2006 年度非平衡物理学 授業ノート 4

2005.10.25 担当 吉森 明

2-3. 第 2 種揺動散逸定理

目標 第 2 種揺動散逸定理 (2nd FDT) の概略を理解する。ランジュバン方程式と平衡分布から D なしに FP 方程式を書けるようにする。具体的には以下のことを分かる。

- 物理 (化学) の問題の特徴
- 第 2 種揺動散逸定理 (2nd FDT) は、平衡分布とランジュバン方程式とランダム力の 3 つの関係を与える。
- 2nd FDT をブラウン運動に応用するとアインシュタインの関係式が、熱雑音の回路に応用するとナイキストの定理が得られる。
- 2nd FDT は、様々な応用がある。
- 変数が 2 つ以上ある時は、別の条件が必要。

目次 (1) はじめに

(2) 第 2 種揺動散逸定理 (2nd FDT) の導出

(3) 具体例

(4) まとめ

仮定 ランジュバン方程式

$$\dot{X}(t) = F(X(t)) + R(t) \tag{1}$$

$$\langle R(t) \rangle = 0 \tag{2}$$

$$\langle R(t)R(t') \rangle = D\delta(t-t') \tag{3}$$

が、FP 方程式と等価である条件を満たしている。かつ、**FP 方程式の平衡解**

$$P_{\mathrm{eq}}(x) = e^{S(x)} \tag{4}$$

が分かっている。

結論

$$F(x) = \frac{D}{2}\frac{dS(x)}{dx} \tag{5}$$

特に $F(x) = LdS(x)/dx$ と書ける時、

$$L = \frac{D}{2} \tag{6}$$

問題　(2-3 が終わった段階で解ける様になる問題。宿題ではない。) ブラウン粒子の運動から λ と D を測って、アボガドロ数を求める方法を考えなさい。気体状数 R と温度を使っても良い。

(2) 第 2 種揺動散逸定理の導出

$P(x,t)$ は分布関数なので、確率が保存することから、連続の式

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial J(x,t)}{\partial x} \tag{7}$$

を満たす。ここで流れ $J(x)$ は FP 方程式から

$$J(x,t) = -\left\{-F(x) + \frac{D}{2}\frac{\partial}{\partial x}\right\} P(x,t) \tag{8}$$

で与えられる。

今、**平衡解** $P_{\mathrm{eq}}(x)$ **が分かっている**とする (**仮定**参照)。ここで、平衡解とは、

$$J_{\mathrm{eq}}(x) \equiv -\left\{-F(x) + \frac{D}{2}\frac{\partial}{\partial x}\right\} P_{\mathrm{eq}}(x) \tag{9}$$

とすると、

$$\frac{\partial P_{\mathrm{eq}}(x)}{\partial t} = -\frac{\partial J_{\mathrm{eq}}(x)}{\partial x} = 0 \tag{10}$$

を満たすだけでなく、系が閉じているという条件

$$x \to \pm\infty \qquad J_{\mathrm{eq}}(x) = 0 \tag{11}$$

も成り立つ。

(10) 式を積分すると、

$$J_{\mathrm{eq}}(x) = C \qquad : x \text{ によらない定数} \tag{12}$$

ところが、$x \to \pm\infty$ で、$J_{\mathrm{eq}}(x) = 0$ だから $C = 0$。つまり、平衡分布では

$$J_{\mathrm{eq}}(x) = 0 \tag{13}$$

$P_{\mathrm{eq}}(x) = e^{S(x)}$ とする。ただし、$S(x) \equiv \ln P_{\mathrm{eq}}(x)$ となる。これを、(8) 式に代入

$$J_{\mathrm{eq}}(x) = -\left\{-F(x) + \frac{D}{2}\frac{\partial}{\partial x}\right\} P_{\mathrm{eq}}(x) = F(x)P_{\mathrm{eq}}(x) - \frac{D}{2}\frac{\partial P_{\mathrm{eq}}(x)}{\partial x} \tag{14}$$

2 項目は、

$$\frac{D}{2}\frac{\partial P_{\mathrm{eq}}(x)}{\partial x} = \frac{D}{2}\frac{d}{dx}e^{S(x)} = \frac{D}{2}\frac{dS(x)}{dx}e^{S(x)} = \frac{D}{2}\frac{dS(x)}{dx}P_{\mathrm{eq}}(x) \tag{15}$$

だから、

$$J_{\mathrm{eq}}(x) = F(x)P_{\mathrm{eq}}(x) - \frac{D}{2}\frac{dS(x)}{dx}P_{\mathrm{eq}}(x) = \left\{F(x) - \frac{D}{2}\frac{dS(x)}{dx}\right\}P_{\mathrm{eq}}(x) = 0 \tag{16}$$

$P_{\mathrm{eq}}(x) > 0$ だから、

$$\boxed{F(x) = \frac{D}{2}\frac{dS(x)}{dx}} \tag{17}$$

$F(x)$ の形が $S(x)$ により、完全に決まる。

特に $F(x) = LdS(x)/dx$ と書ける時、つまり、$\dot{X} = LdS(X)/dx + R(t)$ の時

$$\boxed{L = \frac{D}{2}} \tag{18}$$

これが、第 2 種揺動散逸定理 (FDT) だ。

(3) 具体例

① 微粒子 (1 次元)

$P_{\mathrm{eq}}(v)$ はマクスウェル分布になるので、

$$S(v) = -\frac{m}{2k_{\mathrm{B}}T}v^2 + \ln\sqrt{\frac{m}{2\pi k_{\mathrm{B}}T}} \tag{19}$$

と書ける。微分すると、

$$\frac{dS(v)}{dv} = -\frac{m}{k_{\mathrm{B}}T}v \tag{20}$$

変形して

$$\frac{k_{\mathrm{B}}T}{m}\frac{dS(V)}{dV} = -V \tag{21}$$

一方、ランジュバン方程式は、

$$\dot{V}(t) = -\gamma V(t) + R'(t) \tag{22}$$

ここで、

$$\gamma = \frac{\lambda}{m}, \qquad R'(t) = \frac{R(t)}{m}, \qquad \langle R'(t)R'(t')\rangle = D'\delta(t-t'), \qquad D' = \frac{D}{m^2} \tag{23}$$

(21) 式を (22) 式に代入すると、

$$\dot{V}(t) = \gamma \frac{k_{\rm B}T}{m} \frac{dS(V(t))}{dV(t)} + R'(t) \tag{24}$$

右辺の 1 項目を $LdS(V(t))/dV(t)$ と書くと、

$$L = \gamma \frac{k_{\rm B}T}{m} \tag{25}$$

第 2 種揺動散逸定理 (6) 式から、

$$\gamma \frac{k_{\rm B}T}{m} = \frac{D'}{2} = \frac{D}{2m^2} \tag{26}$$

$\gamma = \lambda/m$ だから、

$$\frac{\lambda k_{\rm B}T}{m^2} = \frac{D}{2m^2} \text{ となり} \qquad \boxed{\lambda k_{\rm B}T = \frac{D}{2}} \tag{27}$$

これは、**アインシュタインの関係式**と呼ばれる。

②熱雑音の回路

$P_{\rm eq}(q) \propto e^{-\beta E(q)}$(証明略)。ここで、$\beta = 1/(k_{\rm B}T)$。$E(q)$ は q の電荷を持っているコンデサーの自由エネルギーで、

$$E(q) = \frac{q^2}{2C} \text{ だから} \qquad S(q) = -\frac{\beta q^2}{2C} + \text{定数}, \qquad \frac{dS(q)}{dq} = -\frac{\beta}{C}q \tag{28}$$

一方ランジュバン方程式は、

$$\dot{Q}(t) = -\frac{Q(t)}{CR} + R(t) = \frac{1}{CR}\frac{C}{\beta}\frac{dS(Q)}{dQ} + R(t) \tag{29}$$

だから、$L = 1/(R\beta)$ がわかる。第 2 種揺動散逸定理 (6) 式から、

$$\frac{1}{R\beta} = \frac{D}{2} \tag{30}$$

ここで、$\langle R(t)R(t')\rangle = D\delta(t-t')$ とした。$R(t) = V(t)/R$、$\langle V(t)V(t')\rangle = D_V\delta(t-t')$ とすると、

$$D = \frac{D_V}{R^2} \qquad \text{ゆえに } \frac{k_{\rm B}T}{R} = \frac{D_V}{2R^2} \qquad \boxed{2Rk_{\rm B}T = D_V} \tag{31}$$

これは、**ナイキストの定理**と呼ばれる。

宿題:

12 (10 点) $X(t)$ をランジュバン方程式に従うとする。$X = X(t)$ に対する微分可能な任意関数 $f(X)$ のテーラー展開を考える。

$$f(X(t+\Delta t)) = f(X(t)) + \frac{df}{dt}\Delta t + (\Delta t \text{ の 2 次以上}) \tag{32}$$

合成関数の微分法で

$$= f(X(t)) + \frac{df}{dX}\frac{dX(t)}{dt}\Delta t + (\Delta t \text{ の 2 次以上}) \tag{33}$$

つまり、Δt に比例する項には、df^2/dX^2 の項は含まれない。この議論のどこが間違っているか考えなさい。

13 (5 点) 授業ノート 3 で平均値の方程式を導くとき、$\Delta X(t) = F(X(t))\Delta t + \Delta W$ にしたがう $\Delta X(t)$ の平均 $\langle(\Delta X)^n\rangle$ を考えた。$n \geq 3$ のとき、$\Delta t^m (m > 1)$ に比例することを ΔW の確率 $P(\Delta W)$ がガウス分布

$$P(\Delta W) \propto \exp[-\frac{\Delta W^2}{2D\Delta t}] \tag{34}$$

となることを使って導きなさい。

14 (10 点) 1 次元のブラウン運動に対し、授業では微粒子の速度 $V(t)$ しか考えなかったが、位置 $X(t)$ を考えた次のランジュバン方程式

$$\dot{X}(t) = V(t) \tag{35}$$

$$m\dot{V}(t) = -\lambda V + R(t) \tag{36}$$

を考える。m、$-\lambda V$、$R(t)$ は、それぞれ微粒子の質量、抵抗力、ランダム力を表す。「授業ノート 3」の P1 にある**仮定**の 1 から 4 まですべて満たしている時、分布関数 $P(x,v,t)$ がしたがう FP 方程式を (35) 式と (36) 式から導きなさい。FP 方程式だけを書くのではなく、どうやって導いたか、きちんと書きなさい。

15 (10 点) 1 変数の FP 方程式

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left\{-L\frac{dU(x)}{dx} - f + \frac{D}{2}\frac{\partial}{\partial x}\right\}P(x,t) \tag{37}$$

で、分布関数 $P(x,t)$ と $U(x)$ が周期的境界条件 $P(x,t) = P(x+L,t)$、$U(x) = U(x+L)$ を満たしている時、$f = 0$ でなければ、平衡解が無い事を示せ。ただし、

平衡解とは、(8) 式で $F(x) = LdU(x)/dx + f$ として定義される $J(x)$ が 0 になる分布関数の解のことをいう。また、平衡でない定常解 $P_{\rm st}(x)$ はあって、それを

$$\int_0^L P_{\rm st}(x)dx = 1 \tag{38}$$

という条件でを求めなさい。

16 (10 点) N 個の相互作用する 3 次元のブラウン粒子系

$$\dot{\mathbf{X}}_i(t) = \mathbf{V}_i(t) \tag{39}$$

$$m_i\dot{\mathbf{V}}_i(t) = -\lambda_i\mathbf{V}_i - \sum_j \frac{\partial u(\mathbf{X}_i - \mathbf{X}_j)}{\partial \mathbf{X}_i} + \mathbf{R}_i(t) \tag{40}$$

を考える。$\mathbf{X}_i$、$\mathbf{V}_i$ は、i 番目の粒子の位置ベクトルと速度ベクトル、m_i、$-\lambda\mathbf{V}_i$、$\mathbf{R}_i(t)$ は、i 番目の粒子の質量、その粒子に働く抵抗力、ランダム力、$u(\mathbf{X}_i - \mathbf{X}_j)$ は 2 粒子間の相互作用ポテンシャルを表す。また、ベクトル $\mathbf{R}_i(t)$ の成分を $R^i_x(t), R^i_y(t), R^i_z(t)$ と書くと、$\langle R^i_\alpha(t)\rangle = 0$、$\langle R^i_\alpha(t)R^j_{\beta(t')}\rangle = D_i\delta_{\alpha\beta}\delta_{ij}\delta(t-t')$ を満たす。その他適当な仮定をして、この粒子系の FP 方程式を書きなさい。ただし、宿題 14 と違って、FP 方程式を導く過程は書かなくて良い。

さらに、平衡分布 $P_{\rm eq}(\{\mathbf{x}_i\},\{\mathbf{v}_i\}) = P_{\rm eq}(\mathbf{x}_1,\ldots,\mathbf{x}_n,\mathbf{v}_1,\ldots,\mathbf{v}_n)$ がカノニカル分布

$$P_{\rm eq}(\{x_i\},\{v_i\}) \propto \exp[-\beta\sum_i^n \frac{m}{2}\mathbf{v}_i^2 - \beta u(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)] \tag{41}$$

になる時、D_i、m_i、λ_i、β の関係式を導きなさい。ここで、$\beta = 1/k_{\rm B}T$ で、$k_{\rm B}$、T はボルツマン定数と温度を表す。

17 (20 点) 変数が 2 個以上ある線形ランジュバン方程式

$$\dot{X}_\alpha = \sum_\beta^n \gamma_{\alpha\beta}X_\beta + R_\alpha(t) \tag{42}$$

を考える。ここで、ランダム力は、$\langle R_\alpha(t)\rangle = 0$、$\langle R_\alpha(t)R_\beta(t')\rangle = D_{\alpha\beta}\delta(t-t')$、$\langle X_\alpha(0)R_\beta(t)\rangle = 0 (t \geq 0)$ をみたす。(42) 式を直交化して、

$$\dot{X}'_\mu = \lambda_\mu X'_\mu + R'_\mu(t) \tag{43}$$

とする時、$t = 0$ で $X'_\mu = 0$ という条件で $\langle X'_\mu(t)X'_\nu(t)\rangle$ を求めなさい。ただし、$\langle R'_\mu(t)R'_\nu(t')\rangle = D'_{\mu\nu}\delta(t-t')$ としなさい。また、$t \to \infty$ で $\langle X'_\mu(t)X'_\nu(t)\rangle = \langle X'_\mu X'_\nu\rangle_{\rm eq}$ を仮定して、

$$\langle X'_\mu X'_\nu\rangle_{\rm eq}(\lambda_\mu + \lambda_\nu) = -D'_{\mu\nu} \tag{44}$$

を証明しなさい。

これらの結果から、$t = 0$ で $X_\mu = 0$ の時の $\langle X_\alpha(t) X_\beta(t) \rangle$ を求め、

$$\sum_\gamma \{\gamma_{\alpha\gamma} \langle X_\gamma X_\beta \rangle_{\mathrm{eq}} + \gamma_{\beta\gamma} \langle X_\gamma X_\alpha \rangle_{\mathrm{eq}}\} = -D_{\alpha\beta} \tag{45}$$

となる事を示せ。