ とすると $P_{\rm eq} \to 0$ を仮定した。今、x_μが有限の範囲 $x_\mu^{\rm min} < x_\mu < x_\mu^{\rm max}$ しか取らない時、$x = x_\mu^{\rm min}$ 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。

51(20 点) (14) 式を (13) 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、(5) を示しなさい。

52(40 点) 問題 46 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。

53(30 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、

$$S = -\beta E + \text{定数} = -\beta\left(\frac{m}{2}\dot{r}^2 + \frac{k}{2}r^2\right) + \text{定数} \tag{24}$$

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

$$\ddot{r} = L_{21}\frac{\partial S}{\partial r} + L_{22}\frac{\partial S}{\partial \dot{r}} \tag{25}$$

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。

54(20 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。

55(40 点) $X_\lambda = X_\lambda(0)$ とすると、オンサーガーの仮定から、

$$\langle X_\lambda \dot{X}_\mu\rangle_{eq} = \sum_\nu L_{\mu\nu}\langle X_\lambda \frac{\partial S(\{X_\mu\})}{\partial X_\nu}\rangle \tag{26}$$

この式は、(14) 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 4(13) 式参照) なので、これは、相反定理 (5) 式と矛盾する。なぜだか、論じなさい。