2006 年度非平衡物理学 授業ノート 12

2007.1.10 担当 吉森 明

宿題と質問の締め切り: 宿題の締め切りを

2 月 5 日 (月) 午前 11:00

にします。単位の必要は人は出して下さい。必ず手渡しにして下さい。質問については、次の授業までが締め切りですが、上記の締め切りまでに出してもらえると、60 点満点で採点します。締め切りを過ぎたら採点しません。

宿題のレポートと質問については、

http://www.cmt.phys.kyushu-u.ac.jp/~A.Yoshimori/hguidan06.pdf

に PDF ファイルを載せています。

4-3. オンサーガーの相反定理

目標 相反定理とは何か、どこから出てくるか、その仮定を理解する。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 (**オンサーガーの仮定**) が必要。
- 証明はその他、非線型ランジュバン方程式と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) はじめに

(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

(5) 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. 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 (授業ノート 2(3)(4)(6) 式が成り立つ) が

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

と書け、授業ノート 10 の (8) 式が、

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

と書ける時、

$$L'_{\mu\nu} = L_{\mu\nu} \qquad S' = S \tag{3}$$

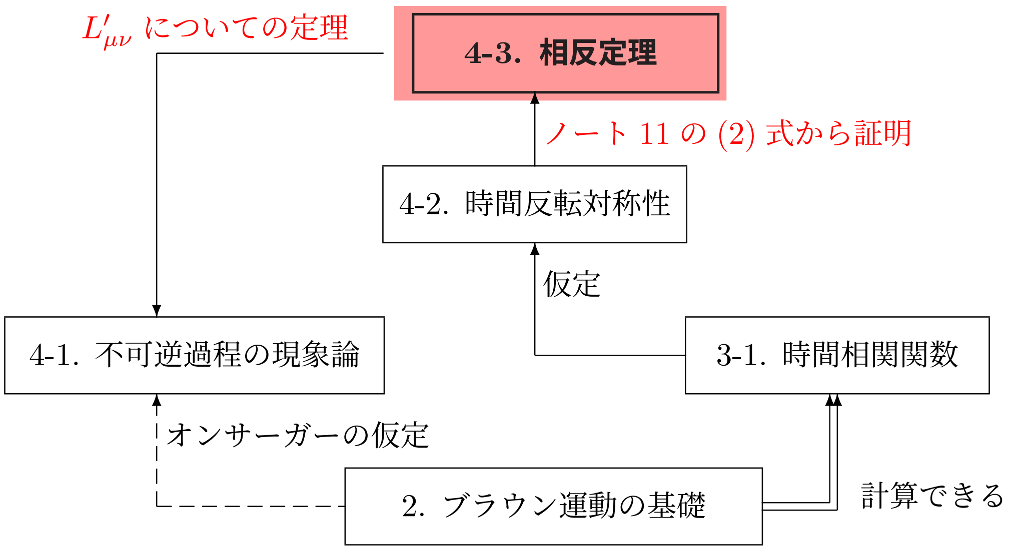
結論

$$L_{\lambda\mu} = L_{\mu\lambda} \tag{4}$$

具体例　Thomson の関係式。

(1) はじめに

○ 全体の流れ



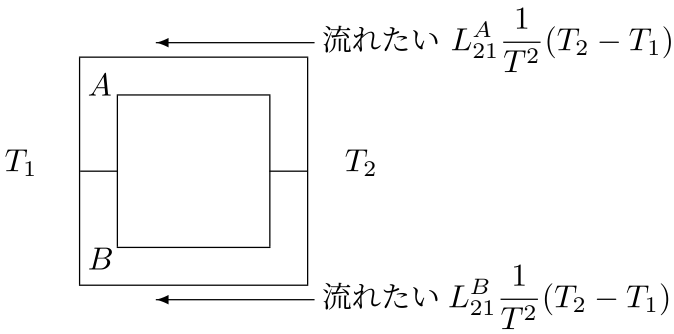
○ Thomson の関係式

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 66 参照)。そこで、2[*1] 種類の金属をつなげる。

[*1] 物理においては測定できない現象は無いも同然です。そういう意味で、12 月 13 日に説明したものを「熱電対」、「Peltier 効果」と呼ぶのは不適当でした。申し訳ありません。

● 熱起電力 (ゼーベック効果)

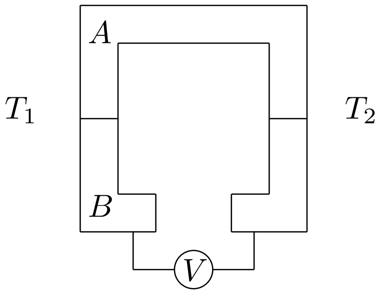
図の様に 2 種類の金属で回路を作り、温度差をつける。授業ノート 10 の (20) に右辺の第 1 項だけを考えると、$L_{21}(T_2 - T_1) > 0$ の時、電流は右から左に流れたい。L_{21} の値は 2 つの金属によって違うかもしれないので、それらを L_{21}^A、L_{21}^B とすると、



したがって、抵抗が 2 つの金属で同じ場合、

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

に比例する電流が流れる (宿題 67 参照)。



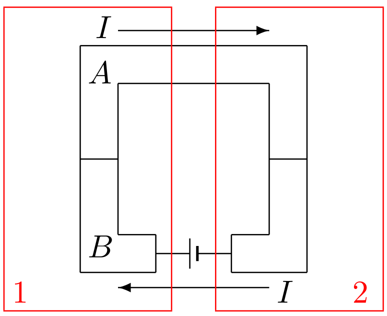
回路を切って電圧をはかると、

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

ここで、e_{AB} は金属 A、B による比例係数。

● 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。



電流の流れ込む方に Q の発熱があるとすると、金属 B は箱 1 に Q_B、金属 A は $-Q_A$ の発熱がある。発熱が電流 I に比例するならば、箱 1 全体の発熱量は

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

となる。ここで、Π_{AB} は金属 A、B による比例係数。

○ 証明の流れ

時間反転対称性
定常過程

$$\left.\begin{array}{l}\text{時間反転対称性}\\ \text{定常過程}\end{array}\right\} \longrightarrow \boxed{\varphi_{\mu\nu}(t) = \varphi_{\nu\mu}(t)}$$

$\downarrow$ ← オンサーガーの仮定

相反定理

(2) オンサーガーの仮定

$$\boxed{\text{緩和を表す式 (授業ノート 10 の (8) 式)} \underset{\text{同等}}{=} \text{揺らぎの減衰を表す式}}$$

ここではランジュバン方程式から
ランダム力を除いた式

(3) 相反定理の証明

(1) 式で時間変化する $X_\mu(t)$ を $t = 0$ について、短い時間 Δt で展開する。

$$X_\mu(\Delta t) = X_\mu(0) + \Delta t \dot{X}_\mu(0) + \cdots \tag{8}$$

(1) 式を代入

$$= X_\mu(0) + \Delta t \sum_\nu L_{\mu\nu} \left. \frac{\partial S(\{X_\mu\})}{\partial X_\nu} \right|_{X_\mu = X_\mu(0)} + \Delta t R_\mu(0) + \cdots \tag{9}$$

$X_\lambda(0)$ をかけて平均する。ただし、$X_\lambda = X_\lambda(0)$ とする。ランジュバン方程式の仮定から $\langle X_\lambda R_\mu(0) \rangle = 0$ だから、

$$\langle X_\lambda X_\mu(\Delta t) \rangle = \langle X_\lambda X_\mu \rangle + \Delta t \sum_\nu L_{\mu\nu} \langle X_\lambda \frac{\partial S(\{X_\mu\})}{\partial X_\nu} \rangle + \cdots \tag{10}$$

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

$$\langle X_\lambda \frac{\partial S(\{X_\mu\})}{\partial X_\nu} \rangle = -\delta_{\lambda\nu} \tag{11}$$

を示すことが出来る (宿題 70)。ただし、$x_\mu \to \pm\infty$ で $P_{\rm eq} \to 0$ を仮定した。

(11) 式を (10) 式に代入すると、

$$\langle X_\lambda X_\mu(\Delta t)\rangle = \langle X_\lambda X_\mu\rangle - \Delta t L_{\mu\lambda} + \cdots \tag{12}$$

同様に

$$\langle X_\mu X_\lambda(\Delta t)\rangle = \langle X_\mu X_\lambda\rangle - \Delta t L_{\lambda\mu} + \cdots \tag{13}$$

$\langle X_\lambda X_\mu(\Delta t)\rangle = \langle X_\mu X_\lambda(\Delta t)\rangle$ だから、Δt の係数は、同じでなければならないので、(4) 式が得られる。

宿題:

66 (15 点) 4-1. 不可逆過程の現象論で「熱電対」、「Peltier 効果」と呼んだ現象は、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 (21) 式の $\dot{E}_1$ や (23) 式の電位差は、1 種類の金属では測れない。なぜか答えなさい。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。

67 (10 点) P3 の 2 種類の金属をつなげた熱起電力の図で、回路を閉じた場合に流れる電流を計算しよう。授業ノート 10 の (20) 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 を温度差 $T_2 - T_1$ で表せ。

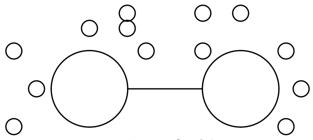
68 (10 点) オンサーガーの仮定で、ランジュバン方程式からランダム力を除いた式が揺らぎの減衰を表すことを、授業よりもう少し詳しく説明しなさい。

69 (10 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 $S(x)$ が満たす条件を考えなさい。

70 (15 点) (11) 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。$L_{\lambda\mu} - L_{\mu\lambda}$ を $x = x_\mu^{\rm min}, x_\mu^{\rm max}$ での $P_{\rm eq}$ の値を使って表せ。

71 (10 点) 相反定理の証明で、$\langle X_\mu(t)X_\nu(0)\rangle = \langle X_\nu(t)X_\mu(0)\rangle$ が成り立たない場合を考える。つまり、宿題 59 の場合のように、X_1 は q_l だけの関数だが、$X_2 = p_l$ の時、$\langle X_1(t)X_2(0)\rangle = -\langle X_2(t)X_1(0)\rangle$ を示すことが出来る。これを使って、L_{12} と L_{21} の関係を導きなさい。

72 (15 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。

$$S = -\beta E + 定数 = -\beta\left(\frac{m}{2}\dot{r}^2 + \frac{k}{2}r^2\right) + 定数 \tag{14}$$

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、

$$\ddot{r} = L_{21}\frac{\partial S}{\partial r} + L_{22}\frac{\partial S}{\partial \dot{r}} \tag{15}$$

と書くことが出来るが、r の時間発展の方程式を考え、宿題 71 の結果を使って、上記の式を簡単にしなさい。

73 (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、仮定をすべて満たしていることを示して、相反定理がどのように書けるかを答えなさい。

74 (30 点) $X_\lambda = X_\lambda(0)$ とすると、オンサーガーの仮定から、

$$\langle X_\lambda \dot{X}_\mu \rangle = \sum_\nu L_{\mu\nu} \langle X_\lambda \frac{\partial S(\{X_\mu\})}{\partial X_\nu} \rangle \tag{16}$$

この式は、(11) 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 4(13) 式参照) なので、これは、相反定理 (4) 式と矛盾する。なぜだか、論じなさい。