2006 年度非平衡物理学 授業ノート 9

2006.12.6 担当 吉森 明

3-4. 久保公式

目標 線形応答の $\alpha(t)$ と時間相関関数の間に簡単な関係があること、遷移確率を使ってその関係が証明できること、さらにその証明の仮定を理解する。具体的には以下のことを分かる。

- 久保公式の形を覚える。
- $\alpha(t)$ は、外場によらないので、特定の外場で証明すれば久保公式の証明に十分。
- 久保公式は遷移確率の公式 (授業ノート 5P2(3) 式) を使って証明出来る。
- 久保公式には主な仮定が 3 つあり、その 3 つは重要。

目次 (1) はじめに

(2) 久保公式の証明

(3) まとめと仮定について

仮定 3-3. で行った線形応答が成り立つための仮定および、

1. $X = X(t)$ は、不規則に時間変化する変数で、 X について遷移確率が定義できる。
2. X の分布は、外場をかける前は、**外場 0** の平衡状態。
3. 外場が時間変化しない時、平衡状態はカノニカル分布になる。つまり、$E(x)$ をエネルギーとすると、平衡分布は $\exp[-\beta E(x)]$ に比例する。ここで、$\beta = 1/(k_{\rm B}T)$
4. $f(t)$ を外場とすると、$E(x) = E_0(x) - xf(t)$

結論 外場のもとでの平均を $\langle\cdots\rangle_{\rm neq}$ とすると、

$$x(t) = \langle X(t)\rangle_{\rm neq} = \int_{-\infty}^{t} \alpha(t-t')f(t')dt' \tag{1}$$

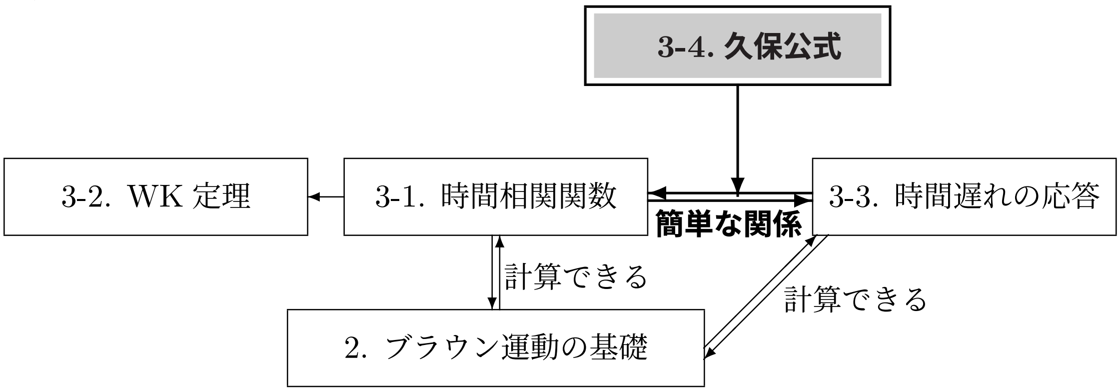
で定義される $\alpha(t)$ に対して

$$\text{久保公式} \qquad \alpha(t) = -\beta\langle\dot{X}(t)X(0)\rangle \tag{2}$$

3-4 で解けるようになる問題 レーザー場の中のコロイド粒子を考える。コロイド粒子の位置を $X = X(t)$ として、レーザーによるポテンシャルが $u(X) = k(X - x_0)^2/2$ で与えられる時、このポテンシャルの中でのコロイド粒子の位置の時間相関関数を、レーザーの中心 x_0 を時間変化させて測る方法を考えなさい。

(1) はじめに

○ **流れ:**



(2) 久保公式の証明

流れ

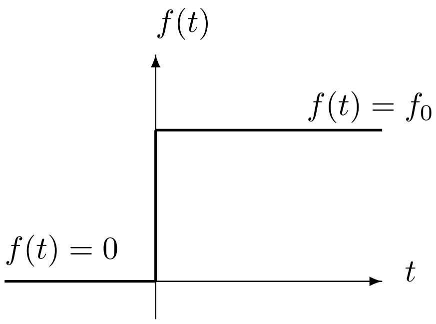
① 特定の外場をかける。→ 別の外場でも OK(§3-3(3) 参照)

② 遷移確率の復習と出発の式

③ 遷移確率の展開[*1]

① 特定の外場をかける。

$\alpha(t)$ は、外場 $f(t)$ によらないので、特別な $f(t)$ で計算しても良いから、ここでは次の外場を考える。



$$f(t) = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ f_0 & t \geq 0 \end{cases} \tag{3}$$

この外場の場合、$x(t) = \langle X(t) \rangle$ は、t によらない定数 f_0 の関数になっていると考えられる。そこで、f_0 でテーラー展開をすると、

$$x(t) = \Psi(t) f_0 + \Psi_2(t) f_0^2 + \Psi_3(t) f_0^3 + \cdots \tag{4}$$

ここで、$f = 0$ で $x(t) = 0$(仮定) とした。また、$\Psi(t)$ と $\alpha(t)$ は次に説明する簡単な関係が成り立つ。

[*1] 東京大学の佐々先生に教えて頂きました。

$\Psi(t)$ と $\alpha(t)$ の関係を求めるために、$\alpha(t)$ を使って、f_0 による展開を書くと、

$$x(t) = \int_{-\infty}^{t} \alpha(t-t')f(t')dt' + \Psi_2(t)f_0^2 + \Psi_3(t)f_0^3 + \cdots \tag{5}$$

(3) 式を代入すると、

$$= \int_{0}^{t} \alpha(t-t')f_0 dt' + a_2 f_0^2 + a_3 f_0^3 + \cdots \tag{6}$$

$\tau = t - t'$ に変数変換

$$= \int_{0}^{t} \alpha(\tau)d\tau f_0 + a_2 f_0^2 + a_3 f_0^3 + \cdots \tag{7}$$

したがって、(4) 式と比べれば、

$$\Psi(t) = \int_{0}^{t} \alpha(\tau)d\tau \tag{8}$$

となっていることがわかる。$\Psi(t)$ は、**緩和関数**と呼ばれ、(8) 式を時間微分すると、$\alpha(t) = \dot{\Psi}(t)$ が成り立つことが分かる。

② 遷移確率の復習と出発の式

証明には遷移確率を使う (**仮定 1**)。今、$t < 0$ と $t \geq 0$ で外場がある場合と無い場合の 2 通りがあるので、遷移確率も 2 種類考える。

$$\begin{array}{lll} \text{外場あり} & f(t) = f_0 & T(x, x', t; f_0) \\ \text{外場なし} & f(t) = 0 & T(x, x', t; 0) \end{array}$$

ここで、f_0 は定数なので、両方とも定常過程になる。

また、平衡分布も外場に依存して、

$$f(t) = f_0 \qquad P_{\mathrm{eq}}(x; f_0) \propto \exp[-\beta E(x)] = \exp[-\beta E_0(x) + \beta x f_0] \tag{9}$$

$$f(t) = 0 \qquad P_{\mathrm{eq}}(x; 0) \propto \exp[-\beta E_0(x)] \tag{10}$$

ここで、**仮定 3、4** を使った。

これらに§2-4、§3-1 で説明した公式を当てはめる。

授業ノート 5P1(2) 式
$$P(x,t) = \int_{-\infty}^{\infty} T(x,x',t;f_0)P_{\mathrm{eq}}(x;0)dx \tag{11}$$

授業ノート 5P2(3) 式
$$P_{\mathrm{eq}}(x;f_0) = \int_{-\infty}^{\infty} T(x,x',t;f_0)P_{\mathrm{eq}}(x';f_0)dx' \tag{12}$$

授業ノート 7P3(18) 式
$$\langle X(t)X(0)\rangle = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} xT(x,x',t;0)dxx'P_{\mathrm{eq}}(x';0)dx' \tag{13}$$

ここで、(11) 式は、**仮定 2** から $P_0(X) = P_{\mathrm{eq}}(x;0)$ とした。

また、

$$x(t) = \langle X(t)\rangle_{\mathrm{neq}} = \int_{-\infty}^{\infty} xP(x,t)dx \tag{14}$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} x\int_{-\infty}^{\infty} T(x,x',t;f_0)P_{\mathrm{eq}}(x';0)dxdx' \tag{15}$$

だから、(11) 式から出発すれば良い。これから、$\Psi(t)$ を求めるには、遷移確率 $T(x,x',t;f_0)$ を f_0 **で展開し、2 次以上を無視すれば良い。**

③ 遷移確率の展開

(12) 式を使うと、

$$P(x,t;f_0) = P_{\mathrm{eq}}(x;0) + \beta x f_0 P_{\mathrm{eq}}(x;0) - \int_{-\infty}^{\infty} T(x,x',t;0)\beta x' f_0 P_{\mathrm{eq}}(x';0)dx' + f_0 \text{ の 2 次以上の項} \tag{16}$$

が示せるから、これを (14) 式に代入すると、

$$\begin{aligned} x(t) &= \int_{-\infty}^{\infty} xP_{\mathrm{eq}}(x;0)dx + \int_{-\infty}^{\infty} x\beta x f_0 P_{\mathrm{eq}}(x;0)dx \\ &\quad - \int_{-\infty}^{\infty} x\int_{-\infty}^{\infty} T(x,x',t;0)\beta x' f_0 P_{\mathrm{eq}}(x';0)dx' + f_0 \text{ の 2 次以上の項} \qquad (17) \\ &= \langle X\rangle + \beta\langle X^2\rangle f_0 - \int_{-\infty}^{\infty} x\int_{-\infty}^{\infty} T(x,x',t;0)\beta x' f_0 P_{\mathrm{eq}}(x';0)dx' + f_0 \text{ の 2 次以上の項} \qquad (18) \end{aligned}$$

3 項目は (13) 式を使うと

$$= \langle X\rangle + \beta\langle X^2\rangle f_0 - \beta\langle X(t)X(0)\rangle f_0 + f_0 \text{ の 2 次以上の項} \tag{19}$$

$\langle X \rangle = 0$ を仮定して

$$x(t) = \beta\langle X^2\rangle f_0 - \beta\langle X(t)X(0)\rangle f_0 + f_0 \text{ の 2 次以上の項} \tag{20}$$

(4) 式と比べると、

$$\Psi(t) = \beta\langle X^2\rangle - \beta\langle X(t)X(0)\rangle \tag{21}$$

したがって、

$$\alpha(t) = \dot{\Psi}(t) = -\beta\langle \dot{X}(t)X(0)\rangle \tag{22}$$

宿題:

41 (5 点) §3-3 で授業ノート 8 の (1) 式を導くのに、P1 にある 3 つの仮定をどのように使ったか論じなさい。

42 (15 点) 第 1 種揺動散逸定理:

久保公式

$$\alpha(t) = -\beta\langle \dot{X}(t)X(0)\rangle \tag{23}$$

のフーリエ変換を考える。ところが、$\alpha(t)$ は $t \geq 0$ でしか定義されていない。**つまり上式は、$t \geq 0$ でしか成り立たない。** したがって、単にフーリエ変換する事ができない。そこで、次の手順で第 1 種揺動散逸定理を証明しなさい。

(a) 次で定義されるフーリエ変換とラプラス変換

$$\tilde{\psi}(s) = \int_0^\infty \psi(t)e^{-st}dt \qquad \text{：ラプラス変換} \tag{24}$$

$$\psi(\omega) = \int_{-\infty}^\infty \psi(t)e^{i\omega t}dt \qquad \text{：フーリエ変換} \tag{25}$$

の間に、

$$\psi(z) = 2\lim_{\epsilon\to+0}\Re\tilde{\psi}(-iz+\epsilon) \tag{26}$$

が成り立つことを示しなさい。ただし、$\psi(t)$ は偶関数である。

(b) 久保公式が $t \geq 0$ で成り立つことを使って、(23) 式をラプラス変換をし、それから (26) 式により、第 1 種揺動散逸定理

$$\alpha''_\omega = \frac{\omega\beta}{2}\psi_\omega \tag{27}$$

を導け。ただし、

$$\alpha_\omega = \int_0^\infty \alpha(t) e^{i\omega t} dt \tag{28}$$

$$\psi(\omega) = \int_{-\infty}^\infty \langle X(t) X \rangle e^{i\omega t} dt \tag{29}$$

で、α''_ω は、α_ω の虚部を表す。

43 (10 点) 外場 $f(t)$ をここでしたように $t \geq 0$ で定数にせずに、一般に $f = f(t)$ と時間変化するようにすると、証明のどこが破綻するか論じなさい。

44 (15 点) N 個の変数 ($\{X_\mu(t)\} = X_1(t), X_2(t), \ldots, X_N(t)$) と外場 ($\{f_\mu(t)\} = f_1(t), f_2(t), \ldots, f_N(t)$) があるときの久保公式を考えよう。P1 の仮定はすべて 1 個の変数の時と同様に成り立っている。ただし、エネルギーは、

$$E(\{x_\mu\}) = E_0(\{x_\mu\}) - \sum_\mu^N x_\mu f_\mu(t) \tag{30}$$

と表される。このとき、多変数の久保公式

$$\alpha_{\mu,\nu}(t) = -\beta \langle \dot{X}_\mu(t) X_\nu(0) \rangle \tag{31}$$

を遷移確率を使って証明しなさい。ただし、$\alpha_{\mu,\nu}(t)$ は、

$$\langle X_\mu(t) \rangle = \sum_\nu^N \int_{-\infty}^t \alpha_{\mu,\nu}(t-t') f_\nu(t') dt' \tag{32}$$

で、定義されている。

45 (20 点) 久保公式や揺動散逸定理を使った例をまとめ、レポートにしなさい。外場や応答する変数を具体的に説明し、それに対応する久保公式や揺動散逸定理を書き説明しなさい。また、授業でやった仮定を満たしているかどうかを論じなさい。満たしていないものを挙げても良い。ただし、授業でやったものと 36 の問題で挙げたものを除く。参照した文献は名前を明らかにすること。