統計力学II

ゆらぎの緩和（デバイ緩和）

$$f(T) = f(0)e^{-t/\tau} \quad (t > 0, \tau\text{は緩和時間})$$

$$\frac{df}{dt} = -\frac{1}{\tau}f(t)$$

$$\hat{A} = A_0(0) + \delta\hat{A}$$

オンサーガの相反定理

交差的応答

物質の磁化 M, 分極 P に対して自由エネルギー F は

$$dF(T, H, E) = dF(T, 0, 0) - MdH - PdE$$

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial E \partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial H \partial E}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial M}{\partial E}\right)_{T,H} = \left(\frac{\partial P}{\partial H}\right)_{T,E}$$

I_E, I_Hを電流、熱流とする。このとき以下の関係が成り立つとする。

$$I_E = C_{11}\Delta V + C_{12}\Delta T \tag{1}$$

$$I_H = C_{21}\Delta V + C_{22}\Delta T \tag{2}$$

このとき $C_{11} = \sigma$だが $C_{22} \neq \kappa$である

(1) で $I_E = 0 \to \Delta V = -\frac{C_{12}}{C_{11}}\Delta T$

(2) に代入して

$$I_H = \frac{C_{11}C_{22} - C_{12}C_{21}}{C_{11}}\Delta T$$

$$\kappa = \frac{I_H}{\Delta T} = \frac{detC}{C_{11}}$$

I_HはΔT に共役な量ではないため」、エントロピー流 $I_S = \frac{I_H}{T}$を用いる

(1),(2) を書き直すと

$$I_E = L_{11}\Delta V + L_{12}\Delta T \tag{3}$$

$$I_S = L_{21}\Delta V + L_{22}\Delta T \tag{4}$$

このとき $L_{12} = L_{21}$ となる。これはオンサーガーの相反定理の 1 例である。

オンサーガーの相反定理の導出

示量的な M 個の物理量 $\hat{A}_j$ $(J = 1, 2, \dots M)$
$\langle \hat{A}_j \rangle$ を$\hat{A}_j$の平均値、$\delta\hat{\alpha}_j$を$\hat{A}_j$の平均値からのずれとすると

$$\hat{A}_j = \langle \hat{A}_j \rangle + \delta\hat{\alpha}_j$$

$\vec{\alpha} = (\alpha_1, \dots \alpha_M)^t$とする
ずれのない場合のエントロピーを S_0、ずれのある場合のエントロピーを $S_(\vec{\alpha})$ とすると

$$S(\vec{\alpha}) = S_0 - \frac{1}{2}\vec{\alpha}^t C \vec{\alpha}$$

ここで C は正値対称行列とする
流れ $\vec{J}$と共役な力$\vec{f}$を以下で定義する

$$\vec{J} = \frac{d\vec{\alpha}}{dt} = -R\vec{\alpha} \ (R \text{ は } M \times M \text{ の正値行列}) \tag{5}$$

$$\vec{f} = \left(\frac{\partial S(\vec{\alpha})}{\partial \alpha_1}, \dots, \frac{\partial S(\vec{\alpha})}{\partial \alpha_M} \right) = -C\vec{\alpha} \tag{6}$$

$(5), (6)$ より$\vec{J} = RC^{-1}\vec{f}$ $(RC^{-1} = L$ とおく$)$ 成分では

$$J_i = \sum_{k=1}^{M} L_{jk} f_k$$

オンサーガの相反定理

$$L_{jk} = \epsilon_j \epsilon_k L_{kj} \quad (\alpha_j(-t) = \epsilon_j \alpha_j(t))$$

(証明) ずれの確率密度関数を以下で定義する

$$p(\vec{\alpha}) = \frac{1}{N} \exp(-1/2\beta\vec{\alpha}^t C \vec{\alpha})$$

このとき同時刻相関関数 G_{jk} は

$$G_{jk} = \langle \alpha_j \alpha_k \rangle = \int d\vec{\alpha} p(\vec{\alpha}) \alpha_j \alpha_k$$

$\vec{\gamma} = O^t\vec{\alpha}, O^t C O = D = diag(\lambda_1, \dots \lambda_M)$ とすると

$$\begin{aligned}
G_{jk} &= \frac{1}{N} \int d\vec{\gamma} |detO| exp(-1/2\beta\vec{\gamma}^t D \vec{\gamma}) \times (\sum_l O_{jl}\gamma_l)(\sum_m O_{km}\gamma_m) \\
&= \frac{1}{N} \sum_{lm} O_{jl} O_{km} \int d\vec{\gamma} \gamma_l \gamma_m e^{-\beta\lambda_1\gamma_1^2/2} \times \dots -\beta\lambda_M\gamma_M^2/2 \\
&= \frac{1}{N} \sum_l O_{jl} O_{kl} \frac{1}{\beta\lambda_l} \sqrt{\frac{2\pi}{\beta\lambda_1}} \times \dots \sqrt{\frac{2\pi}{\beta\lambda_M}} \\
&= \frac{1}{\beta} \sum_l O_{jl} \frac{1}{\lambda_l} (O^t)_{lk} = \frac{1}{\beta}(C^{-1})_{jk}
\end{aligned}$$

よって $G = \frac{1}{\beta}C^{-1}$、$(C^{-1})^t = C^{-1}$より $G = G^t$
時間相関関数を $\langle \alpha_j(t)\alpha_k(s) \rangle$ とすると並進対称性より $\langle \alpha_j(t)\alpha_k(s) \rangle = \langle \alpha_j(0)\alpha_k(s-t) \rangle$

時間反転対称性より $\langle \alpha_j(t)\alpha_k(0)\rangle = \epsilon_j\epsilon_k\langle \alpha_j(0)\alpha_k(t)\rangle$
$\epsilon = diag(\epsilon_1, \ldots \epsilon_M)$
両辺を t で微分すると

$$\langle -R\vec{\alpha}(t)\vec{\alpha}^t(0)\rangle = \epsilon\langle \vec{\alpha}(0)(-\vec{\alpha}^t(t)R^t)\rangle\epsilon$$

$t \to 0$ とすると $RG = \epsilon GR^t\epsilon$ 輸送係数は

$$L = RC^{-1} = \beta RG$$
$$L^t = \beta G^t R^t = \beta GR^t = \beta\epsilon RG\epsilon = \epsilon L\epsilon$$

よって $L_{jk} = \epsilon_j\epsilon_k L_{kj}$

磁場があるとき $L_{jk}(H) = \epsilon_j\epsilon_k L_{kj}(-H)$ ホール効果

$$\sigma_{xy}(H) = \sigma_{yx}(-H) = \sigma_{xy}(-H) \to \sigma_{xy}(0) = 0$$

エントロピー生成最小の原理

ジュール熱 $\delta Q = VI = \sigma V^2 \geq 0$
一般ジュール熱 $\delta Q = \vec{f}\cdot\vec{J} = \vec{f}^t L\vec{f}$
簡単のため $R^t = R, \epsilon = \pm 1$ とする
このとき $RG = \epsilon GR^t\epsilon$
R, G は同時対角化可能なので、L の固有値はすべて正
よって熱発生率は正となる

$$\frac{d}{dt}\delta Q = \vec{f}^t L\frac{d\vec{f}}{dt} = \frac{d\vec{f}^*}{dt}L\vec{f} = 2\vec{f}L\frac{d\vec{f}}{dt} = -2\vec{J}^t C\vec{J}$$

C は正値行列より $\frac{d}{dt}\delta Q \leq 0$
よってエントロピー生成速度は t とともに単調減少する
定常状態ではエントロピー生成速度は最小になる

ゼーベック効果

$I_E = L_{11}\Delta V + L_{12}\Delta T$ より $I_E = 0$ でも熱起電力$\Delta V = \frac{L_{12}}{L_{11}}\Delta T$ が発生　$(\alpha(T) = \frac{L_{12}}{L_{11}}$はゼーベック係数)
熱起電力 $= \int_{T_1}^{T_2} \alpha_A(T') - \alpha_B(T')dT'$