

2009 年度非平衡物理学 授業ノート

吉森 明

2010 年 1 月 18 日

目次

1	はじめに (9 月 30 日)	2
2	ブラウン運動の基礎	7
2.1	ランジュバン方程式 (10 月 7 日)	7
2.2	フォッカー・プランク (FP) 方程式 (10 月 14 日)	14
2.3	第 2 種揺動散逸定理 (10 月 21 日)	26
2.4	遷移確率とブラウン運動の例 (2. のまとめ)(10 月 28 日)	35
3	線形応答理論	42
3.1	時間相関関数 (11 月 4 日)	42
3.2	Wiener-Khinchin の定理 (11 月 12 日)	53
3.3	時間遅れの応答 (11 月 18 日)	60
3.4	久保公式 (11 月 25 日)	67
4	緩和過程と相反定理	79
4.1	緩和過程の現象論 (12 月 2 日)	79
4.2	時間反転対称性 (12 月 9 日)	87
4.3	オンサーガーの相反定理 1(12 月 16 日)	97
4.4	オンサーガーの相反定理 2 (1 月 13 日)	102
5	ブラウン運動の微視的導出 (森理論) (1 月 20 日)	110

1 はじめに (9月30日)

目標 講義の目的をはっきり理解する。具体的には以下の事をわかる。

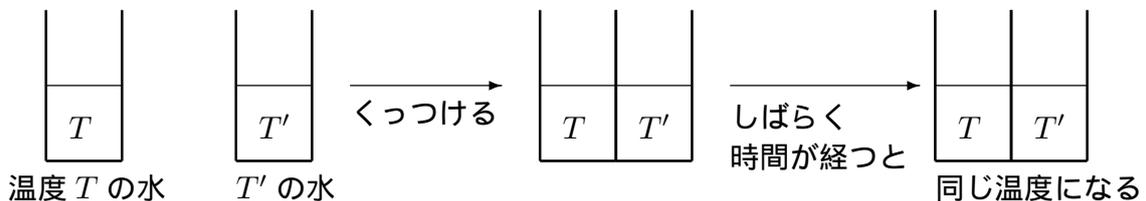
- この講義では、緩和とゆらぎを扱う。
- 非平衡から平衡状態へ時間変化することを緩和という。
- ゆらぎ (雑音) は、2つの時間スケールの違う変動が重なっているときに見える。
- この講義で扱う理論や現象は、1900~1970年ぐらいに研究された。ただし、この講義ではブラウン運動の理論で説明する。
- 非平衡現象の研究は仮定が大事なので、仮定を強調して講義する。
- この講義では、多くの要素が複雑に絡み合っている系の時間変化について、今までわかっている方法、概念の理解を目指す。

- 目次 (1) 講義で扱う現象
 (2) 歴史の中での位置づけ
 (3) 非平衡物理学の現状
 (4) この講義の目的

(1) 講義で扱う現象

非平衡現象の例

温度の違う2つの水を、熱を通す壁で接触させる。最初は違う温度のままだが、時間が経つと同じ温度になる。



他の例は?

いくつかの例で共通していること。

ある状態から別の状態に時間変化し、その後、状態は変わらない。特に、最初の状態が非平衡状態で、後の状態が平衡状態のとき、ここではこの時間変化を緩和現象という。

* 平衡状態と定常状態が違う場合がある。非平衡定常状態がそれに相当する。例えば、温度の違う熱浴で挟まれた系は、時間変化しないが平衡状態でない。

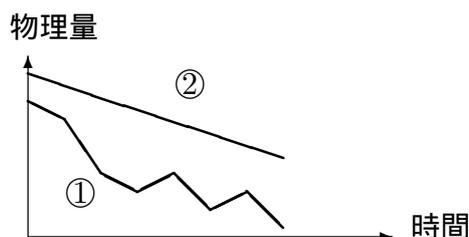
平衡状態の一般的な定義は難しい。みんなが納得するような定義は未だないと思う。

時間変化する現象には、①ゆらぎ (雑音) のあるもの②ゆらぎ (雑音) のないもの、の2つある。

①の場合、

ゆっくりした時間変化 (注目している時間変化) + 速いゆらぎ (興味のない時間変化)
(1.1)

という2つ以上の異なる速さの時間変化がある。

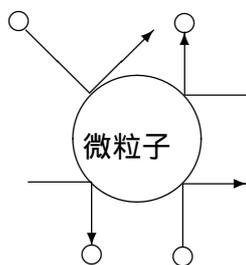


どういう場合にゆらぎがあるのか?

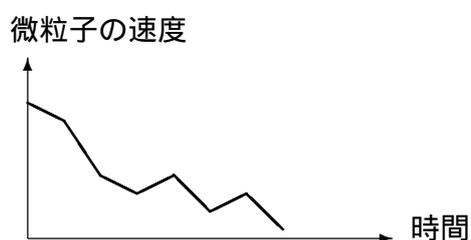
いくつかの要因が複雑のからむ多くの場合、ゆらぎが起こる。

例 ブラウン運動: $1 \sim 100 \mu\text{m}$ の粒子を水に落とす。

水分子



水分子が複雑にぶつかるため、微粒子の速度はゆらく。



一般に液体などの凝縮系の時間変化はゆらく。さらに、複雑な要因が絡めば凝縮系でなくてもゆらく。例えば、株価の変動など。

(2) 歴史の中での位置づけ

1960年代まで: 平衡状態へ緩和する系の研究中心ただし、大きく分けて2つの流れが

あった。

	微視的基礎付けについての研究	ブラウン運動
1905年		アインシュタインの関係式
1908年		ランジュバン方程式
1931年	オンサーガーの相反定理	
1940年		クラマースの研究
1951年	Calle-Walton の揺動散逸定理 (線形応答)	
1951年		伊藤積分
1955年	中野の電気伝導度の公式	
1955年	Lax の公式	
1957年	久保公式	
1961年	Zwanzig の研究	
1965年	森の理論	

講義では、1905～1965年の研究を説明する。かなり古い内容だが、観点が違う。左の項目をブラウン運動の理論で説明する。

緩和以外の非平衡現象

水を熱し続ける場合は、非平衡状態で、時間が経っても平衡にならない。最近はこのような平衡にならない系の研究が盛ん (例: 粉体)。ただし、授業では緩和現象だけを扱う。

(3) 非平衡物理学の現状

	平衡系の物理	非平衡系の物理
微視的な法則 (力学的階層)	ニュートン方程式 (シュレーディンガー方程式)	
情報をおとす (粗視化:運動論的階層)	↓ カノニカル分布 (平衡分布)	↓ ?
	↓ 統一原理	↓ 統一的な原理は見付かっていない。ただし
	↓ 熱力学	↓ 分かっていることはある 使えそうなものもある
巨視的なスケール (流体力学的階層)		↓ 流体力学、熱力学

要するに統一的な原理が見つかっていない。平衡系の統計力学は、少数の原理からすべての法則や概念が導けるので、原理が重要。一方、非平衡系の研究は、ある法則はある仮定から導けても、別の法則を導くには別の仮定が必要なので、仮定が重要。

*日常生活でも仮定 (前提) が重要なことがある。

(4) この講義の目的

問題意識は、「多くの要素が複雑に絡み合っている系の時間変化をどう記述するか?」

ここで、「多くの要素」はゆらぎ (雑音) と関係する。また、「時間変化」は授業では緩和現象を中心に扱う。

今まで分かっている手法、概念をブラウン運動の理論を軸に理解をめざす。

宿題:

- 1 (6点) この授業では、時間変化する非平衡現象のうち、ゆらぎ (雑音) の大きい状況で平衡状態に緩和する現象を扱う。そこで、この授業では扱わない ① まったくゆらがないが平衡状態に緩和する、② ゆらぎ (雑音) は大きい平衡状態に緩和しない、③ まったくゆらがないし平衡状態にも緩和しない、非平衡現象について、① ~ ③すべての例を挙げよ。どの物理量が時間変化するか、具体的に説明せよ。ただ

し、ここでいっているゆらぎ (雑音) は、興味のある時間変化によってくる速い時間変化で、振り子の運動などは含まれない。

お知らせ: 授業のホームページをつくりました。

<http://www.cmt.phys.kyushu-u.ac.jp/~A.Yoshimori/hiheik09.html>

連絡を載せたり、授業ノートを pdf でおいておきますので、ご覧ください。

2 ブラウン運動の基礎

2.1 ランジュバン方程式 (10月7日)

目標 ランジュバン方程式の形を覚え、ブラウン運動以外にも不規則な時間変化に応用できることを理解する。さらに以下のことを分かる。

- 不規則な運動の特徴。
- ランダム力についての仮定 (下記「仮定」参照)。

- 目次
- (1) 不規則な運動
 - (2) ブラウン運動のモデル
 - (3) ランジュバン方程式
 - (4) 具体例
 - (5) まとめ

仮定 次の式をランジュバン方程式と呼ぶ。

$$\text{線形: } \dot{X}(t) = -\gamma X(t) + R(t) \quad (2.1.1)$$

$$\text{非線形: } \dot{X}(t) = F(X(t)) + R(t) \quad (2.1.2)$$

ただし、

$$\langle R(t) \rangle = 0 \quad (2.1.3)$$

$$\langle R(t_1)R(t_2) \rangle = D\delta(t_1 - t_2) \quad (2.1.4)$$

($D > 0$) を満たす。さらに、 $t = 0$ の $X(0)$ の値も分布して、

$$\text{線形: } \langle X(0)R(t) \rangle = 0 \quad t \geq 0 \quad (2.1.5)$$

$$\text{非線形: } \langle g(X(0))R(t) \rangle = 0 \quad t \geq 0 \quad (2.1.6)$$

ここで、 $g(X)$ は X の任意関数

結論 ランジュバン方程式は、不規則な運動を再現するモデルとして有効。

例題 (2-1 が終わった段階で解けるようになる問題。宿題ではない。) コンデンサーと抵抗をつないだ回路で、電源が無いのに、熱雑音で電流が流れる現象がある。コンデンサーにたまる電荷の時間変化を表す式を「ランダム力」を使って書きなさい。

(1) 不規則な運動

不規則な運動の代表例としてブラウン運動がある。ブラウン運動とは、花粉を水に溶かすとそこから出てくる微粒子が水の中で行う非常に細かい運動をいう。花粉の微粒子の他、牛乳、墨汁、線香等でも観察できる。この現象は、ブラウンの研究より以前から知られていたが、ブラウンが系統的な研究をしたので、この名前がついている。ブラウンの主な発見は、ブラウン運動が生命活動とは関係ないと言う事だ。

www にあるブラウン運動のページ

ブラウン運動のページは www にたくさんある。実際に動いている様子を見る事の出来る動画は、

<http://k-5050-web.hp.infoseek.co.jp/1.html>

<http://www.phys.u-ryukyu.ac.jp/WYP2005/brown.html>

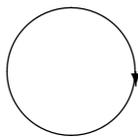
シミュレーションは、

<http://www.geocities.co.jp/Hollywood/5174/indexb.html>

「4. ブラウン運動のシミュレーション」で、粘性抵抗と温度を選んで開始ボタンを押すと粒子が動き出す。軌跡も書ける。

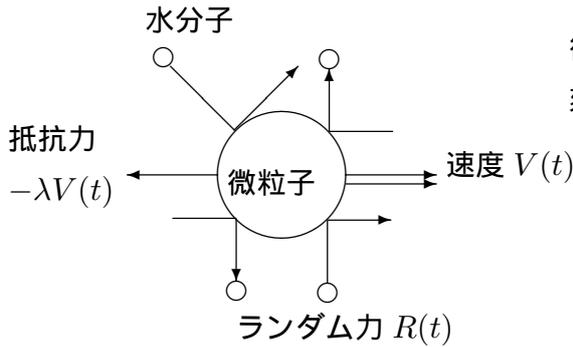
どういう運動を不規則と感じるのか。

*規則的な運動: 



(2) ブラウン運動のモデル

1908 年、ランジュンバンは、ブラウン運動を表す数式をつくった。



微粒子は、水分子から 2 種類の力を受ける。時刻を t とすると、

- 1 止まっても受ける力 (ランダム力): $R(t)$
- 2 動きを止めようとする力 (抵抗力): $-\lambda V(t)$

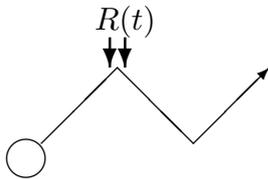
運動方程式は、 m を微粒子の質量とすると、

$$m\dot{V}(t) = -\lambda V(t) + R(t) \tag{2.1.7}$$

ランダム力 $R(t)$ の性質

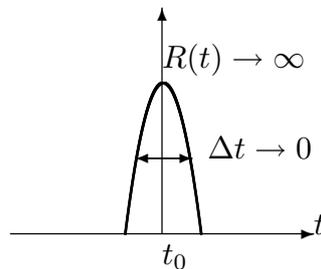
① $R(t) \propto \delta(t - t_0)$: デルタ関数 (t_0 は力の働く時刻)

軌道がガタガタ (微分が発散) ということは、速度 (運動量) が不連続に変わる。つまり、力は普通の力でなく撃力でなければならない。なぜなら、運動量の変化を Δp とすると、



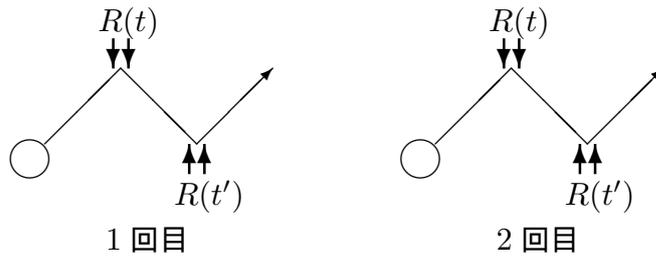
$$\Delta p = R\Delta t \tag{2.1.8}$$

ここで、 R は力、 Δt は力が作用する時間を示す。運動量が不連続に変わると言うことは、 $\Delta t \rightarrow 0$ で $\Delta p \neq 0$ でなければならない。これは、(2.1.8) 式より $R \rightarrow \infty$ ということを示している。これは撃力、つまり、 $R(t) \propto \delta(t - t_0)$ を表している。

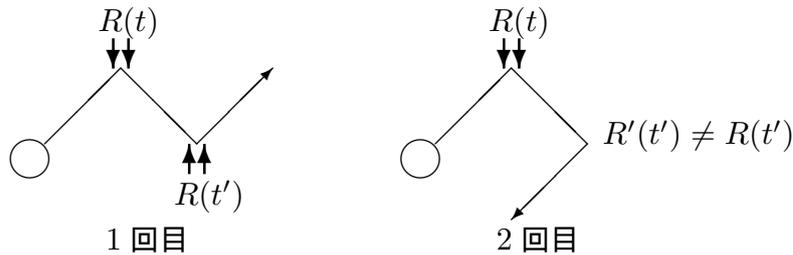


② $R(t)$ は確率変数。

もし、毎回同じ力が働くとすると、100 発 100 中で必ず予想出来る。たとえば、フィギュアスケートではストレートラインステップという技があるが、これはとても複雑な動きをする。しかし、試合のたびにまったく同じ動きを示すので、不規則な運動ではない。



不規則な運動は測るたびに $R(t)$ がちがう。100 発 100 中では予想出来ない。つまり、 $R(t)$ は確率変数。



確率変数なので、平均 $\langle R(t) \rangle$ や相関 $\langle R(t_1)R(t_2) \rangle$ が定義できる。また、もっと一般的に $f(x_1, x_2, \dots)$ を任意の多変数関数とする時、 $\langle f(R(t_1), R(t_2), \dots) \rangle$ も定義できる (宿題 5 参照)。今、 i 番目の測定で得られた $R(t)$ を $R_i(t)$ と書くと、次の関係が成り立つ。

$$\langle R(t) \rangle = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n R_i(t) \quad (2.1.9)$$

$$\langle R(t)R(t') \rangle = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n R_i(t)R_i(t') \quad (2.1.10)$$

$$\langle f(R(t), R(t'), \dots) \rangle = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n f(R_i(t), R_i(t'), \dots) \quad (2.1.11)$$

n は測定回数。これらの平均は時間平均では無いことに注意しなさい。

$R(t)$ の 2 つの性質①②を満たす最も簡単なモデル (他にもあるかもしれない) として (2.1.3) 式と (2.1.4) 式を仮定する。(2.1.3) 式は全ての時刻で平均が 0 を表す。(2.1.4) 式は、他の時刻との相関が無い事を表す。

(3) ランジュバン方程式

微粒子の運動では、注目している物理量は、微粒子の速度 V だった。一般に、不規則な時間変化をする量 $X(t)$ に対して、ランジュバン方程式を考える事ができる。

(2.1.5) 式の条件

$t > 0$ で $R(0)$ は $X(t)$ に影響するので、 $\langle R(0)X(t) \rangle = 0$ とは限らない。一方、 $X(0)$ は未来のランダム力 $R(t)$ に影響しないと仮定する。つまり、独立なので、

$$\langle R(t)X(0) \rangle = \langle R(t) \rangle \langle X(0) \rangle = 0 \quad (2.1.12)$$

(4) 具体例

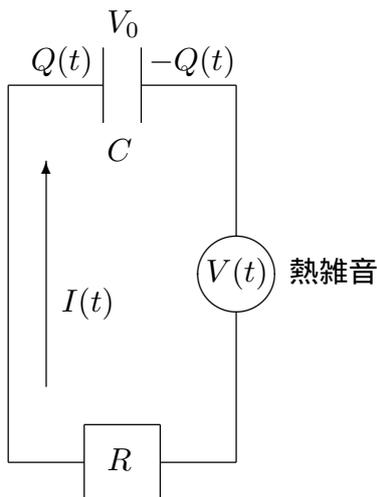
① 水中の微粒子

(2.1.7) 式から

$$\dot{V}(t) = -\gamma V(t) + \frac{R(t)}{m}, \quad \gamma = \frac{\lambda}{m} \quad (2.1.13)$$

$X(t) = V(t)$ すれば、線形ランジュバン方程式を表す (2.1.1) 式に対応する。

② 熱雑音の回路 (例題解答)



容量 C のコンデンサーと値が R の抵抗をつなげると、電源が無いのに、細かい電流が雑音のように流れる。今、コンデンサーにかかる電圧を V_0 、たまる電荷を Q とすると、

$$V_0 = \frac{Q(t)}{C} \quad (2.1.14)$$

抵抗にかかる電圧は、 $-V_0$ の他に熱雑音 $V(t)$ があるととして、電流を I とすると、オームの法則から

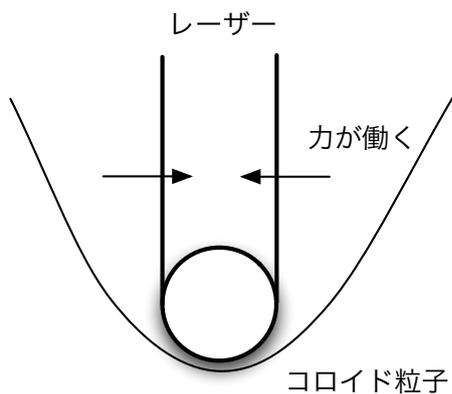
$$-V_0 + V(t) = RI(t) \quad (2.1.15)$$

$I(t) = \dot{Q}(t)$ だから、

$$R\dot{Q}(t) = -\frac{Q(t)}{C} + V(t) \quad (2.1.16)$$

$\gamma = 1/(RC)$ 、 $R(t) = V(t)/R$ とすれば線形ランジュバン方程式に対応する。

③ レーザーにトラップされたコロイド粒子



水中のコロイド粒子は、放っておけばブラウン運動して、動き回る。しかし、レーザーによってある程度、位置を束縛する事ができる。

今、コロイドの3次元の位置を $\mathbf{X}(t)$ 、レーザーが作るポテンシャルを $u(\mathbf{X})$ 、コロイドの質量を m とすると、運動方程式は、

$$m\ddot{\mathbf{X}}(t) = -\lambda\dot{\mathbf{X}}(t) - \nabla u(\mathbf{X}) + \mathbf{R}'(t) \quad (2.1.17)$$

ここで、 $-\lambda\dot{\mathbf{X}}(t)$ は水分子からの抵抗、 $\mathbf{R}'(t)$ はランダム力を表す。 m が充分小さい極限で加速度の項は無視できるので、

$$\dot{\mathbf{X}}(t) = -\frac{1}{\lambda}\nabla u(\mathbf{X}) + \frac{\mathbf{R}'(t)}{\lambda} \quad (2.1.18)$$

つまり、コロイド粒子は多変数の非線形ランジュバン方程式にしたがう事がわかる。

(5) まとめ

不規則に変化する物理量 $X(t)$ をランジュバン方程式でモデル化

$$\boxed{\dot{X}(t) = -\gamma X(t) + R(t)} : \quad \text{線形ランジュバン方程式} \quad (2.1.19)$$

$$\boxed{\dot{X}(t) = F(X(t)) + R(t)} : \quad \text{非線形ランジュバン方程式} \quad (2.1.20)$$

ブラウン運動だけでなくいろいろ使える。

上の $X(t)$ のように確率変数が時間変化するものを確率過程という。それに対して、初期値から一意的に決まるものを決定論という。

(2.1.4) 式の条件

(2.1.4) 式をフーリエ変換すると、デルタ関数は定数になる。これは色に例えると白なので、白色雑音ということがある。

宿題:

2 (10 点) 講義では不規則な運動として、次の2点の性質を挙げた。

- (a) 軌道がガタガタしている。(いたるところ微分不能)
- (b) 同じ初期条件から始めても違う運動。つまり予測できない。

今、2次元上の粒子の運動を考える。軌道がガタガタしていても、毎回まったく同じ軌道を描き、ただし、速度が毎回違う運動は、上の2つの性質を満たす。しかし、この運動は規則的な感じがしてしまう*¹。この不都合を解消するよう、不規則な運動の妥当な定義を考えなさい。定義は2次元の粒子の運動に限らず一般的に書きなさい。

- 3 (15点) (2.1.1) 式と (2.1.3)-(2.1.5) 式で計算される $X(t)$ が不規則な時間変化をすることを数値的に確かめよ。ただし、時刻 t を $t_i (i = 1, \dots, n)$ のように離散化し、(2.1.1) 式を

$$X(t_{i+1}) - X(t_i) = -\gamma X(t_i)\Delta t + W(t_i) \quad (2.1.21)$$

のように差分化しなさい。 $W(t_i)$ は、それぞれの時間で独立なガウス分布 (平均 0、分散 $D\Delta t$) になるように乱数を使って値を決めよ。適当な初期条件 $X(t_1)$ を与えて、実際に計算機で計算して、横軸 t 、縦軸 $X(t)$ のグラフを書け。 γ や D も適当に与えて良い。ただし、 γ の大きさを変え、グラフの形がどう変わるか調べよ。

- 4 (20点) レーザーにトラップされた1次元のコロイド粒子の運動が

$$m\ddot{X}(t) = -\lambda\dot{X}(t) - kX(t) + R(t) \quad (2.1.22)$$

で表されているとする。ただし、 $X(t)$ はコロイドの位置を、 m は質量を表す。 $R(t)$ はランダム力で、(2.1.3)、(2.1.4)、(2.1.5) 式を満たす。 $t = 0$ で、 $\dot{X}(0) = 0$ 、 $X(0) = x_0$ が分かっている場合に、平均 $\langle \dot{X}(t) \rangle$ と分散 $\langle \{\dot{X}(t)\}^2 \rangle - \langle \dot{X}(t) \rangle^2$ を求めなさい。

- 5 (10点) $R(t) \propto \delta(t - t_0)$ という性質から、 $R(t)$ は一般に $R(t) = \sum_i d_i \delta(t - t_i)$ と書くことが出来る。この場合、 $R(t)$ が確率変数という事は、 $\{d_1, d_2, \dots\}$ と $\{t_1, t_2, \dots\}$ が確率変数となることと等価になっている。 $\{d_1, d_2, \dots\}$ と $\{t_1, t_2, \dots\}$ に対してどのような確率分布 $\rho(d_1, d_2, \dots, t_1, t_2, \dots)$ を考えれば、(2.1.3) 式と (2.1.4) 式を満たすか考えなさい。

*¹ これは、2003年度の受講生永末勇治さんの指摘です。

2.2 フォッカー・プランク (FP) 方程式 (10月14日)

目標 FP 方程式の導出における仮定を理解し、ランジュバン方程式から FP 方程式を自分でつくれるようにする。具体的には以下のことを分かる。

- 分布関数 $P(x, t)$ は時刻 t に不規則な変数 X が $x \sim x + dx$ にある確率と関係し、FP 方程式は、その時間変化を表す。
- $X(t)$ がランジュバン方程式を満たす時、任意関数 $f(X(t))$ を t でテーラー展開すると、 Δt のオーダーまでに $f(X(t))$ の $X(t)$ に関する 2 階微分が含まれる。
- FP 方程式は下の 4 つの仮定を満たした時、ランジュバン方程式から導ける。
- ランジュバン方程式が与えられた時の FP 方程式の形。

- 目次 (1) 分布関数と FP 方程式
 (2) $X(t)$ を含む関数の時間微分
 (3) ランジュバン方程式から FP 方程式の導出
 (4) 具体例
 (5) まとめ

- 仮定 1 $\langle R(t) \rangle = 0, \langle R(t)R(t') \rangle = D\delta(t - t')$
 2 $X(t)$ と $R(t')$ が $t < t'$ で統計的に独立。
 3 $R(t)$ がガウス過程。
 4 考えている領域は無限で、 $P(x, t)$ を分布関数とすると、 $x \rightarrow \pm\infty$ で、

$$P(x, t) \rightarrow 0, \quad \frac{\partial P(x, t)}{\partial x} \rightarrow 0 \quad (2.2.1)$$

結論 非線形ランジュバン方程式

$$\dot{X}(t) = F(X(t)) + R(t) \quad (2.2.2)$$

と FP 方程式

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = \left\{ -\frac{\partial}{\partial x} F(x) + \frac{\partial^2}{\partial x^2} \frac{D}{2} \right\} P(x, t) \quad (2.2.3)$$

は、等価。

例題 (2-2 が終わった段階で解ける様になる問題。宿題ではない。) ブラウン運動で、微粒子の速度分布の時間変化を表す式をたてなさい。

参考文献: 宗像豊哲著「物理統計学」朝倉書店 P89-98

(1) 分布関数と FP 方程式

例えばブラウン運動を考える時、微粒子の位置を $X = X(t)$ とすると、 $X(0)$ が同じであっても、 $X(t)$ は分布する。1 回目の測定で、ある位置にあっても、2 回目、3 回目の測定では微粒子は全然別の場所に行く可能性がある。

一般に、不規則に変化する変数 X に対して、分布関数 $P(x, t)$ が定義出来る。

分布関数 $P(x, t)$:
時刻 t に X が $x \sim x + dx$ にある確率 $= P(x, t)dx$

分布関数は時間変化する。

ブラウン運動の場合、 $t = 0$ で微粒子に位置がはっきり決まっていれば、分布はない。しかし、時間が経てば、分布ができ、時間とともに分布は広がっていく。これを $P(x, t)$ で考えると、 $t = 0$ では $P(x, t)$ は幅の無いデルタ関数だが、時間が経つと幅が出来て、時間とともに幅が広がっていく。

この $P(x, t)$ の時間変化は FP 方程式によって表せる。

平均

任意関数 $f(X)$ の平均 $\langle f(X) \rangle$ は、

$$\langle f(X) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} f(x)P(x, t)dx \quad (2.2.4)$$

(2) $X(t)$ を含む関数の時間微分

時間微分を考える前に準備として、非線形ランジュバン方程式 $\dot{X}(t) = F(X(t)) + R(t)$ ((2.2.2) 式) を t から $t + \Delta t$ 間で積分する (差分化)。

$$\int_t^{t+\Delta t} \dot{X}(t')dt' = \int_t^{t+\Delta t} F(X(t'))dt' + \int_t^{t+\Delta t} R(t')dt' \quad (2.2.5)$$

左辺は、

$$\int_t^{t+\Delta t} \dot{X}(t')dt' = X(t + \Delta t) - X(t) \quad (2.2.6)$$

右辺第 1 項は、 Δt が充分小さいと仮定すれば、

$$\int_t^{t+\Delta t} F(X(t'))dt' \approx F(X(t))\Delta t \quad (2.2.7)$$

と近似できる。第2項は、 $R(t)$ がデルタ関数に比例するので、(2.2.7) 式のように近似できない。

$\Delta X(t) \equiv X(t + \Delta t) - X(t)$ および、

$$\Delta W \equiv \int_t^{t+\Delta t} R(t_1) dt_1 \quad (2.2.8)$$

とすると、結局、(2.2.5) 式は

$$\Delta X(t) = F(X(t))\Delta t + \Delta W \quad (2.2.9)$$

と書くことが出来る。

ΔW については、仮定1 から

$$\langle \Delta W \rangle = 0 \quad (2.2.10)$$

$$\boxed{\langle \Delta W^2 \rangle = D\Delta t} \quad (2.2.11)$$

(2.2.11) 式は、次のように示せる。

$$\langle \Delta W^2 \rangle = \left\langle \int_t^{t+\Delta t} R(t_1) dt_1 \int_t^{t+\Delta t} R(t_2) dt_2 \right\rangle \quad (2.2.12)$$

$$= \int_t^{t+\Delta t} \int_t^{t+\Delta t} \langle R(t_1)R(t_2) \rangle dt_1 dt_2 \quad (2.2.13)$$

仮定1 の $\langle R(t)R(t') \rangle = D\delta(t - t')$ から

$$= \int_t^{t+\Delta t} \int_t^{t+\Delta t} D\delta(t_1 - t_2) dt_1 dt_2 \quad (2.2.14)$$

$$= \int_t^{t+\Delta t} D dt_2 = D\Delta t \quad (2.2.15)$$

いよいよ本題として、 $f(x)$ を任意関数にして、 $f(X(t + \Delta t))$ をテーラー展開する。まず、 $X(t)$ が t についてなめらかな時、(ランジュバン方程式にしたがわない) 時を考える。

$$f(X(t + \Delta t)) = f(X(t)) + \frac{df}{dX} \Delta t + \frac{1}{2} \frac{d^2 f}{dX^2} \Delta t^2 + \dots \quad (2.2.16)$$

合成関数の微分法から

$$= f(X(t)) + \frac{df}{dX} \frac{dX}{dt} \Delta t + \Delta t \text{ の 2 次以上} \quad (2.2.17)$$

つまり、 Δt のオーダーでは $f(X)$ の 1 階微分しか含まれない。特に、2 階微分はない。

次に $X(t)$ がランジュバン方程式にしたがう場合を考える。 $\Delta X(t)$ について展開すると、

$$f(X(t+\Delta t)) = f(X(t)) + \left. \frac{df}{dX} \right|_{X=X(t)} \Delta X(t) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2 f}{dX^2} \right|_{X=X(t)} \Delta X(t)^2 + \dots \quad (2.2.18)$$

(2.2.9) 式を代入すると、

$$\begin{aligned} f(X(t+\Delta t)) &= f(X(t)) + \left. \frac{df}{dX} \right|_{X=X(t)} \{F(X(t))\Delta t + \Delta W\} \\ &\quad + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2 f}{dX^2} \right|_{X=X(t)} \{F(X(t))\Delta t + \Delta W\}^2 + \Delta X \text{ の 3 次以上の項} \end{aligned} \quad (2.2.19)$$

両辺の平均を考える。

$$\begin{aligned} \langle f(X(t+\Delta t)) \rangle &= \langle f(X(t)) \rangle + \left\langle \left. \frac{df}{dX} \right|_{X=X(t)} \{F(X(t))\Delta t + \Delta W\} \right\rangle \\ &\quad + \frac{1}{2} \left\langle \left. \frac{d^2 f}{dX^2} \right|_{X=X(t)} \{F(X(t))\Delta t + \Delta W\}^2 \right\rangle + \langle \Delta X \text{ の 3 次以上の項} \rangle \end{aligned} \quad (2.2.20)$$

Δt のオーダーでも (2.2.20) 式の右辺に $d^2 f/dx^2$ が残ることを示す。

怪しいのは、右辺 3 項目から出る ΔW^2 の項、つまり

$$\left\langle \frac{1}{2} \left. \frac{d^2 f}{dX^2} \right|_{X=X(t)} \Delta W^2 \right\rangle \quad (2.2.21)$$

$\Delta W \equiv \int_t^{t+\Delta t} R(t_1) dt_1$ だから、 ΔW の中にある $R(t_1)$ の時間は、 $t_1 \geq t$ となる。その時、仮定2 が使えて*2、

$$\left\langle \frac{1}{2} \left. \frac{d^2 f}{dX^2} \right|_{X=X(t)} \Delta W^2 \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} \left. \frac{d^2 f}{dX^2} \right|_{X=X(t)} \right\rangle \langle \Delta W^2 \rangle \quad (2.2.22)$$

(2.2.11) 式から

$$= \left\langle \frac{1}{2} \left. \frac{d^2 f}{dX^2} \right|_{X=X(t)} \right\rangle D\Delta t \quad (2.2.23)$$

*2 $t_1 = t$ が問題になるが、「被積分関数が発散しない 1 点を積分範囲から除いても、積分の値は変わらない」という積分の性質を使えば、(2.2.22) 式が成り立つのがわかる。

これは、 Δt のオーダーになっている。

ここまでの、仮定1 と 2 を使った。特に仮定1 が重要。

(3) ランジュバン方程式から FP 方程式の導出

導出の流れ

- ① $\langle f(X) \rangle$ を t でテーラー展開 \rightarrow 平均値 $\langle f(X) \rangle$ の時間変化を表す方程式
- ② 平均値の方程式 \rightarrow FP 方程式

① 平均値の方程式

(2.2.20) の他の項を計算する。

まず、右辺の 2 項目は、

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{df}{dX} \Big|_{X=X(t)} \{F(X(t))\Delta t + \Delta W\} \right\rangle \\ = \left\langle \frac{df}{dX} \Big|_{X=X(t)} F(X(t))\Delta t \right\rangle + \left\langle \frac{df}{dX} \Big|_{X=X(t)} \Delta W \right\rangle \end{aligned} \quad (2.2.24)$$

(2.2.24) 式の右辺 2 項目は、(2.2.22) 式と同様に仮定2 から、

$$\left\langle \frac{df}{dX} \Big|_{X=X(t)} \Delta W \right\rangle = \left\langle \frac{df}{dX} \Big|_{X=X(t)} \right\rangle \langle \Delta W \rangle = 0 \quad (2.2.25)$$

ここで、(2.2.10) 式 $\langle \Delta W \rangle = 0$ を使った。したがって、

$$\left\langle \frac{df}{dX} \Big|_{X=X(t)} \{F(X(t))\Delta t + \Delta W\} \right\rangle = \left\langle \frac{df}{dX} \Big|_{X=X(t)} F(X(t))\Delta t \right\rangle \quad (2.2.26)$$

次に (2.2.20) 式の右辺 3 項目は、

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \left\langle \frac{d^2 f}{dX^2} \Big|_{X=X(t)} \{F(X(t))\Delta t + \Delta W\}^2 \right\rangle \\ = \left\langle \frac{1}{2} \frac{d^2 f}{dX^2} \Big|_{X=X(t)} F(X(t))^2 \Delta t^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2} \frac{d^2 f}{dX^2} \Big|_{X=X(t)} 2F(X(t))\Delta t \Delta W \right\rangle \\ + \left\langle \frac{1}{2} \frac{d^2 f}{dX^2} \Big|_{X=X(t)} (\Delta W)^2 \right\rangle \end{aligned} \quad (2.2.27)$$

右辺 2 項目は仮定2 から (2.2.25) 式と同じように 0 になることが分る。また、3 項目に (2.2.23) 式を使えば、結局 (2.2.27) 式は

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \left\langle \frac{d^2 f}{dX^2} \Big|_{X=X(t)} \{F(X(t))\Delta t + \Delta W\}^2 \right\rangle \\ &= \left\langle \frac{1}{2} \frac{d^2 f}{dX^2} \Big|_{X=X(t)} F(X(t))^2 \Delta t^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2} \frac{d^2 f}{dX^2} \Big|_{X=X(t)} \right\rangle D\Delta t \quad (2.2.28) \end{aligned}$$

(2.2.20) 式に (2.2.26) 式と (2.2.28) 式を代入

$$\begin{aligned} & \langle f(X(t + \Delta t)) \rangle \\ &= \langle f(X(t)) \rangle + \left\langle \frac{df}{dX} \Big|_{X=X(t)} F(X(t))\Delta t \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2} \frac{d^2 f}{dX^2} \Big|_{X=X(t)} F(X(t))^2 \Delta t^2 \right\rangle \\ & \quad + \left\langle \frac{1}{2} \frac{d^2 f}{dX^2} \Big|_{X=X(t)} \right\rangle D\Delta t + \langle \Delta X \text{ の 3 次以上の項} \rangle \quad (2.2.29) \end{aligned}$$

ここで、仮定 3 を使う。\$R(t)\$ がガウス過程というのは、ここでは \$\Delta W\$ がガウス分布をしているのと等価になっている。このことを使うと、

$$\langle \Delta X \text{ の 3 次以上の項} \rangle \propto \Delta t^2 \text{以上} \quad (2.2.30)$$

を示すことが出来る (宿題 9 参照)。したがって、

$$\frac{d}{dt} \langle f(X(t)) \rangle \equiv \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\langle f(X(t + \Delta t)) \rangle - \langle f(X(t)) \rangle}{\Delta t} \quad (2.2.31)$$

$$= \left\langle \frac{df}{dX} F(X(t)) \right\rangle + \frac{D}{2} \left\langle \frac{d^2 f}{dX^2} \right\rangle \quad (2.2.32)$$

\$f = f(X)\$ の微分は、微分した後に \$X = X(t)\$ を代入する。(2.2.32) 式は、任意関数 \$f(X)\$ の平均値の方程式を表している。

② FP 方程式

平均値は、分布関数を使い、

$$\langle f(X(t)) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) P(x, t) dx \quad (2.2.33)$$

と表せる。したがって、

$$\frac{d}{dt} \langle f(X(t)) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \frac{\partial P(x, t)}{\partial t} dx \quad (2.2.34)$$

また、(2.2.32) 式の右辺も分布関数で表せて、1 項目は、

$$\left\langle \frac{df}{dX} F(X(t)) \right\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{df}{dx} F(x) P(x, t) dx \quad (2.2.35)$$

部分積分すると、

$$\left\langle \frac{df}{dX} F(X(t)) \right\rangle = [f(x) F(x) P(x, t)]_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \frac{\partial}{\partial x} \{F(x) P(x, t)\} dx \quad (2.2.36)$$

仮定 4 から、

$$\left\langle \frac{df}{dX} F(X(t)) \right\rangle = - \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \frac{\partial}{\partial x} \{F(x) P(x, t)\} dx \quad (2.2.37)$$

平均値の方程式の 2 項目は、

$$\frac{D}{2} \left\langle \frac{d^2 f}{dX^2} \right\rangle = \frac{D}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d^2 f}{dx^2} P(x, t) dx \quad (2.2.38)$$

これも部分積分すると、

$$= \frac{D}{2} \left[\frac{df}{dx} P(x, t) \right]_{-\infty}^{\infty} - \frac{D}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{df}{dx} \frac{\partial}{\partial x} P(x, t) dx \quad (2.2.39)$$

仮定 4 から、

$$= - \frac{D}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{df}{dx} \frac{\partial}{\partial x} P(x, t) dx \quad (2.2.40)$$

もう 1 度部分積分

$$= - \frac{D}{2} \left[f(x) \frac{\partial P(x, t)}{\partial x} \right]_{-\infty}^{\infty} + \frac{D}{2} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial x^2} dx \quad (2.2.41)$$

仮定 4

$$= \frac{D}{2} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial x^2} dx \quad (2.2.42)$$

結局

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \frac{\partial P(x, t)}{\partial t} dx = - \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \frac{\partial}{\partial x} \{F(x) P(x, t)\} dx + \frac{D}{2} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial x^2} dx \quad (2.2.43)$$

これが、任意の $f(x)$ で成り立つためには、

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \{F(x)P(x, t)\} + \frac{D}{2} \frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial x^2} \quad (2.2.44)$$

つまり、FP 方程式が導けた。

(4) 具体例

① ブラウン粒子 (例題)

ランジュバン方程式は、線形で $m\dot{V}(t) = -\lambda V(t) + R(t)$ だから、 $X = V$ で、 $\gamma = \lambda/m$ とすると、 $F(V) = -\gamma V$ となる。 $\langle R(t)R(t') \rangle = D\delta(t-t')$ の時、仮定がすべて満たされているとすると、FP 方程式は、

$$\frac{\partial P(v, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial v} \{\gamma v P(v, t)\} + \frac{D'}{2} \frac{\partial^2 P(v, t)}{\partial v^2} \quad (2.2.45)$$

ここで、 $D' = D/m^2$ とした。

② 熱雑音の回路

この場合もランジュバン方程式は、線形で $R\dot{Q}(t) = -Q(t)/C + V(t)$ だから、 $X = Q$ で、 $F(Q) = -Q/CR$ となる。 $\langle V(t)V(t') \rangle = D_V\delta(t-t')$ の時、仮定がすべて満たされているとすると、FP 方程式は、

$$\frac{\partial P(q, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial q} \left\{ \frac{q}{CR} P(q, t) \right\} + \frac{D}{2} \frac{\partial^2 P(q, t)}{\partial q^2} \quad (2.2.46)$$

ここで、 $D = D_V/R^2$ とした。

③ レーザーにトラップされたコロイド粒子 (1次元)

簡単のため1次元を考える。 $X(t)$ をコロイド粒子の1次元の位置とすると、以前と同じように考えて、非線形ランジュバン方程式

$$\dot{X}(t) = -\frac{u'(X(t))}{\lambda} + R(t) \quad (2.2.47)$$

を考えることが出来る。 $u'(X)$ は、レーザーがつくるポテンシャル $u(X)$ を X で微分したものの、 $R(t)$ は1次元のランダム力を λ で割ったものを表す。 $\langle R(t)R(t') \rangle = D\delta(t-t')$ の時、仮定がすべて満たされているとすると、

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \frac{u(x)}{\lambda} P(x, t) \right\} + \frac{D}{2} \frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial x^2} \quad (2.2.48)$$

④ 高分子

簡単のため 1 次元を考える。\$X_i\$ を端から \$i\$ 番目の原子の 1 次元の位置として、\$\Delta W\$ をボンド長とすると、

$$X_{i+1} - X_i = \Delta W \quad (2.2.49)$$

\$t = i\Delta t\$、\$X(t) = X_i\$ とすると、\$X(t + \Delta t) = X_{i+1}\$ だから、\$X(t + \Delta t) - X(t) = \Delta W\$ と書ける。この式は、\$\Delta W\$ の分布が \$i\$ によらず独立とすれば、(2.2.9) 式で \$F(X) = 0\$ としたもの一致する。したがって、\$\Delta t \to 0\$ の極限で、分布関数 \$P(x, t)\$ は、

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = \frac{D}{2} \frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial x^2} \quad (2.2.50)$$

にしたがう。ここで、\$D\$ は \$\langle \Delta W^2 \rangle = D\Delta t\$ で定義し、仮定はいつものようにすべて満たされているとする。また、\$t\$ は時刻ではなく、高分子の端からの長さを表す。(2.2.50) 式を \$t = 0\$ で \$P(x, 0) = \delta(x)\$ の初期条件で解けば、\$P(x, t)\$ を求める事ができる (宿題 13 参照)。さらに、高分子の全長を \$T\$ とすれば、\$P(x, T)\$ が求める分布関数となる。

⑤ スチルベンの異性化反応

クラマースは 1940 年に化学反応をランジュバン方程式で考えた。ここでは、スチルベンの異性化反応を例に説明する。スチルベンは \$C_6H_5CH=CHC_6H_5\$ で表される炭化水素の 1 種で、クラマースの理論を実験的に検証するためにその異性化反応が多く研究された。炭素の 2 重結合は 1 重結合に比べ回転しにくい、安定な位置が 2 つあることが知られている。溶液中では、液体分子がぶつかってエネルギーを得ることができるので、片方の安定な所からもう片方の安定な所に回転する。これが異性化反応と考えられる。クラマースの理論にしたがえば、2 重結合のまわりの回転角を時刻 \$t\$ の関数として \$\Theta = \Theta(t)\$ と書くと、

$$\dot{\Theta}(t) = -\gamma \frac{du(\Theta(t))}{d\Theta(t)} + R(t) \quad (2.2.51)$$

のような非線形ランジュバン方程式が書ける。ここで、\$u(\Theta)\$ は \$\Theta = 0^\circ\$ と \$180^\circ\$ に極小が、その間に極大があるような関数で、\$R(t)\$ は液体分子から受けるランダム力を表す。

\$R(t)\$ が仮定 1、2、3 を全て満たし、分布関数 \$P(\theta, t)\$ が周期的な境界条件 \$P(\theta + 2\pi, t) = P(\theta, t)\$ を満たすと、FP 方程式

$$\frac{\partial P(\theta, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \theta} \left\{ \gamma \frac{u(\theta)}{d\theta} P(\theta, t) \right\} + \frac{D}{2} \frac{\partial^2 P(\theta, t)}{\partial \theta^2} \quad (2.2.52)$$

が成り立つ (宿題 12)。

(5) まとめ

導出の流れ (どこで仮定を使ったかに注意)

ランジュバン方程式の書き換え $\Delta X(t) = F(X(t))\Delta t + \Delta W$

↓

任意関数 $f = f(X(t))$ を Δt でテーラー展開 + 平均

↓

ΔW と $X(t)$ の平均を独立に取る ← 仮定 2

$\langle (\Delta W)^2 \rangle = D\Delta t$ ← 仮定 1

↓

$\left\langle \frac{d^2 f}{dt^2} \right\rangle$ が Δt のオーダーで残る

↓

Δt で割って $\Delta t \rightarrow 0$

f の 3 階微分以上の項は残らない ← 仮定 3 (仮定 1)

↓

平均値の方程式

↓

部分積分 ← 仮定 4

↓

FP 方程式

ランジュバン方程式と FP 方程式の対応

$$\dot{X}(t) = \boxed{F(X(t))} + R(t), \quad \langle R(t)R(t') \rangle = \boxed{D}\delta(t-t') \quad (2.2.53)$$

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = \left\{ -\frac{\partial}{\partial x} \boxed{F(x)} + \frac{\partial^2}{\partial x^2} \frac{\boxed{D}}{2} \right\} P(x,t) \quad (2.2.54)$$

宿題:

- 6 (30 点) 授業で扱った例以外に、ランジュバン方程式で記述できる現象を 2 つ以上探し、ランジュバン方程式を書いて説明しなさい。どの式がランジュバン方程式かがはっきり分かるようにすること。ランジュバン方程式の各項を説明し、特にそれぞれの場合にランダム力に相当するのが何か、その実体を詳しく説明しなさい。さら

に、P7の仮定(2.1.3)、(2.1.4)式をなぜ満たしていると考えられるか述べなさい。ただし、ここで言うランジュバン方程式は、P7の仮定に書いてある式を指す。

- 7 (10点) 自分で適当にランジュバン方程式をつくり、それに対応したFP方程式を2つ以上書き下せ。ランジュバン方程式は宿題6で挙げたものでも、それ以外でも良いが、授業で扱ったものと、このノートに載せてあるものは除く。FP方程式1つにつき5点とする。3つ以上答えても良い。3つ答えれば15点になる。
- 8 (15点) 伊藤積分について調べてレポートにきなさい。定義を説明し、普通の積分との違いを答えなさい。
- 9 (10点) ガウス過程について調べ、レポートきなさい。定義は何か。また、(2.2.30)式を ΔW の確率 $P(\Delta W)$ が次のガウス分布

$$P(\Delta W) \propto \exp\left[-\frac{\Delta W^2}{2D\Delta t}\right] \quad (2.2.55)$$

と従うとして導きなさい。ただし、(2.2.55)式は(2.2.11)式を使っていることに注意すること。つまり、ここでも仮定1を使っている。

- 10 (10点) P14のFP方程式の導出に必要な仮定4が成り立たない場合を考える。授業では考える範囲を $-\infty$ から ∞ としたが、ここでは0から L までにして、壁を考える。簡単のため(2.2.2)式で $F(X) = 0$ として、 $x = 0, L$ で、 $\partial P(x, t)/\partial x = 0$ を仮定する。これは壁の外から粒子が入ってこないことを意味する。また、 $x = 0, L$ で、 $P(x, t) = 0$ は仮定しない。つまり、壁の際まで粒子は近づける。この仮定のもとで、平均値の方程式からFP方程式(2.2.3)が導けるか答えなさい。もし、導けない時は、その物理的な理由を論じなさい。つまり理由として、平均値の方程式とFP方程式のこの場合に生じる違いは何かを述べなさい。
- 11 (10点) 仮定4について、今度は周期境界条件 $P(x, t) = P(x + L, t)$ を考える。 $f(x) = x$ とした時、平均値の方程式からFP方程式(2.2.3)が導けるか答えなさい。もし、導けない時は、その物理的な理由として、平均値の方程式とFP方程式のこの場合に生じる違いを論じなさい。ただし、 $F(x)$ は周期境界条件 $F(x) = F(x + L)$ を満し、平均は、

$$\langle f(X) \rangle = \int_0^L f(x)P(x, t)dx \quad (2.2.56)$$

で定義する。

- 12 (10点) (2.2.52)式を示きなさい。ただし、 $u(\theta + 2\pi) = u(\theta)$ とし、任意関数 $f(\theta)$ を周期関数 $f(\theta + 2\pi) = f(\theta)$ に限定する。問題11との違いは何か。

13 (15点) $\gamma = \lambda/m$ が十分に大きい3次元のブラウン運動は、

$$\dot{\mathbf{X}}(t) = \mathbf{R}(t) \quad (2.2.57)$$

のように書ける。ここで、 $\mathbf{X}(t)$ は、ブラウン粒子の位置ベクトルを表す。今、どのような仮定をすれば、FP 方程式を導いたのと同じように拡散方程式

$$\frac{\partial P(\mathbf{X}, t)}{\partial t} = \frac{D}{2} \nabla^2 P(\mathbf{X}, t) \quad (2.2.58)$$

が導けるか、その仮定を答えなさい。また、実際にその仮定を使って (2.2.58) 式を導きなさい。さらに、この拡散方程式の解を、 $t = 0$ で $P(\mathbf{X}, 0) \propto \exp[-\alpha|\mathbf{X}|^2]$ の初期条件で求めなさい。それを使って、時刻 t に微粒子が $r \sim r + \Delta r$ にある確率を求めなさい。ただし、 $r = |\mathbf{X}|$ で、 Δr は充分小さいとする。

2.3 第2種揺動散逸定理 (10月21日)

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) の研究の特徴
- 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 をブラウン運動に適用するとアインシュタインの関係式が、熱雑音の回路に適用するとナイキストの定理が得られる。

- 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) まとめと補足

仮定 X を不規則に変化する変数として、 $X = X(t)$ がランジュバン方程式

$$\dot{X}(t) = F(X(t)) + R(t) \quad (2.3.1)$$

$$\langle R(t) \rangle = 0 \quad (2.3.2)$$

$$\langle R(t)R(t') \rangle = D\delta(t-t') \quad (2.3.3)$$

にしたがっている。さらに、FP 方程式と等価である条件を満たして、かつ、FP 方程式の平衡解 $P_{\text{eq}}(x)$ が存在する。ここで、 $P_{\text{eq}}(x)$ は、

$$\left\{ -\frac{\partial}{\partial x} F(x) + \frac{\partial^2}{\partial x^2} \frac{D}{2} \right\} P_{\text{eq}}(x) = 0 \quad (2.3.4)$$

を満たすだけでなく、

$$J_{\text{eq}}(x) = - \left\{ -F(x) + \frac{D}{2} \frac{\partial}{\partial x} \right\} P_{\text{eq}}(x) \quad (2.3.5)$$

とすると、系が閉じているという条件

$$x \rightarrow \pm\infty \quad J_{\text{eq}}(x) = 0 \quad (2.3.6)$$

も成り立つ。

結論

$$P_{\text{eq}}(x) = e^{S(x)} \quad (2.3.7)$$

とすると、

$$F(x) = \frac{D}{2} \frac{dS(x)}{dx} \quad (2.3.8)$$

特に $F(x) = LdS(x)/dx$ と書ける時、

$$L = \frac{D}{2} \quad (2.3.9)$$

例題 (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 N_A を求める方法を考えなさい。気体状数 R と温度 T を使っても良い。

(1) はじめに

緩和過程を表す式をつくりたい。ここで緩和過程とは、

$$\text{非平衡状態} \xrightarrow[\text{緩和}]{t \rightarrow \infty} \text{非平衡状態} \quad (2.3.10)$$

これまで、説明したランジュバン方程式や FP 方程式は使えそう。しかし、 $F(x)$ や D はどうしたら良いのだろうか。

物理系の研究の特徴

物理 (化学) 系: ブラウン運動、熱雑音、レーザートラップのコロイド粒子、スチルベン



それ以外: 株価の変更、生物集団の数

物理 (化学) 系の研究とそれ以外の研究で大きく違う特徴は何か?

ヒント: ブラウン運動

m を微粒子の質量、 T を温度、 k_B ボルツマン定数、とすると、 $t \rightarrow \infty$ の微粒子の速度 v の分布関数はマクスウェル分布になる。

$$P_{\text{eq}}(v) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left[-\frac{m}{2k_B T} v^2\right] \quad (2.3.11)$$

 $F(x)$ や D を決めるのに平衡状態の情報を使う。2nd FDT: $F(x)$ 、 D 、 $P_{\text{eq}}(x)$ の関係を与える

2nd Fluctuation Dissipation Theorem (第2種揺動散逸定理)

どれか2つ分っていれば、残りが分る。

例 $F(x)$ 、 $P_{\text{eq}}(x)$ が分っている。— D がわかる。

D 、 $P_{\text{eq}}(x)$ が分っている。— $F(x)$ がわかる。

(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

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial J(x, t)}{\partial x} \quad (2.3.12)$$

を満たす。ここで流れ $J(x, t)$ は単位時間あたりに x を横切る量で、(2.3.12) 式は、 x から $x + dx$ の中の増減が流れ $J(x, t)$ と $J(x + dx, t)$ で決まることから導ける。 $J(x)$ はFP方程式

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = \left\{ -\frac{\partial}{\partial x} F(x) + \frac{\partial^2}{\partial x^2} \frac{D}{2} \right\} P(x, t) \quad (2.3.13)$$

から

$$J(x, t) = - \left\{ -F(x) + \frac{D}{2} \frac{\partial}{\partial x} \right\} P(x, t) \quad (2.3.14)$$

で与えられる。また、この流れという考えで、「系が閉じているという条件」(2.3.6) 式を説明すると、両端に流れが無いということになる。

今、仮定から平衡解 $P_{\text{eq}}(x)$ が存在して、(2.3.4) 式を (2.3.5) 式で与えられる $J_{\text{eq}}(x)$ で書き換えると、

$$-\frac{\partial J_{\text{eq}}(x)}{\partial x} = 0 \quad (2.3.15)$$

(2.3.15) 式を積分すると、

$$J_{\text{eq}}(x) = C \quad : x \text{ によらない定数} \quad (2.3.16)$$

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

$$J_{\text{eq}}(x) = 0 \quad (2.3.17)$$

(2.3.14) 式から

$$J_{\text{eq}}(x) = - \left\{ -F(x) + \frac{D}{2} \frac{\partial}{\partial x} \right\} P_{\text{eq}}(x) = F(x)P_{\text{eq}}(x) - \frac{D}{2} \frac{\partial P_{\text{eq}}(x)}{\partial x} \quad (2.3.18)$$

ここで、 $P_{\text{eq}}(x) = e^{S(x)}$ とする。 $S(x) \equiv \ln P_{\text{eq}}(x)$ だから、これを、(2.3.18) 式に代入する。2項目は、

$$\frac{D}{2} \frac{\partial P_{\text{eq}}(x)}{\partial x} = \frac{D}{2} \frac{d}{dx} e^{S(x)} = \frac{D}{2} \frac{dS(x)}{dx} e^{S(x)} = \frac{D}{2} \frac{dS(x)}{dx} P_{\text{eq}}(x) \quad (2.3.19)$$

だから、

$$J_{\text{eq}}(x) = F(x)P_{\text{eq}}(x) - \frac{D}{2} \frac{dS(x)}{dx} P_{\text{eq}}(x) = \left\{ F(x) - \frac{D}{2} \frac{dS(x)}{dx} \right\} P_{\text{eq}}(x) = 0 \quad (2.3.20)$$

$P_{\text{eq}} > 0$ だから、

$$\boxed{F(x) = \frac{D}{2} \frac{dS(x)}{dx}} \quad (2.3.21)$$

$F(x)$ 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

$$\boxed{L = \frac{D}{2}} \quad (2.3.22)$$

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)

$P_{\text{eq}}(v)$ はマクスウェル分布になるので、

$$S(v) = -\frac{m}{2k_{\text{B}}T} v^2 + \ln \sqrt{\frac{m}{2\pi k_{\text{B}}T}} \quad (2.3.23)$$

と書ける。微分すると、

$$\frac{dS(v)}{dv} = -\frac{m}{k_{\text{B}}T} v \quad (2.3.24)$$

一方、ランジュバン方程式は、

$$\dot{V}(t) = -\gamma V(t) + R'(t) \quad (2.3.25)$$

ここで、

$$\gamma = \frac{\lambda}{m}, \quad R'(t) = \frac{R(t)}{m}, \quad \langle R'(t)R'(t') \rangle = D'\delta(t-t'), \quad D' = \frac{D}{m^2} \quad (2.3.26)$$

第 2 種揺動散逸定理 (2.3.8) 式あるいは (2.3.21) から

$$-\gamma v = \frac{D'}{2} \left(-\frac{m}{k_B T} v \right) \quad (2.3.27)$$

これは、

$$\gamma = \frac{D' m}{2 k_B T} \quad (2.3.28)$$

γ 、 D' に (2.3.26) を代入すると、

$$\frac{\lambda}{m} = \frac{D}{2 m k_B T} \quad (2.3.29)$$

最終的に、

$$\boxed{\lambda k_B T = \frac{D}{2}} \quad (2.3.30)$$

これは、アインシュタインの関係式と呼ばれる。ただし、ここでの D はいわゆる「拡散係数」とは違う事に注意しなさい。多くの文献では λ と $k_B T$ と核酸係数の関係をアインシュタインの関係式という。

ここで、 λ は抵抗、つまり散逸を表し、 $k_B T$ は平衡分布から来ている。さらに、 D はゆらぎの大きさなので、揺動と関係している。したがって、(2.3.30) 式は平衡を保つために、揺動と散逸がつり合っていることを表している。

例題の答え アボガドロ数は $N_A = R/k_B$ から求まるが、 k_B は (2.3.30) 式から $k_B = D/(2\lambda T)$ だから、結局

$$N_A = \frac{2\lambda R T}{D} \quad (2.3.31)$$

②熱雑音の回路

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

$$E(q) = \frac{q^2}{2C} \text{ だから } S(q) = -\frac{\beta q^2}{2C} + \text{定数}, \quad \frac{dS(q)}{dq} = -\frac{\beta}{C} q \quad (2.3.32)$$

一方ランジュバン方程式は、

$$\dot{Q}(t) = -\frac{Q(t)}{CR} + R(t) \quad (2.3.33)$$

だから、 $F(q) = -q/(CR)$ で、第2種揺動散逸定理 (2.3.8) 式にこの式と (2.3.32) 式を代入すると、

$$\frac{-q}{CR} = \frac{D}{2} \left\{ -\frac{\beta}{C} q \right\} \quad (2.3.34)$$

ここで、 $\langle R(t)R(t') \rangle = D\delta(t-t')$ とした。両辺を整理して、

$$\frac{1}{CR} = \frac{D\beta}{2C} \quad \text{または、} \quad \frac{k_B T}{R} = \frac{D}{2} \quad (2.3.35)$$

$R(t) = V(t)/R$ 、 $\langle V(t)V(t') \rangle = D_V\delta(t-t')$ とすると、

$$D = \frac{D_V}{R^2} \quad \text{ゆえに} \quad \frac{k_B T}{R} = \frac{D_V}{2R^2} \quad \boxed{2Rk_B T = D_V} \quad (2.3.36)$$

これは、ナイキストの定理と呼ばれる。

この場合も、 R は電気抵抗なので散逸、 $k_B T$ は平衡分布、 D_V は電圧のゆらぎなので揺動に対応し、(2.3.36) 式は揺動と散逸と平衡分布の関係を表す。

(4) まとめと補足

これまで1変数 X しか扱わなかった。変数が2つ以上ある時 (宿題 13、15、16 参照)、 $\{X_1, X_2, \dots, X_n\} = \{X_\alpha\}$

$$\dot{X}_\alpha(t) = F(\{X_\alpha\}) + R_\alpha(t) \quad (2.3.37)$$

$$\langle R_\alpha(t) \rangle = 0 \quad (2.3.38)$$

$$\langle R_\alpha(t)R_\beta(t') \rangle = D_{\alpha\beta}\delta(t-t') \quad (2.3.39)$$

あるいは、 $P_{\text{eq}}(\{x_\alpha\}) = e^{S(\{x_\alpha\})}$ として、

$$\dot{X}_\alpha(t) = \sum_{\beta=1}^n L_{\alpha\beta} \frac{\partial S(\{X_\alpha\})}{\partial X_\beta} + R_\alpha(t) \quad (2.3.40)$$

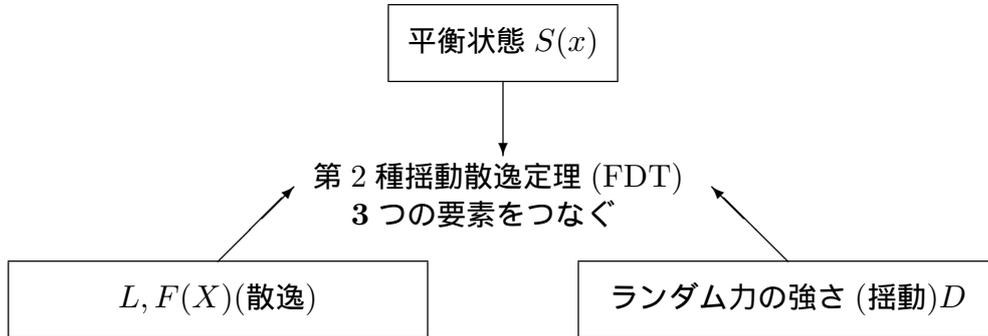
と書ける時、同じように

$$L_{\alpha\beta} = \frac{D_{\alpha\beta}}{2} \quad (2.3.41)$$

が証明できるが、今回仮定した別の仮定が必要 (宿題 17 参照)。

今回、新しい仮定として $P_{\text{eq}}(x)$ の存在を仮定したが、 $P_{\text{eq}}(x)$ が存在しない場合もある (宿題 14 参照)。

まとめ



3つのうち2つが分れば、残りも分る。物理系の場合、平衡状態が分っている事が多い。

宿題:

14 (15 点) FP 方程式

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ -L \frac{dU(x)}{dx} - f + \frac{D}{2} \frac{\partial}{\partial x} \right\} P(x, t) \quad (2.3.42)$$

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、 f は x によらない定数を表す。また、平衡解とは、(2.3.14) 式に $F(x) = LdU(x)/dx + f$ を代入して定義される $J(x)$ が 0 になる分布関数の解のことをいう。さらに、平衡でない定常解 $P_{st}(x)$ はあって、それを

$$\int_0^L P_{st}(x) dx = 1 \quad (2.3.43)$$

という条件で求めなさい。

15 (30 点) 変数が 2 個以上ある線形ランジュバン方程式

$$\dot{X}_\alpha = \sum_{\beta} \gamma_{\alpha\beta} X_\beta + R_\alpha(t) \quad (2.3.44)$$

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。(2.3.44) 式を直交化して、

$$\dot{X}'_\mu = \lambda_\mu X'_\mu + R'_\mu(t) \quad (2.3.45)$$

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、 $t \rightarrow \infty$ で $\langle X'_\mu(t)X'_\nu(t) \rangle = \langle X'_\mu X'_\nu \rangle_{\text{eq}}$ を仮定して、

$$\langle X'_\mu X'_\nu \rangle_{\text{eq}} (\lambda_\mu + \lambda_\nu) = -D'_{\mu\nu} \quad (2.3.46)$$

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、

$$\sum_\gamma \{ \gamma_{\alpha\gamma} \langle X_\gamma X_\beta \rangle_{\text{eq}} + \gamma_{\beta\gamma} \langle X_\gamma X_\alpha \rangle_{\text{eq}} \} = -D_{\alpha\beta} \quad (2.3.47)$$

となる事を示せ。

- 16 (20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

$$\dot{X}(t) = V(t) \quad (2.3.48)$$

$$m\dot{V}(t) = -\lambda V + R(t) \quad (2.3.49)$$

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。2.2のP14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(2.3.48)式と(2.3.49)式から2.2と同じやり方で導きなさい。さらに、導いたFP方程式を使って、 D 、 m 、 λ 、 T の関係式を2.3と同じように導きなさい。ここで、 T は温度を表す。

- 17 (45点)(2.3.37)式から(2.3.39)式で表される多変数のランジュバン方程式で、 $F_\mu(\{x_\mu\}) = \sum_\nu^n L_{\mu\nu} \partial S(\{x_\mu\}) / \partial x_\nu$ の時、次の詳細釣り合いの条件

$$P_{\text{eq}}(\{x_\mu\})T(\{x_\mu\}, \{x'_\mu\}; t) = P_{\text{eq}}(\{x'_\mu\})T(\{x'_\mu\}, \{x_\mu\}; t) \quad (2.3.50)$$

が成り立てば、

$$L_{\mu\nu} = \frac{D_{\mu\nu}}{2} \quad (2.3.51)$$

となることが知られている。ただし、 $T(\{x_\mu\}, \{x'_\mu\}; t)$ は多変数の遷移確率で、初期条件

$$T(\{x_\mu\}, \{x'_\mu\}; 0) = \prod_\mu^n \delta(x_\mu - x'_\mu) \quad (2.3.52)$$

を満たすFP方程式の解になっている。ここでは、

$$S(\{x_\mu\}) = -\sum_\mu^n \frac{k_\mu}{2} x_\mu^2 \quad (2.3.53)$$

で、 $\sum_{\mu'}^n L_{\mu\mu'} k_{\mu'}$ が対角化出来る時に、(2.3.51) 式を証明しなさい。この場合は、

$$T(\{x_\mu\}, \{x'_\mu\}; t) = C(t) \exp\left[-\sum_{\mu\nu}^n \frac{1}{2} \sigma_{\mu\nu}(t) (x_\mu - x_\mu(t))(x_\nu - x_\nu(t))\right] \quad (2.3.54)$$

となることを使っても良い。ここで、 $C(t)$ は

$$\int_{-\infty}^{\infty} \prod_{\mu}^n dx_{\mu} T(\{x_{\mu}\}, \{x'_{\mu}\}; t) = 1 \quad (2.3.55)$$

となる様決められた規格化定数、 $x_{\mu}(t)$ は、 $x_{\mu}(0) = x'_{\mu}$ を満たす平均値、 $\sigma_{\mu\nu}(t)$ は、宿題 15 で計算した $t = 0$ で 0 になる分散と $\sum_{\mu'}^n \langle X_{\mu}(t) X_{\mu'}(t) \rangle \sigma_{\mu'\nu}(t) = \delta_{\mu\nu}$ の関係にある。

2.4 遷移確率とブラウン運動の例 (2. のまとめ)(10月28日)

目標 遷移確率について定義、求め方、公式を理解する。2で説明した知識を実際に応用できるようになる。具体的には以下のことを分かる。

- 遷移確率は、時刻 t' に $X = x'$ という条件のもとで、時刻 t に X が $x \sim x + dx$ にある確率と関係している。ただし、 $X = X(t)$ は不規則に時間変化する変数とする。
- 分布関数が FP 方程式にしたがえば、遷移確率も FP 方程式にしたがう。
- 分布関数は、ランダム力による分布と初期値の分布の2つの分布の要因があり、遷移確率は、ランダム力の分布のみを表す。
- 第2種揺動散逸定理で FP 方程式は少し簡単になる。
- 種々の遷移確率の具体的な表式。

- 目次 (1) 遷移確率の定義と数学的な性質
(2) 2種類の分布
(3) §2 全体の具体例への応用
(4) まとめ

仮定 $X = X(t)$ は、ランジュバン方程式にしたがい、2.2の仮定をすべて満たしている。

結論 1 遷移確率 $T(x, x', t, t')$ は、FP 方程式を満たす。

$$\frac{\partial T(x, x', t, t')}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \{F(x)T(x, x', t, t')\} + \frac{D}{2} \frac{\partial^2 T(x, x', t, t')}{\partial x^2} \quad (2.4.1)$$

ただし、 $t = t'$ で $T(x, x', t, t) = \delta(x - x')$ をみたす。

- 2 $T(x, x', t, t') = T(x, x', t - t')$: 時間の差だけによる。(証明は後述)
3 任意の初期条件の分布関数 $P(x, t)$ は、 $T(x, x', t)$ で表せる。 $t = 0$ の分布を $P_0(x)$ とすると、

$$P(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} T(x, x', t) P_0(x') dx' \quad (2.4.2)$$

は、FP 方程式も初期条件も満たす。

例題 ブラウン運動で、 $t = 0$ の速度が0だとわかっていなくて、分布が与えられたとき、 $t > 0$ の速度の分布関数を求めなさい。

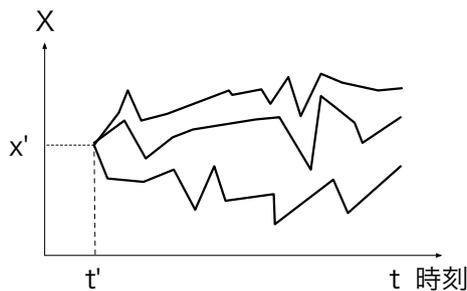
(1) 遷移確率の定義と数学的な性質

遷移確率の定義: $X = X(t)$ が、不規則に時間変化する変数の時、

遷移確率 $T(x, x', t, t')$: 時刻 t' に $X = x'$ という条件のもとで、
 時刻 t に X が $x \sim x + dx$ にある確率
 $= T(x, x', t, t')dx$
 ただし、 $t' \leq t$

つまり、 x' から x に遷移する確率を表す。

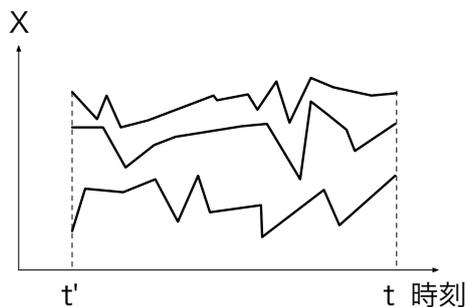
これを図で表すと、時刻 t' では $X = X(t)$ は確定しているから、



時刻 t では分布する。

結論 1 について

時刻 t' で分布を $P_0(x)$ として、



時刻 t での分布 $P(x, t)$ は $P_0(x)$ と必ずしも等しくない。つまり時間変化する。この時間変化は、仮定から FP 方程式にしたがう。遷移確率 $T(x, x', t, t')$ は $P_0(x) = \delta(x - x')$ の特別な場合と考えられるので、やはり FP 方程式にしたがう。

(2) 2 種類の分布

(2.4.2) 式は、 $P(x, t)$ が 2 つの分布の要因があることを示している。

1 $t = 0$ で $X(0) = x'$ と確定しても、時刻 t では分布する: $T(x, x', t)$ (ランダム力による分布)

2 $t = 0$ ですすでに分布: $P_0(x')$ (初期値による分布)

特に平衡分布 P_{eq} は時間変化しないから、

$$P_{\text{eq}}(x) = \int_{-\infty}^{\infty} T(x, x', t) P_{\text{eq}}(x') dx' \quad (2.4.3)$$

結論 3 の定性的な証明 (きちんとした証明は各自試みよ宿題 20 参照)

仮に $t = 0$ で x_1 に確定しているとする。その時は $P(x, 0) = \delta(x - x')$ と表せる。その場合であっても時刻 t では分布が生じる。その分布は $T(x, x', t)$ で与えられる。これは、
①ランダム力による分布を表す。

一般には、 $t = 0$ ですすでに分布している (②初期値による分布)。その分布を $P_0(x)$ とすると、時刻 t での分布は $T(x, x', t)$ の足し合わせと考えられる。 $P_0(x)$ は初期値 x' の重みと考えられるので、 $T(x, x', t)$ を $P_0(x')$ の重みで足し上げると、 $P(x, t)$ になる。

(3) §2 全体の具体例への応用

① ブラウン運動

ランジュバン方程式は、(2.1.7) 式、あるいは両辺を m で割って (2.1.13) 式で与えられる。FP 方程式は、(2.2.45) 式で与えられるが、第 2 種揺動散逸定理 (2.3.28) 式を代入すると、

$$\frac{\partial P(v, t)}{\partial t} = \frac{D'}{2} \frac{\partial}{\partial v} \left\{ \beta m v + \frac{\partial}{\partial v} \right\} P(v, t) \quad (2.4.4)$$

のようにまとめられる。ここで、 $D' = D/m^2$ 、 $\beta = 1/(k_B T)$ で、 T を温度、 k_B ボルツマン定数を表す。

遷移確率は、(2.4.4) 式から

$$T(v, v', t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma(t)}} \exp\left[-\frac{(v - v_0(t))^2}{2\sigma(t)}\right] \quad (2.4.5)$$

ここで、

$$v_0(t) = v' e^{-\gamma t} \quad (2.4.6)$$

$$\sigma(t) = \frac{k_B T}{m} (1 - e^{-2\gamma t}) \quad (2.4.7)$$

ただし、 $\gamma = \lambda/m$ とする (宿題 22 参照)。

② 熱雑音の回路

ランジュバン方程式は、(2.1.16) 式で与えられる。FP 方程式は、(2.2.46) 式で与えられるが、ブラウン運動と同様に、第 2 種揺動散逸定理 (2.3.35) 式から $1/R = (D/2)\beta$ を代入すると、

$$\frac{\partial P(q, t)}{\partial t} = \frac{D}{2} \frac{\partial}{\partial q} \left\{ \frac{\beta q}{C} + \frac{\partial}{\partial q} \right\} P(q, t) \quad (2.4.8)$$

のようにまとめられる。

遷移確率も同様に、

$$T(q, q', t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma(t)}} \exp\left[-\frac{(q - q_0(t))^2}{2\sigma(t)}\right] \quad (2.4.9)$$

ここで、

$$q_0(t) = q' \exp\left[-\frac{t}{CR}\right] \quad (2.4.10)$$

$$\sigma(t) = k_B T C \left(1 - \exp\left[-\frac{2t}{CR}\right]\right) \quad (2.4.11)$$

③ レーザーにトラップされたコロイド粒子 (1 次元)

ランジュバン方程式は (2.1.18) 式を 1 次元にしたものを考える。これは非線形で、FP 方程式は、(2.2.48) 式だが、揺動散逸定理の応用はまだ説明していない。今、平衡分布は、

$$P_{\text{eq}}(x) \propto e^{-\beta u(x)} \quad (2.4.12)$$

だから、

$$\frac{dS(x)}{dx} = -\beta \frac{du(x)}{dx} \quad (2.4.13)$$

$\langle R(t)R(t') \rangle = D\delta(t - t')$ とすると、第 2 種揺動散逸定理から、

$$-\frac{1}{\lambda} \frac{du(x)}{dx} = \frac{D}{2} \left(-\beta \frac{du(x)}{dx} \right) \quad (2.4.14)$$

これは、

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{D\beta}{2} \quad (2.4.15)$$

これを使うと、他の例と同じように FP 方程式をまとめる事が出来る。

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = \frac{D}{2} \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \beta u'(x) + \frac{\partial}{\partial x} \right\} P(x,t) \quad (2.4.16)$$

以上の事から、実験的に λ を測定出来る事が分かる。まず、レーザーを消して $u(x) = 0$ とすれば、 D を測る事が出来る。さらに温度 T を測れば、(2.4.15) 式から λ が分かる。

(4) まとめ

- 遷移確率 $T(x, x', t)$ は条件付き確率だ。
- $T(x, x', t)$ は FP 方程式を $t = 0$ で $T(x, x', 0) = \delta(x - x')$ の初期条件で解けば得られる。
- 分布には 2 つの要因があり、① ランダム力、② 初期値がある。
- 第 2 種揺動散逸定理を使うと、FP 方程式の右辺の各項を D でくくれる。
- 遷移確率は線形ランジュバン方程式 $\dot{X}(t) = -\gamma X(t) + R(t)$ ではあらわに求められ、

$$T(x, x', t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma(t)}} \exp\left[-\frac{(x - x_0(t))^2}{2\sigma(t)}\right] \quad (2.4.17)$$

$$x_0(t) = x' e^{-\gamma t} \quad (2.4.18)$$

$$\sigma(t) = \frac{D}{2\gamma} (1 - e^{-2\gamma t}) \quad (2.4.19)$$

ここで、 $\langle R(t)R(t') \rangle = D\delta(t - t')$ とした。

宿題:

- 18 (15 点) (2.4.1) 式を授業のような定性的な説明ではなく、厳密に証明しなさい。
- 19 (15 点) 授業で $P(x, t)$ が 2 つの分布の要因があることを説明した (P.36-P.37 参照)。ランダム力による分布が無い場合、遷移確率はどうなるか考えなさい。つまり、変数 $X = X(t)$ が

$$\dot{X}(t) = F(X(t)) \quad (2.4.20)$$

にしたがって、時間変化するとき、(2.4.20) 式の解 $X = f(t, X_0)$ を使って、遷移確率 $T(x, x', t, t')$ を表しなさい。ただし、 X_0 は初期値とする。

- 20 (10 点) 結論 3 を数学的に示しなさい。

- 21 (25 点) 単位時間あたり $S(t)$ の割合で粒子が増える系を考える。系の中ではランジュバン方程式にしたがい、2.2 で説明した仮定が全て成り立っているとすると、粒子の位置 x についての分布関数は、

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \{F(x)P(x, t)\} + \frac{D}{2} \frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial x^2} + S(t) \quad (2.4.21)$$

にしたがって時間変化する。 $t = 0$ で $P(x, 0) = 0$ の時、 $P(x, t)$ を遷移確率 $T(x, x', t, t')$ で表せ。ただし、 $T(x, x', t, t')$ は、(2.4.1) 式を満たし、 $t = t'$ で $T(x, x', t, t') = \delta(x - x')$ となる。

- 22 (20 点) ブラウン運動の遷移確率 (2.4.5) 式が対応する FP 方程式を満たしていることを示しなさい。第 2 種揺動散逸定理を使っても良い。また、(2.4.5) 式を使って、

$$P_0(v) = C \exp\left[-\frac{(v - v_0)^2}{2\sigma_0}\right] \quad (2.4.22)$$

の時、具体的に (2.4.2) 式 (x を v に変えたもの) を計算して、 $P(v, t)$ の形を求めなさい。また、それが (2.4.4) 式を満たすことを示しなさい。ここで、 v は微粒子の速度、 C は規格化定数、 v_0 、 σ_0 は適当な定数とする。さらに、 $P_{\text{eq}}(v)$ がマクスウェル分布のとき、(2.4.3) 式の両辺に代入して、等しくなる事を確かめなさい。

- 23 (15 点) レーザーをかけていないコロイド粒子の 1 次元の拡散が、

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = \frac{D}{2} \frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial x^2} \quad (2.4.23)$$

で表されている。ここで、 x はコロイド粒子の位置、 $P(x, t)$ は時刻 t の分布関数を表す。この場合の遷移確率を求めなさい。また、それを使って、

$$P_0(x) = C \exp\left[-\frac{x^2}{x_0^2}\right] \quad (2.4.24)$$

の時、具体的に (2.4.2) 式を計算して、 $P(x, t)$ の具体的な形を求め、 $P(x, t)$ が (2.4.23) 式を満たすことを示しなさい。ここでも前問同様、 C は規格化定数、 x_0 は適当な定数とする。

- 24 (20 点) $t < t'$ の遷移確率も同様に定義できるが、これは FP 方程式を満たさない。FP 方程式は、未来の分布関数の形を指定して、過去の $P(x, t)$ を求める事が出来ない。このことは、 $P(x, t)$ の時間微分の定義

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} \equiv \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{P(x, t + \Delta t) - P(x, t)}{\Delta t} \quad (2.4.25)$$

で、 $\Delta t < 0$ と出来ない事と関係している。2.2 で説明した証明で $\Delta t < 0$ とするとどこに矛盾が起きるかを説明しなさい。

3 線形応答理論

3.1 時間相関関数 (11月4日)

目標 時間相関関数 (Time Correlation Function: TCF) を何となくイメージできるようにする。その性質を仮定とともに覚える。具体的には以下のことを分る。

- TCF は不規則な運動を特徴付けるのに便利。
- TCF の定義はこれまでの平均の定義の他に時間平均によるものがある。
- 2つの数学的な性質 (結論1、2) は定常過程から導ける。
- 線形ランジュバン方程式が成り立つ時、時間相関関数 (TCF) は簡単に計算できる。
- TCF は遷移確率を使って書くことができる。(結論3)

- 目次 (1) §3 の流れ
 (2) 定義と物理的な意味
 (3) 基本的な性質
 (4) ランジュバン方程式との関係
 (5) まとめ

仮定 $X_\mu = X_\mu(t)$ ($\mu = 1, \dots, n$) は、不規則に時間変化する定常過程(時間の原点をずらしても、平均量は変らない)。また、遷移確率 $T(x, x', t)$ が定義できる (結論3)。

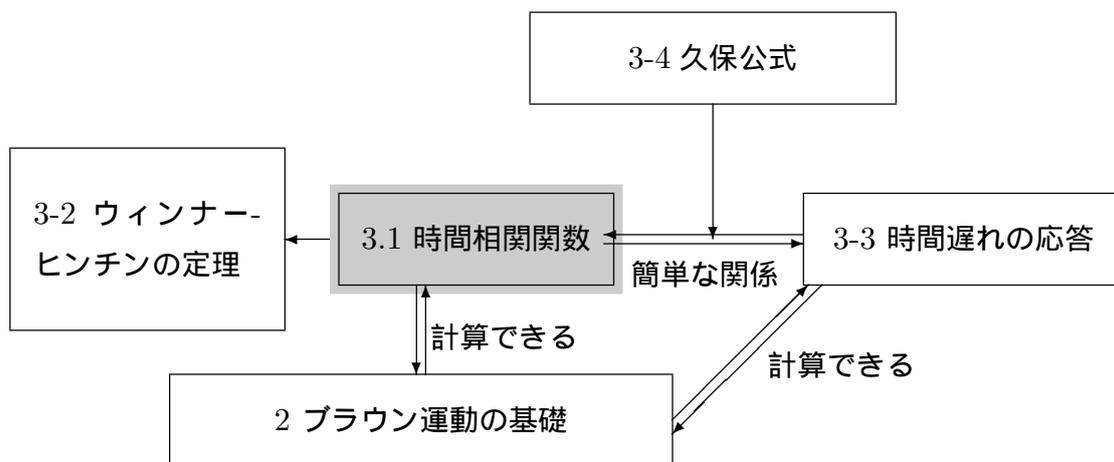
- 結論 1 $\varphi_{\mu\nu}(t) \equiv \langle X_\mu(t)X_\nu(0) \rangle$ として、 $\varphi_{\mu\nu}(t) = \varphi_{\nu\mu}(-t)$ 。特に $\mu = \nu$ の時、時間相関関数は、偶関数。
 2 $\langle \dot{X}_\mu(t)X_\nu(0) \rangle = -\langle X_\mu(t)\dot{X}_\nu(0) \rangle$ 。特に $\mu = \nu$ の時、 $\dot{\varphi}_{\mu\mu}(0) = 0$
 3 $n = 1$ のとき、

$$\langle X(t)X(0) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} xT(x, x', t)dxx'P_{\text{eq}}(x')dx' \quad (3.1.1)$$

ここで、 $P_{\text{eq}}(x)$ は平衡の分布関数。

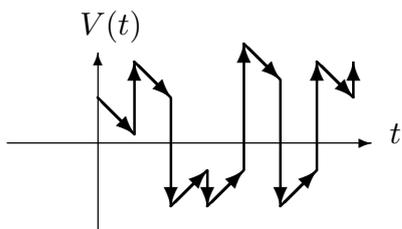
例題 ブラウン運動で、微粒子の速度を $V(t)$ 、加速度 $A(t) = \dot{V}(t)$ としたとき、 $\langle A(t)A(0) \rangle$ を求めなさい。

(1) §3 の流れ

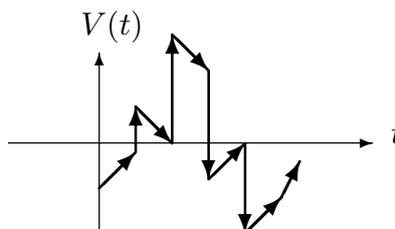


(2) 定義と物理的な意味

液体 A に微粒子を溶かす。 $V(t)$ = 微粒子の速度 (1次元)

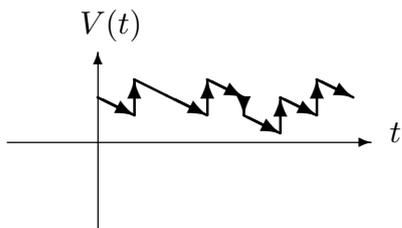


1 回目

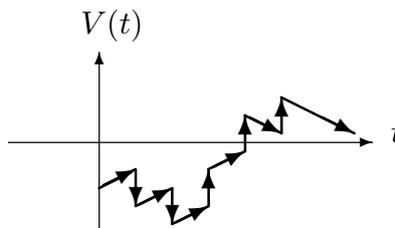


2 回目 (1 回目と似ている。)

ところが別の液体 B に微粒子を溶かして測ると、



1 回目



2 回目 (1 回目と似ている。)

A と B はかなり違う。液体によって違う感じがする。もちろん、軌道そのものは測る度に違うが、同じ液体ならば、似ていると感じる。しかし、違う液体は違うと感じる。2つ

の液体は平均も分散も同じなので、他に液体 A と B を定量化する方法はないのか？

時間相関関数の定義: 平均の定義の仕方で 2 種類ある。

①これまでの平均による定義

不規則に変動する変数 $X(t)$ をそれぞれの時刻で確率変数と見なして平均を定義する。これは、ランダム力の平均の定義と同じ ((2.1.10) 式参照)。概念的には、何回も測定して平均を取るのと同じだと考えて良い。つまり、 i 番目の測定で得られた値を $X_i(t)$ とすると、

$$\langle X(t)X(t') \rangle \equiv \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_i^N X_i(t)X_i(t') \quad (3.1.2)$$

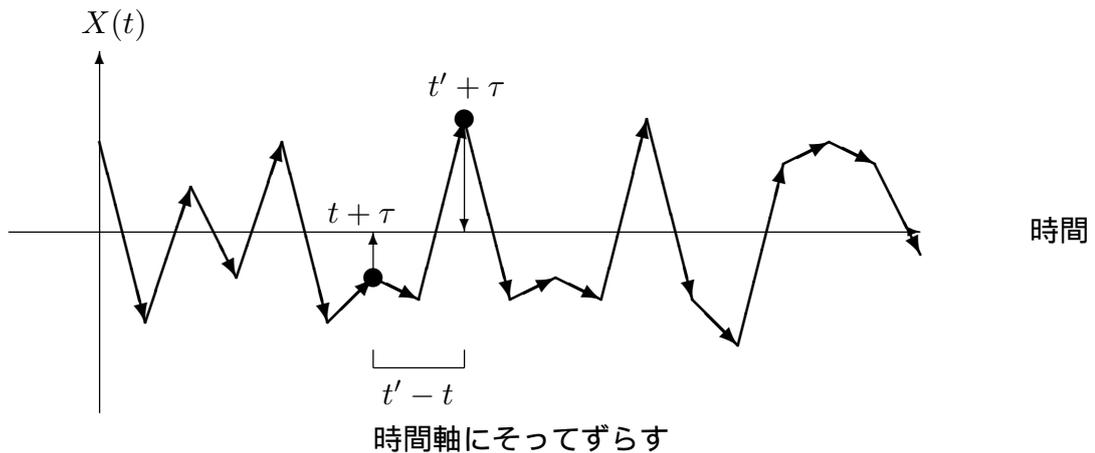
ここで、 N は測定回数を表す。これは、 $\langle R(t)R(t') \rangle$ と同じ定義。

②時間平均による定義

定常過程 (後述) の時だけ使える定義

$$\langle X(t)X(t') \rangle \equiv \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T X(t+\tau)X(t'+\tau)d\tau \quad (3.1.3)$$

この定義では、平均は 1 回の測定で得られる。つまり、1 つのサンプル $X(t)$ について、



定常過程であっても、①と②が何時も同じになるとは限らない。

記憶

今、 $\langle X(t) \rangle = 0$ とすると、 $X(t)$ と $X(t')$ が独立ならば、

$$\langle X(t)X(t') \rangle = \langle X(t) \rangle \langle X(t') \rangle = 0 \quad (3.1.4)$$

となる。一方、相関があれば、 $\langle X(t)X(t') \rangle \neq 0$ となる。

もし $t < t'$ の時、 $\langle X(t)X(t') \rangle \neq 0$ で相関があれば、

$$\boxed{t \text{ の } X \text{ の値}} \xrightarrow{\text{影響}} \boxed{t' \text{ の } X \text{ の値}}$$

ということなので、 t' の時刻に t の X の値を「覚えている」と考えられる。このことから、時間相関関数を「記憶」と結びつけて表現することがある。多くの場合、 $t \rightarrow \infty$ で $\langle X(t)X(t') \rangle \rightarrow 0$ なので、「記憶がなくなる」と言う。

(3) 基本的な性質

定常過程: 時刻の原点をずらしても平均量(①の意味で)あるいは分布が変わらない過程。平均する前の量 $X(t)$ は変わる。

*「時間の原点をずらす」: a を任意の定数として、 t を $t+a$ に置き換える。

- 1つの時刻にしかよらない平均量 $\langle X(t) \rangle$

定常過程ならば、 t を $t+a$ に置き換えても値が変わらないので、 $\langle X(t) \rangle = \langle X(t+a) \rangle$ が成り立つ。したがって、 $\langle X(t) \rangle = \text{定数}$ となり、 t によらない。

- 2つの時刻による平均量 $\langle X(t)X(t') \rangle$: t と t' による。

定常過程ならば、 t と t' をそれぞれ $t+a$ と $t'+a$ に置き換えても値が変わらないので、

$$\langle X(t+a)X(t'+a) \rangle = \langle X(t)X(t') \rangle \quad (3.1.5)$$

$a = -t'$ とすると、

$$\langle X(t-t')X(0) \rangle = \langle X(t)X(t') \rangle \quad (3.1.6)$$

左辺は $t-t'$ にしかよらないので、

$$\varphi(t-t') \equiv \langle X(t-t')X(0) \rangle = \langle X(t)X(t') \rangle \quad (3.1.7)$$

これらの性質は、時間変化する外場がある場合や、初期値が決まっている場合は、定常過程ではないので成り立たない。たとえば、コロイドにレーザーをかけるとき、レーザーを動かすと時間の原点を変えられないので、定常過程ではない。

$X(t)$ を複数次数考える。 $\{X_1(t), X_2(t), \dots\} = \{X_\mu(t)\}$ ここで、添え字は、測定を表すのではないことに注意。

$$\boxed{\varphi_{\mu\nu}(t) \equiv \langle X_\mu(t)X_\nu(0) \rangle} \quad (3.1.8)$$

例 3次元のブラウン運動 $V(t) = (V_x(t), V_y(t), V_z(t))$

$$\varphi_{11}(t) = \langle V_x(t)V_x(0) \rangle \quad (3.1.9)$$

$$\varphi_{12}(t) = \langle V_x(t)V_y(0) \rangle \quad (3.1.10)$$

$$\varphi_{31}(t) = \langle V_z(t)V_x(0) \rangle \quad (3.1.11)$$

基本的な性質

定常過程から(仮定)

$$\langle X_\mu(t)X_\nu(t') \rangle = \langle X_\mu(t-t')X_\nu(0) \rangle = \langle X_\mu(0)X_\nu(t'-t) \rangle \quad (3.1.12)$$

$t' = 0$ にすると、

$$\langle X_\mu(t)X_\nu(0) \rangle = \langle X_\mu(0)X_\nu(-t) \rangle \quad (3.1.13)$$

$$= \langle X_\nu(-t)X_\mu(0) \rangle \quad (3.1.14)$$

したがって、

$$\boxed{\varphi_{\mu\nu}(t) = \varphi_{\nu\mu}(-t)} \quad (3.1.15)$$

特に $\mu = \nu$ の時

$$\boxed{\varphi_{\mu\mu}(t) = \varphi_{\mu\mu}(-t)} : \varphi_{\mu\mu}(t) \text{ は偶関数} \quad (3.1.16)$$

(3.1.13) 式を t で微分

$$\langle \dot{X}_\mu(t)X_\nu(0) \rangle = -\langle X_\mu(0)\dot{X}_\nu(-t) \rangle \quad (3.1.17)$$

右辺の時間の原点を t だけずらす

$$\boxed{\langle \dot{X}_\mu(t)X_\nu(0) \rangle = -\langle X_\mu(t)\dot{X}_\nu(0) \rangle} \quad (3.1.18)$$

特に $\mu = \nu$ の時

$$\boxed{\dot{\varphi}_{\mu\mu}(0) = \langle \dot{X}_\mu(0)X_\mu(0) \rangle = 0} \quad (3.1.19)$$

具体例

水等の液体中の液体粒子 1 つを考える (3次元)。液体粒子に働くすべての力の合力の x 成分 F_x と液体粒子の位置ベクトルの x 成分 X を $X_1(t)$ 、 $X_2(t)$ と対応させる。この場合もまわりの粒子とぶつかるので、粒子の位置も合力も不規則にゆらぐ。時間相関関数は、

$$\varphi_{11}(t) = \langle F_x(t)F_x(0) \rangle \quad (3.1.20)$$

$$\varphi_{12}(t) = \langle F_x(t)X(0) \rangle \quad (3.1.21)$$

等等。(3.1.14) 式は、

$$\langle F_x(t)X(0) \rangle = \langle X(-t)F_x(0) \rangle \quad (3.1.22)$$

(3.1.16) 式は、

$$\langle F_x(t)F_x(0) \rangle = \langle F_x(-t)F_x(0) \rangle \quad (3.1.23)$$

偶関数。

また、 $\ddot{X} = F_x$ だから、(3.1.18) 式を使うと、

$$\langle F_x(t)X(0) \rangle = \langle \ddot{X}(t)X(0) \rangle = -\langle \dot{X}(t)\dot{X}(0) \rangle \quad (3.1.24)$$

\dot{X} は速度を表すので、力と位置の相関関数は速度相関関数と符号が違っただけという事が分る。特に同時刻の場合は、速度が温度 T のマクスウェル分布していると、 $\langle F_x(0)X(0) \rangle = -\langle \dot{X}(0)\dot{X}(0) \rangle = -k_B T/m$ と計算できる。ただし、 m は液体粒子の質量、 k_B はボルツマン定数を表す。

最後に (3.1.19) 式を使うと、

$$\langle F_x(0)\dot{X}(0) \rangle = \langle \ddot{X}(0)\dot{X}(0) \rangle = 0 \quad (3.1.25)$$

つまり、加速度と速度の同時刻の相関は無い。

(4) ランジュバン方程式との関係

① 線形ランジュバン方程式

$X(t)$ を不規則に変動する変数として、

$$\dot{X}(t) = -\gamma X(t) + R(t) \quad (3.1.26)$$

ただし、 $\langle X(0)R(t) \rangle = 0, t \geq 0$ を仮定する。両辺に $X(0)$ をかけて平均する。 $t \geq 0$ の時、

$$\langle \dot{X}(t)X(0) \rangle = -\gamma \langle X(t)X(0) \rangle \quad (3.1.27)$$

$\varphi(t) \equiv \langle X(t)X(0) \rangle$ とすると、

$$\dot{\varphi}(t) = -\gamma \varphi(t) \quad (3.1.28)$$

これは簡単に解けて、

$$\varphi(t) = \varphi(0)e^{-\gamma t} \quad (3.1.29)$$

$\varphi(0) = \langle X^2 \rangle$ だから、

$$\boxed{\varphi(t) = \langle X^2 \rangle e^{-\gamma t}} \quad t \geq 0 \quad (3.1.30)$$

つまり、 $X(t)$ が線形ランジュバン方程式にしたがう場合は、時間相関関数は指数関数になる。

例 1. ブラウン運動

ブラウン粒子の速度を $V(t)$ とすると、ランジュバン方程式は、

$$\dot{V}(t) = -\gamma V(t) + R(t) \quad (3.1.31)$$

ここで、 $\gamma = \lambda/m$ ((2.1.13) 式参照)。 (3.1.30) 式から

$$\langle V(t)V(0) \rangle = \langle V^2 \rangle e^{-\gamma t} \quad (3.1.32)$$

$\langle V^2 \rangle = k_B T/m$ だから、

$$\langle V(t)V(0) \rangle = \frac{k_B T}{m} e^{-\gamma t} \quad (3.1.33)$$

例題の答え $A(t) = \dot{V}(t)$ なので、

$$\langle A(t)A(0) \rangle = \langle \dot{V}(t)\dot{V}(0) \rangle \quad (3.1.34)$$

(3.1.18) 式より

$$= -\langle \ddot{V}(t)V(0) \rangle \quad (3.1.35)$$

$\varphi(t) \equiv \langle V(t)V(0) \rangle$ とすると、

$$= -\ddot{\varphi}(t) \quad (3.1.36)$$

(3.1.33) 式から、

$$= -\frac{k_B T}{m} \gamma^2 e^{-\gamma t} \quad (3.1.37)$$

例 2. 熱雑音の回路

コンデンサーにたまる電荷を $Q(t)$ とすると、

$$\dot{Q}(t) = -\frac{Q(t)}{CR} + R(t) \quad (3.1.38)$$

ここで、 C はコンデンサーの容量、 R は抵抗を表す。ランダム力 $R(t)$ は熱雑音による電圧を $V(t)$ とすると、 $R(t) = V(t)/R$ という関係がある。(3.1.30) 式から

$$\langle Q(t)Q(0) \rangle = \langle Q^2 \rangle \exp\left[-\frac{t}{CR}\right] \quad (3.1.39)$$

$\langle Q^2 \rangle$ を計算するために平衡分布を考える。

$$P_{\text{eq}}(q) = A \exp\left[-\beta \frac{q^2}{2C}\right] \quad (3.1.40)$$

ここで、 A は規格化定数で、 $\beta = 1/k_B T$ とした。したがって、

$$\langle Q^2 \rangle = \int q^2 A \exp\left[-\beta \frac{q^2}{2C}\right] dq = C k_B T \quad (3.1.41)$$

となる。これを代入すると、

$$\langle Q(t)Q(0) \rangle = C k_B T \exp\left[-\frac{t}{CR}\right] \quad (3.1.42)$$

② 一般のランジュバン方程式

時間相関関数 $\varphi(t) \equiv \langle X(t)X(0) \rangle$ の平均も、2.4 でやったように 2 つに分けれる。

1 $t = 0$ で $X(0) = x'$ に確定しておいて (条件付き)、時刻 t で平均: $\langle X(t) \rangle_{x'}$ (ランダム力による平均)

2 x' で平均: $\langle \dots \rangle_0$ (初期値による平均)

例えば、線形ランジュバン $\dot{X}(t) = -\gamma X(t) + R(t)$ を 1. で平均

$$\langle \dot{X}(t) \rangle_{x'} = -\gamma \langle X(t) \rangle_{x'} + \langle R(t) \rangle_{x'} \quad (3.1.43)$$

ランダム力は、 $X(0)$ と独立に平均できるから $X(0) = x'$ という条件と関係なく

$$\langle R(t) \rangle_{x'} = \langle R(t) \rangle = 0 \quad (3.1.44)$$

ゆえに $\langle \dot{X}(t) \rangle_{x'} = -\gamma \langle X(t) \rangle_{x'}$ となる。これを解くと、 $\langle X(t) \rangle_{x'} = \langle X(0) \rangle_{x'} \exp[-\gamma t]$ が得られ、 $\langle \dots \rangle_{x'}$ は、 $X(0) = x'$ という条件付きだから、

$$\langle X(t) \rangle_{x'} = x' \exp[-\gamma t] \quad (3.1.45)$$

まだ、初期値による平均 2 が残っている。

$\varphi(t)$ は、 x' をかけて x' で平均

$$\langle X(t)X(0) \rangle = \langle \langle X(t) \rangle_{x', x'} \rangle_0 = \langle x'^2 \rangle e^{-\gamma t} \quad (3.1.46)$$

このように平均を 2 つに分ければ、時間相関関数を遷移確率で表すことができる。まず、1. の平均は、 $t = 0$ で x' に確定しているという条件の下での平均なので、遷移確率 $T(x, x', t)$ を使えば良い。

$$\langle X(t) \rangle_{x'} = \int_{-\infty}^{\infty} x T(x, x', t) dx \quad (3.1.47)$$

これは、遷移確率 $T(x, x', t)$ が $X(0) = x'$ の条件の下での確率分布になっていることから分かる。

2. の平均は、 x' の平均だから、初期値が平衡分布 $P_{\text{eq}}(x)$ の時、

$$\langle X(t)X(0) \rangle = \langle \langle X(t) \rangle_{x', x'} \rangle_0 = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} x T(x, x', t) dx x' P_{\text{eq}}(x') dx' \quad (3.1.48)$$

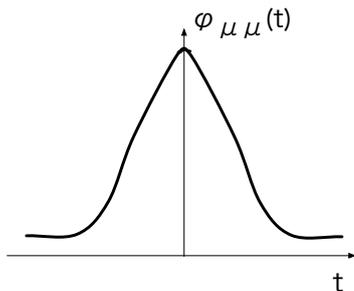
(5) まとめ

時間相関関数の定義

- 1 確率による平均 (集団平均)
- 2 時間平均

時間相関関数の 4 つの性質

- 1 $\varphi_{\mu\nu}(t) = \varphi_{\nu\mu}(-t)$: (3.1.15) 式
- 2 $\varphi_{\mu\mu}(t) = \varphi_{\mu\mu}(-t)$: (3.1.16) 式



- 3 $\langle \dot{X}_\mu(t) X_\nu(0) \rangle = - \langle X_\mu(t) \dot{X}_\nu(0) \rangle$: (3.1.18) 式

$$4 \quad \varphi_{\mu\mu}(0) = 0$$

これらは全て定常状態から導ける。

$X(t)$ が線形ランジュバン方程式にしたがう時、時間相関関数は指数関数で表される: (3.1.30) 式。

一般の時間相関関数は遷移確率で表せる: (3.1.48) 式。

宿題:

- 25 (15 点) 中性大気組成の組成分布について、ランジュバン方程式を考えよう。105 km 以上の高度では、粒子の高度分布は直線になり、軽いものほど上に上がる。例えば、105 km の高さでは、各成分あまり変わらないが、1000 km ほど上昇すると、 N_2 が多くなる。式で書けば、平衡状態にあるとき、質量 m の粒子が z にある確率は、

$$P_{\text{eq}}(z) \propto \exp[-\beta mgz] \quad (3.1.49)$$

で与えられる。ここで、 $\beta = 1/(k_B T)$ 、 g は重力加速度を示す。第 2 種揺動散逸定理を使って、ランジュバン方程式をたてなさい。ただし、ランダム力の強さは D とする。FP 方程式をたて、下端がない時、遷移確率を計算しなさい。

- 26 (10 点) スチルベンの異性化反応を表すランジュバン方程式 (2.2.51) 式や FP 方程式 (2.2.52) 式に第 2 種揺動散逸定理を応用し、 D と γ と温度の関係を導きなさい。
- 27 (15 点) 授業や宿題で扱った例以外で、第 2 種揺動散逸定理の例を挙げなさい。
- 28 (20 点) 時間相関関数と次で扱うフーリエ変換以外に、不規則に時間変化する変数を特徴づける方法を考えなさい。
- 29 (15 点) ランジュバン方程式で表される過程は定常過程であることを使って、2.4 の結論2(P35)を示しなさい。つまり、定常過程ならば $T(x, x', t, t') = T(x, x', t - t')$ となることを示しなさい。
- 30 (20 点) 3つの時刻を含む平均 $\langle X(t_1)X(t_2)X(t_3) \rangle$ について、定常過程なら成り立つ性質を導きなさい。また、時間平均による定義を考えなさい。
- 31 (10 点) レーザートラップのコロイド粒子 (1次元) を考える。コロイドの位置を X として、レーザーがつくるポテンシャルが $u(X) = kX^2/2$ の時、時間相関関数 $\langle X(t)X(0) \rangle$ を計算しなさい。ただし、 $\dot{X} = X(t)$ は、ランジュバン方程式

$$\dot{X}(t) = -\frac{u'(X)}{\lambda} + R(t) \quad (3.1.50)$$

にしたがうとする。ここで、 $u'(X)$ は、 $u(X)$ の X 微分を表す。また、 $\langle X(0)^2 \rangle$ も温度 T のボルツマン分布から計算しなさい。

- 32 (10 点) (2.1.13) 式で表される 1 次元のブラウン運動で、 $\langle V(t)\ddot{V}(0) \rangle$ を m 、 γ 、 $k_B T$ 、および時刻 t で表しなさい。

3.2 Wiener-Khinchin の定理 (11 月 12 日)

目標 Wiener-Khinchin の定理 (WK 定理) を理解する。仮定と結論を覚える。具体的に以下のことを分かる。

- フーリエ変換は不規則な時間変化を特徴づける。
- 不規則に時間変化する変数のフーリエ変換は時間相関関数と関係がつく (2 種類)。
- 2 種類の関係のうち 2 つ目は、時間相関関数を時間平均で定義する。
- 相関関数が指数関数の時は、 I_ω はローレンツ型。

- 目次 (1) はじめに
(2) 無限時間の場合
(3) 有限時間の場合
(4) ローレンツ型
(5) まとめ

- 仮定 1. 不規則に時間変化する変数 $X(t)$ は定常過程。
2. 結論2 については、時間相関関数を時間平均で定義。

$$\varphi(t) \equiv \langle X(t)X(0) \rangle \equiv \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T X(t + \tau)X(\tau) d\tau \quad (3.2.1)$$

- 結論 1. 無限時間の場合:

$$X_\omega \equiv \int_{-\infty}^{\infty} X(t)e^{i\omega t} dt \quad (3.2.2)$$

として、

$$\boxed{\langle X_\omega X_{\omega'} \rangle = 2\pi\delta(\omega + \omega')\tilde{\varphi}(\omega)} \quad (3.2.3)$$

ただし、

$$\tilde{\varphi}(\omega) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t}\varphi(t)dt \quad (3.2.4)$$

2. 有限時間の場合:

$$I_\omega \equiv \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} X_\omega(T)^* X_\omega(T) \quad (3.2.5)$$

ここで

$$X_\omega(T) \equiv \int_0^T X(t)e^{i\omega t} dt \quad (3.2.6)$$

および、 $X_\omega(T)^*$ は $X_\omega(T)$ の複素共役。その時、

$$\boxed{I_\omega = \tilde{\varphi}(\omega)} \quad (3.2.7)$$

例題 ブラウン粒子の速度について、 I_ω を求めなさい。

(1) はじめに

時間相関関数は、不規則に時間変化する変数 $X(t)$ を特徴づけるものだった。この時間相関関数の他に特徴づけられるものは無いだろうか。

フーリエ変換

$$X_\omega = \int_{-\infty}^{\infty} X(t)e^{i\omega t} dt \quad (3.2.8)$$

は $X(t)$ に周期的な変動があればそれを取り出せる。 X_ω でも特徴づけられる。

Wiener-Khinchin の定理

$$X_\omega \xleftrightarrow[\text{等価な情報}]{} \text{時間相関関数}$$

ただし、 X_ω の定義が2つある。

1. 普通の定義: 積分範囲が $-\infty$ から ∞
2. 積分範囲が有限時間

実際のデータを処理するときは、2. が便利。

(2) 無限時間の場合

(3.2.2) 式を使って

$$\langle X_\omega X_{\omega'} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \int_{-\infty}^{\infty} dt' e^{i\omega' t'} \langle X(t)X(t') \rangle \quad (3.2.9)$$

定常過程 (仮定1) から、 $\langle X(t)X(t') \rangle = \varphi(t-t')$ が成り立つ。だから、

$$\langle X_\omega X_{\omega'} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \int_{-\infty}^{\infty} dt' e^{i\omega' t'} \varphi(t-t') \quad (3.2.10)$$

これは計算すると、

$$\langle X_\omega X_{\omega'} \rangle = 2\pi\delta(\omega + \omega') \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega s} \varphi(s) ds \quad (3.2.11)$$

となる。(3.2.4) 式を使うと、

$$\boxed{\langle X_\omega X_{\omega'} \rangle = 2\pi\delta(\omega + \omega') \tilde{\varphi}(\omega)} \quad (3.2.12)$$

(3.2.12) 式は、 $\langle X_\omega X_{\omega'} \rangle$ は、 $\omega' = -\omega$ の時だけ値があり、時間相関関数のフーリエ変換に比例することを表している。

(3) 有限時間の場合

実際は有限の時間しか測れないので、

$$X_\omega(T) = \int_0^T X(t) e^{i\omega t} dt \quad (3.2.13)$$

ここで、以下の様にスペクトル密度 (パワースペクトル、スペクトル強度) を定義する。

$$\boxed{I_\omega \equiv \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} X_\omega(T)^* X_\omega(T)} \quad (3.2.14)$$

$X_\omega(T)^*$ は、 $X_\omega(T)$ の複素共役をあらわす。この極限は、以下でみるように、時間相関関数のフーリエ変換があれば存在する。また、1つの軌道で計算できる。

この定義式 (3.2.14) に (3.2.13) 式を代入する。

$$I_\omega = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt' e^{-i\omega t'} \int_0^T dt e^{i\omega t} X(t) X(t') \quad (3.2.15)$$

$$= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt \int_0^T dt' e^{i\omega(t-t')} X(t) X(t') \quad (3.2.16)$$

2つの積分変数 (t, t') を (s, t) に変数変換する。ただし、 $s = t - t'$ とする。ヤコビアンは

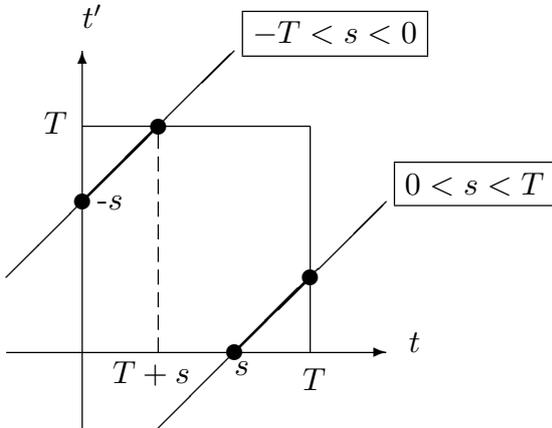
$$\left(\frac{\partial s}{\partial t} \right)_{t'} \left(\frac{\partial t}{\partial t'} \right)_t - \left(\frac{\partial t}{\partial t} \right)_{t'} \left(\frac{\partial s}{\partial t'} \right)_t = 1 \times 0 - 1 \times (-1) = 1 \quad (3.2.17)$$

したがって、 $i\omega(t - t') = i\omega s$ 、 $t' = t - s$ だから

$$I_\omega = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \iint_{0 < t' < T, 0 < t < T} ds dt e^{i\omega s} X(t) X(t - s) \quad (3.2.18)$$

ここではまだ積分範囲を s と t で書いていない。次に積分範囲考える。

積分範囲 積分の順序は、まず s を固定し t で積分し、その後で s を積分する。その時、積分範囲は、下の図のようになる。



t の積分範囲は、 s によって変る。 s を固定して t で積分するという事は、左図でいうと、斜線を 1 本固定して斜線の上を積分することだ。積分するのは四角の中だけだから、 t の積分範囲は黒丸の間をとれば良い。ところが、この範囲は s がどこにあるかによって変る。

つまり、

$$0 < s < T \text{ の時は } s < t < T \quad (3.2.19)$$

$$-T < s < 0 \text{ の時は } 0 < t < T + s \quad (3.2.20)$$

結局 t の積分範囲は、 s の値によって変るので、 s の積分を 2 つに分けなければならない。(3.2.18) 式は、

$$I_\omega = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \left\{ \int_0^T ds \int_s^T dt e^{i\omega s} X(t)X(t-s) + \int_{-T}^0 ds \int_0^{T+s} dt e^{i\omega s} X(t)X(t-s) \right\} \quad (3.2.21)$$

1 項目は、 t を $\tau = t - s$ に変数変換すると、

$$I_\omega = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \left\{ \int_0^T ds e^{i\omega s} \int_0^{T-s} X(\tau+s)X(\tau)d\tau + \int_{-T}^0 ds e^{i\omega s} \int_0^{T+s} X(t)X(t-s)dt \right\} \quad (3.2.22)$$

さらに書き換えて、

$$I_\omega = \int_0^\infty ds e^{i\omega s} \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^{T-s} X(\tau+s)X(\tau)d\tau + \int_{-\infty}^0 ds e^{i\omega s} \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^{T+s} X(t)X(t-s)dt \quad (3.2.23)$$

$\varphi(t)$ に時間平均の定義 (仮定 2)(3.2.1) 式を使うと、(3.2.23) 式の 1 項目と 2 項目の s の被積分関数は、 $T \rightarrow \infty$ で、それぞれ $\varphi(s)$ と $\varphi(-s)$ となる。従って、

$$I_\omega = \int_0^\infty ds e^{i\omega s} \varphi(s) + \int_{-\infty}^0 ds e^{i\omega s} \varphi(-s) = \int_{-\infty}^\infty ds e^{i\omega s} \varphi(s) = \tilde{\varphi}(\omega) \quad (3.2.24)$$

ここで、 $\varphi(-s) = \varphi(s)$ (仮定1) を使った。

(4) ローレンツ型

線形ランジュバン方程式の場合、時間相関関数は、

$$\varphi(t) \equiv \langle X(t)X(0) \rangle = \langle X^2 \rangle e^{-\gamma t} \quad (3.2.25)$$

((3.1.30) 式参照)。ただし、 $t \geq 0$

定常過程を仮定すると、 $\varphi(t) = \varphi(-t)$ だから、すべての t で、

$$\varphi(t) = \langle X^2 \rangle e^{-\gamma|t|} \quad (3.2.26)$$

これをフーリエ変換すると、

$$I_\omega = \tilde{\varphi}(\omega) = \frac{2\langle X^2 \rangle \gamma}{\omega^2 + \gamma^2} \quad : \text{ローレンツ型} \quad (3.2.27)$$

例題の答え (3.1.33) 式に $t < 0$ も含めると

$$\langle V(t)V(0) \rangle = \frac{k_B T}{m} e^{-\gamma|t|} \quad (3.2.28)$$

フーリエ変換は、

$$I_\omega = \frac{2k_B T \gamma}{m} \frac{1}{\omega^2 + \gamma^2} \quad (3.2.29)$$

(5) まとめ

不規則に時間変化する量 $X(t)$ を特徴づけるものとして次の 2 つがある。

1. 時間相関関数 $\varphi(t) = \langle X(t)X(0) \rangle$
2. フーリエ変換 X_ω

この 2 つを結びつけるのが、Wiener-Khinchin の定理。この 2 つは完全に等価。同じ情報しか含まれていない。ただし、

- X_ω の定義で関係式が少し違う。

- X_ω を有限時間で定義するときは、 $\langle X(t)X(0) \rangle$ は時間平均。

I_ω のメリット

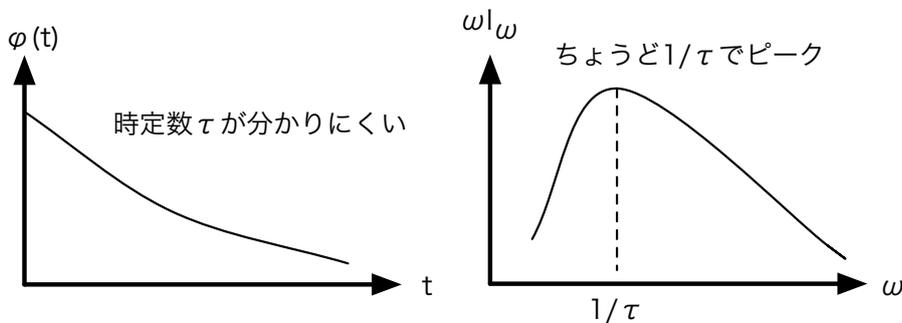
$\varphi(t)$ と I_ω は全く等価なので、片方が分かればもう片方も計算できる。 $\varphi(t)$ は、(3.2.1) 式、 I_ω は (3.2.5) 式から計算できて、どちらを使うかはデータ処理をしやすい方にすれば良い。

ただし、 I_ω を使うと $X(t)$ が持っている特徴的な時定数を見つけやすいことがある。今、時間相関関数が線形ランジュバン方程式のように指数関数で表される場合を考える。

$$\varphi(t) = \langle X^2 \rangle e^{-|t|/\tau} \quad (3.2.30)$$

ここで、 τ は $X(t)$ を特徴づける時定数と考えることが出来る。

しかし、横軸 t 、縦軸 $\varphi(t)$ のグラフから τ は分りにくい。ところが、 I_ω の場合は、横軸を ω 、縦軸を ωI_ω とすると、 $\omega = 1/\tau$ の所にピークがあらわれる。



宿題:

- 33 (25 点) (3.1.19) 式は、実は定常過程という仮定だけでは導けない。実際、(3.1.30) 式は (3.1.19) 式を満たしていないように見える。線形ランジュバン方程式 (3.1.26) 式は、 $\langle R(t)R(t') \rangle = D\delta(t-t')$ として、 $D = 2\gamma \langle X^2 \rangle$ とすれば、 $X(t)$ は定常過程であると示せるので、これは、他に仮定が必要なことを示している。それは何かを考えなさい。
- 34 (30 点) 実際に不規則に時間変化する変数のデータから I_ω を数値的に求めなさい。
- 35 (15 点) 線形ランジュバン方程式の場合、FP 方程式を経由しなくても、すなわち 2.2 の仮定がなりたっていないなくても、Wiener-Khinchin の定理を使えば、第 2 種揺動散逸定理は証明できる。特にブラウン運動を考えて、アインシュタインの関係式を導きなさい。

36 (10 点) 熱雑音の回路における相関関数 (3.1.42) 式の I_ω を求めよ。

3.3 時間遅れの応答 (11月18日)

目標 時間遅れの線形応答の式を覚える。その式が線形応答の範囲で一般的な式であることを理解する。

- 線形応答は、外場が小さいときに応答が外場に比例する現象で、広く見られる。
- 応答は過去の外場が影響することがある。その時の式の形。
- 線形応答は、線形ランジュバン方程式から計算できる。
- 応答を表す関数 $\alpha(t)$ ((3.3.2) 式参照) は、外場によらない。

- 目次**
- (1) はじめに
 - (2) 時間遅れの式
 - (3) 線形ランジュバン方程式による例
 - (4) まとめと補足

- 仮定**
1. (a) 外場 $f(t)$ が充分弱い。
 (b) $f(t) = 0$ の時、定常過程。
 (c) 未来の時刻の外場は、現在の応答に影響しない。(因果律)
 2. 不規則に時間変化する変数 $X(t)$ が線形ランジュバン方程式

$$\dot{X}(t) = -\gamma X(t) + R(t) + f(t) \quad (3.3.1)$$

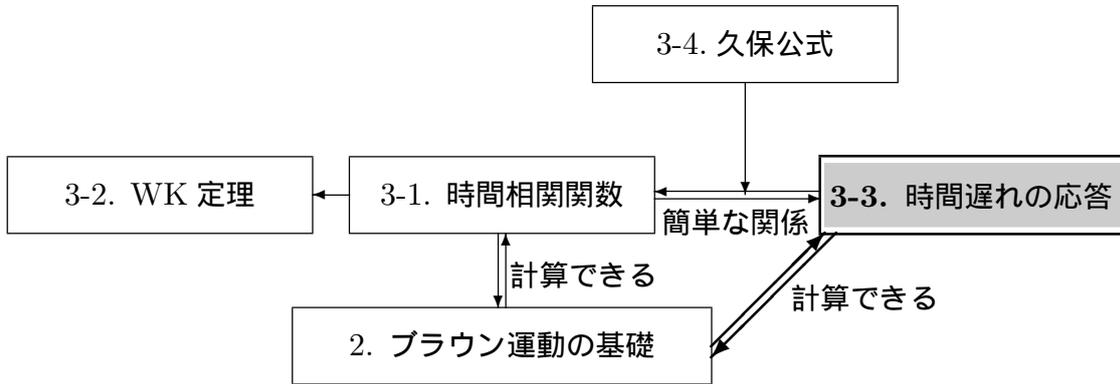
($R(t)$ はランダム力) にしたがって、外場 $f(t)$ に依存する物理量 $x(t)$ は $x(t) = \langle X(t) \rangle$ で与えられる。

- 結論**
1. 時間おくれの線形応答は一般的に次の式で書ける。

$$x(t) = \int_{-\infty}^t \alpha(t-t') f(t') dt' \quad (3.3.2)$$

2.
$$\alpha(t) = e^{-\gamma t} \quad (3.3.3)$$

例題 1次元のコロイド粒子を中心位置が時間変化するレーザーでトラップする。粒子の位置を $X = X(t)$ とすると、レーザーのポテンシャルが $u(X) = k(X - x_0(t))^2/2$ で書ける時、 $x(t) = \langle X(t) \rangle$ を求めなさい。ただし、 $x_0(t) = A \cos \omega t$ とする。

(1) はじめに
流れ

オームの法則

$$I = \frac{V}{R} \quad : \text{電圧 } V \text{ を外場と見ると電流 } I(\text{応答}) \text{ が外場に比例} \quad (3.3.4)$$

他に外場と応答が比例関係にあるものはあるか?

まとめると、

$$\boxed{\text{物理量 } x(\text{応答}) \propto \text{外場 } f} : \text{線形応答}$$

線形応答は多くの現象で見られる。ただし、外場が小さいときに成立。例えばオームの法則で

$$I = \frac{V}{R} + \alpha_2 V^2 + \alpha_3 V^3 + \dots \quad : \text{テーラー展開} \quad (3.3.5)$$

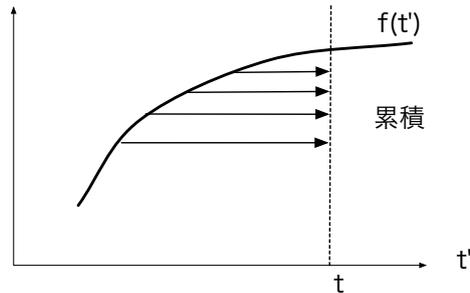
V/R 以外の項は、 V が小さいとき無視できる。

(2) 時間遅れの式

外場 f が時間変化するとき ($f = f(t)$)、物理量 x がすぐに応答するとは限らない。

例 日射 (外場 $f(t)$) と気温 (応答 x)。日射は正午がピークだが、気温のピークは正午からずれる。これは時間遅れの応答を表す。

今の時刻 t の応答は過去の時刻 t' からの影響の累積。



今の時刻 t に対する、過去の時刻 t' の単位時間あたりの寄与を $x(t, t')$ とすると、

$$x(t) = \int_{-\infty}^t x(t, t') dt' \quad (3.3.6)$$

仮定1a から、応答が $f(t')$ に比例する (線形応答) とするので、

$$x(t, t') = \alpha(t, t') f(t') \quad (3.3.7)$$

例 日射の例で考えると

$f(t')$ 時刻 t' の単位時間あたりの日射量。

$x(t, t')$ 時刻 t の気温に対する時刻 t' の日射による寄与。

外場が無いとき定常過程とすると (仮定1b)、

$$\alpha(t, t') = \alpha(t - t') \quad (3.3.8)$$

以上より (3.3.2) が導ける。ただし、積分の上限は t になっている。これは、未来の外場は影響しないという仮定1c から来ている。

(3) 線形ランジュバン方程式による例

線形ランジュバン方程式に外場 $f(t)$ を加える。 $R(t)$ をランダム力とすると、

$$\dot{X}(t) = -\gamma X(t) + R(t) + f(t) \quad (3.3.9)$$

$x(t) = \langle X(t) \rangle$ と考える (仮定2)。両辺平均をとると、 $\langle R(t) \rangle = 0$ 、 $\langle f(t) \rangle = f(t)$ だから、

$$\langle \dot{X}(t) \rangle = -\gamma \langle X(t) \rangle + f(t) \quad (3.3.10)$$

$\langle \dot{X}(t) \rangle = d \langle X(t) \rangle / dt = \dot{x}(t)$ だから、

$$\dot{x}(t) = -\gamma x(t) + f(t) \quad (3.3.11)$$

(3.3.11) 式は係数変化法で解くことが出来る (付録参照)。 $t = t_0$ のとき $x = x(t_0)$ とすると、

$$x(t) = e^{-\gamma(t-t_0)}x(t_0) + \int_{t_0}^t e^{-\gamma(t-t')}f(t')dt' \quad (3.3.12)$$

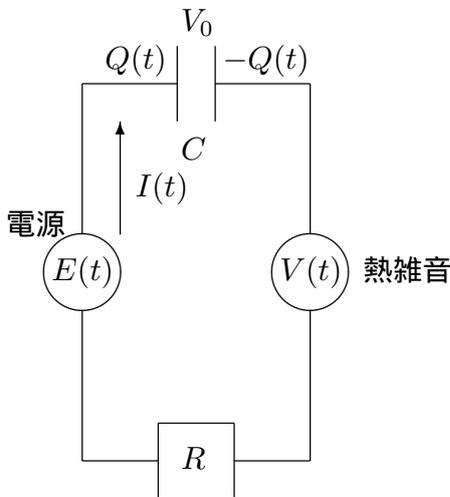
ここで、 t_0 は外場をかけ始める時間とする。

$t_0 \rightarrow -\infty$ とすると、 $e^{-\gamma(t-t_0)} = e^{-\gamma t + \gamma t_0} \rightarrow 0$ だから、右辺第1項は0になる。2項目の積分の下限を $-\infty$ にして、

$$x(t) = \int_{-\infty}^t e^{-\gamma(t-t')}f(t')dt' \quad (3.3.13)$$

つまり、 $\alpha(t) = \exp[-\gamma t]$

例 1. 熱雑音の回路



電圧が時間変化する電源 $E(t)$ を考えると、コンデンサーにかかる電圧は、 $Q(t)/C$ だから、

$$\frac{Q(t)}{C} + RI = V(t) + E(t) \quad (3.3.14)$$

$I = \dot{Q}(t)$ で、

$$\dot{Q}(t) = -\frac{Q(t)}{RC} + \frac{V(t)}{R} + \frac{E(t)}{R} \quad (3.3.15)$$

これは、(3.3.9) 式で、 $X(t) = Q(t)$ 、

$$\gamma = \frac{1}{RC}, \quad f(t) = \frac{E(t)}{R} \quad (3.3.16)$$

とおくのと同一。したがって、(3.3.13) 式から

$$q(t) = \langle Q(t) \rangle = \int_{-\infty}^t e^{-\frac{(t-t')}{CR}} \frac{E(t')}{R} dt' \quad (3.3.17)$$

となる。

$$q(t) = \int_{-\infty}^t \alpha_E(t-t')E(t')dt' \quad (3.3.18)$$

と書いて、 $E(t)$ に対する応答を考えると、

$$\alpha_E(t) = \frac{1}{R} \exp\left[-\frac{t}{CR}\right] \quad (3.3.19)$$

例 2. 例題の答え

ランジュバン方程式は、

$$\dot{X}(t) = -\gamma \frac{du(X(t))}{dX} + R(t) \quad (3.3.20)$$

$$= -\gamma k(X - x_0(t)) + R(t) \quad (3.3.21)$$

これは、(3.3.9) 式で、 $\begin{cases} \gamma \rightarrow \gamma k \\ f \rightarrow \gamma k x_0(t) \end{cases}$ としたものと同じだから、

$$x(t) = \langle X(t) \rangle = \int_{-\infty}^t \alpha(t-t') \gamma k x_0(t') dt' \quad (3.3.22)$$

で、

$$\alpha(t) = e^{-\gamma k t} \quad (3.3.23)$$

となる。

$x_0(t) = A \cos \omega t = \Re A e^{i\omega t}$ (\Re は実部を表す記号) だから、(3.3.23) 式とともに、(3.3.22) 式に代入すると、

$$x(t) = \Re \int_{-\infty}^t e^{-\gamma k(t-t')} \gamma k A e^{i\omega t'} dt' \quad (3.3.24)$$

$$= \Re e^{-\gamma k t} \int_{-\infty}^t \gamma k A \exp[\gamma k t' + i\omega t'] dt' \quad (3.3.25)$$

$$= \Re e^{-\gamma k t} \left[\gamma k A \frac{\exp[\gamma k t' + i\omega t']}{\gamma k + i\omega} \right]_{-\infty}^t \quad (3.3.26)$$

$t' \rightarrow -\infty$ で $e^{\gamma k t'} \rightarrow 0$ だから

$$= \Re \gamma k A \frac{e^{i\omega t}}{\gamma k + i\omega} \quad (3.3.27)$$

$$= \gamma k A \frac{\gamma k}{\gamma^2 k^2 + \omega^2} \cos \omega t + \gamma k A \frac{\omega}{\gamma^2 k^2 + \omega^2} \sin \omega t \quad (3.3.28)$$

$\sin \omega t$ に比例する項は、レーザーの動きから位相がずれていることを表している。また、 $\omega \rightarrow$ 大にすると、 $x(t) \rightarrow 0$ となるが、これはレーザーの振動が速過ぎて、コロイドが動かないことを表している。

(4) まとめと補足

まとめ

- 線形応答: 物理量 (応答) $x \propto$ 外場 f
- 線形応答はいろいろな現象で見られる。
- 時間遅れがあると、(3.3.2) 式が成り立つ。
- 線形ランジュバン方程式の場合、 $\alpha(t)$ は (3.3.3) 式のように指数関数で表される。
具体例として特に熱雑音の回路は、(3.3.19) 式で表される。

補足: $\alpha(t)$ は外場によらない

$$\underbrace{x(t)}_{\text{外場に比例}} = \int_{-\infty}^t \underbrace{\alpha(t-t')}_{\text{外場を含まない}} \underbrace{f(t')}_{\text{外場}} dt' \quad (3.3.29)$$

$\alpha(t)$ が外場を含むと $x(t)$ は外場の 2 乗に依存することになる。したがって、 $\alpha(t)$ は $f(t)$ がどんな関数形でも変わらない。

付録: (3.3.11) 式を解いて、(3.3.12) 式を導く。

まず、 $f(t) = 0$ の方程式 $\dot{x}(t) = -\gamma x(t)$ を考えて、この方程式を解くと、

$$x(t) = C e^{-\gamma t} \quad (3.3.30)$$

C は、時間によらない定数だが、本当に解きたいのは、(3.3.11) 式だから、 $C = C(t)$ としてみる。 $x(t) = C(t) \exp[-\gamma t]$ を (3.3.11) 式に代入すると、 $\dot{x}(t) = \dot{C}(t) \exp[-\gamma t] - \gamma C(t) \exp[-\gamma t]$ だから、

$$\dot{C}(t) e^{-\gamma t} = f(t) \quad (3.3.31)$$

$$\dot{C}(t) = f(t) e^{\gamma t} \quad (3.3.32)$$

$$C(t) = \int^t f(t') e^{\gamma t'} dt' \quad (3.3.33)$$

積分は不定積分で、これから

$$x(t) = e^{-\gamma t} \int^t f(t') e^{\gamma t'} dt' \quad (3.3.34)$$

(3.3.34) 式は、特殊解で一般解は

$$x(t) = Ae^{-\gamma t} + \int_0^t e^{-\gamma(t-t')} f(t') dt' \quad (3.3.35)$$

A は、 $t = t_0$ の $x(t)$ の値から決まる定数で、 $t = t_0$ のとき $x = x(t_0)$ としたから、(3.3.12) 式が求まる。

宿題:

- 37 (24 点) 授業やプリントで説明した例以外に、時間遅れがあるときの線形応答の具体例を挙げなさい。① どのような状況で、② 何の外場をかけると、③ どのような変数が、④ どう応答するか、⑤ 線形応答の式を書いて具体的に説明しなさい。また、⑥ 応答に時間遅れがある原因を論じなさい。
- 38 (10 点) (3.3.2) 式は、線形応答の場合の一般的な式を表すが、応答 $x(t)$ が外場の 2 乗に比例する非線形応答の一般的な式はどうか。時間遅れを考慮して答えなさい。ただし、P60 の仮定は、すべて成り立っているとす。
- 39 (10 点) (3.3.2) 式の両辺をフーリエ変換して $x_\omega = \alpha_\omega f_\omega$ を示しなさい。ただし、 x_ω 、 f_ω は $x(t)$ 、 $f(t)$ のフーリエ変換した変数、

$$\alpha_\omega = \int_0^\infty \alpha(t) e^{i\omega t} dt \quad (3.3.36)$$

とする。

- 40 (15 点) $t \rightarrow \pm\infty$ で外場 $f(t) \rightarrow 0$ となる時、外場が系にした仕事

$$W = - \int_{-\infty}^\infty x(t) \dot{f}(t) dt \quad (3.3.37)$$

を α''_ω と f_ω を使って表しなさい。ただし、 f_ω は $f(t)$ のフーリエ変換、 α''_ω は、(3.3.36) 式で定義される α_ω の虚部を表し、(3.3.2) 式が成り立つとする。 W はパワーロスと呼ばれる。

- 41 (20 点) クラマースクローニツヒの関係式を調べ、レポートしなさい。ただし、記号は授業と同じものを使いなさい。

3.4 久保公式 (11月25日)

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。
- 久保公式は遷移確率を使って証明出来る。
- 久保公式には主な仮定が3つあり(下の仮定2~4)、その3つが重要。
- 久保公式により、外場の応答から時間相関関数を得ることが出来る。

- 目次 (1) はじめに
(2) 久保公式の証明
(3) 応用例
(4) 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。ただし、 $f(t)$ は外場、 $x(t)$ は外場に
応答する物理量とする。さらに、

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。また、外場のもとでの平均を $\langle \dots \rangle_{\text{neq}}$ とすると、 $x(t) = \langle X(t) \rangle_{\text{neq}}$ が成り立つ。
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、 $\beta = 1/(k_B T)$
4. $E(x) = E_0(x) - x f(t)$ が成り立つ。ただし、 $E_0(x)$ は外場が0の時のエネルギーを表す。

結論

$$x(t) = \int_{-\infty}^t \alpha(t-t') f(t') dt' \quad (3.4.1)$$

で定義される $\alpha(t)$ に対して

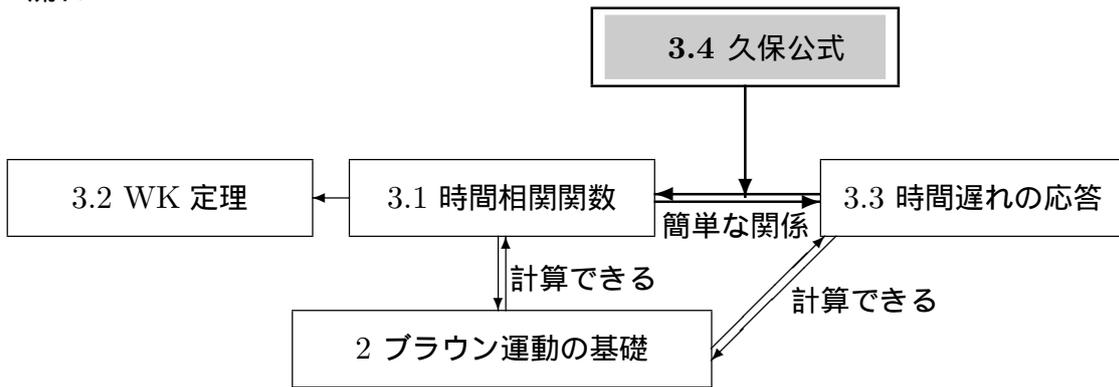
$$\text{久保公式} \quad \boxed{\alpha(t) = -\beta \langle \dot{X}(t) X(0) \rangle} \quad (3.4.2)$$

ここで、 $\langle \dots \rangle$ は $f(t) = 0$ の平衡分布で平均を取る。

例題 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:



これまで 3.1 では、時間相関関数:

$$\varphi(t) = \langle X(t)X(0) \rangle \quad (3.4.3)$$

($X(t)$ は不規則に時間変化する変数)、3.3 で線形応答:

$$x(t) = \int_{-\infty}^t \alpha(t-t')f(t')dt' \quad (3.4.4)$$

を説明した。

この 2 つは無関係に見えるが、実は久保公式によって関係づけられる。

熱雑音の例 具体的に求めた例で (3.4.2) 式を調べる。

- (3.1.42) 式

$$\langle Q(t)Q(0) \rangle = Ck_B T \exp\left[-\frac{t}{CR}\right] \quad (3.4.5)$$

- (3.3.19) 式: この場合、 $\alpha_E(t)$ が $\alpha(t)$ だから、

$$\alpha_E(t) = \frac{1}{R} \exp\left[-\frac{t}{CR}\right] \quad (3.4.6)$$

両方とも、 $e^{-t/(CR)}$ が共通しているので、 $\langle Q(t)Q(0) \rangle$ と $\alpha_E(t)$ は関係ありそうだ。実際、

$$\dot{\phi}(t) = \langle \dot{Q}(t)Q(0) \rangle = -\frac{Ck_B T}{CR} \exp\left[-\frac{t}{CR}\right] = -k_B T \alpha_E(t) \quad (3.4.7)$$

だから、 $\beta = 1/(k_B T)$ とすると、

$$\alpha_E(t) = -\beta \dot{\phi}(t) \quad (3.4.8)$$

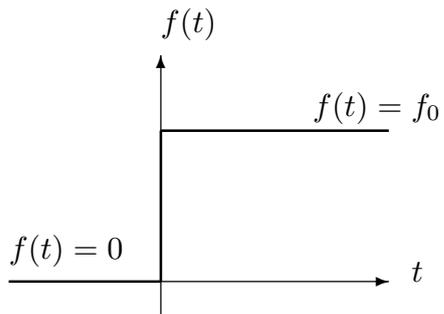
(2) 久保公式の証明

流れ

- ① 特定の外場をかける。別の外場でも OK(65 ページ参照)
- ② 遷移確率の復習と出発の式
- ③ 遷移確率の展開^{*3}

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。



$$f(t) = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ f_0 & t \geq 0 \end{cases} \quad (3.4.9)$$

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、

$$x(t) = \Psi(t)f_0 + \Psi_2(t)f_0^2 + \Psi_3(t)f_0^3 + \dots \quad (3.4.10)$$

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

$\Psi(t)$ 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、

$$x(t) = \int_{-\infty}^t \alpha(t-t')f(t')dt' + \Psi_2(t)f_0^2 + \Psi_3(t)f_0^3 + \dots \quad (3.4.11)$$

^{*3} 東京大学の佐々先生に教えて頂きました。

(3.4.9) 式を代入すると、

$$= \int_0^t \alpha(t-t') f_0 dt' + \Psi_2(t) f_0^2 + \Psi_3(t) f_0^3 + \dots \quad (3.4.12)$$

$\tau = t - t'$ に変数変換する。 $d\tau = -dt'$ で、積分範囲は、 $t' = t$ のとき $\tau = 0$ 、 $t' = 0$ のとき $\tau = t$ だから、

$$= \int_0^t \alpha(\tau) d\tau f_0 + \Psi_2(t) f_0^2 + \Psi_3(t) f_0^3 + \dots \quad (3.4.13)$$

したがって、(3.4.10) 式と比べれば、

$$\Psi(t) = \int_0^t \alpha(\tau) d\tau \quad (3.4.14)$$

となっていることがわかる。 $\Psi(t)$ は、緩和関数と呼ばれ、(3.4.14) 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。

遷移確率

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

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、

平衡分布

$$f(t) = f_0 \quad P_{\text{eq}}(x; f_0) \propto \exp[-\beta E(x)] = \exp[-\beta E_0(x) + \beta x f_0] \quad (3.4.15)$$

$$f(t) = 0 \quad P_{\text{eq}}(x; 0) \propto \exp[-\beta E_0(x)] \quad (3.4.16)$$

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。

$$(2.4.2) \text{ 式} \quad P(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} T(x, x', t; f_0) P_{\text{eq}}(x'; 0) dx' \quad (3.4.17)$$

$$(2.4.3) \text{ 式} \quad P_{\text{eq}}(x; f_0) = \int_{-\infty}^{\infty} T(x, x', t; f_0) P_{\text{eq}}(x'; f_0) dx' \quad (3.4.18)$$

$$(3.1.48) \text{ 式} \quad \langle X(t)X(0) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} x T(x, x', t; 0) dx x' P_{\text{eq}}(x'; 0) dx' \quad (3.4.19)$$

ここで、(3.4.17) 式は、仮定 2 から $P_0(X) = P_{\text{eq}}(x; 0)$ とした。

また、

$$x(t) = \langle X(t) \rangle_{\text{neq}} = \int_{-\infty}^{\infty} xP(x, t)dx \quad (3.4.20)$$

だから、(3.4.17) 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

(3.4.17) 式を f_0 で展開して f_0^2 以上を無視する。(3.4.17) 式で f_0 を含んでいるのは、 $T(x, x', t; f_0)$ だけだが、 $T(x, x', t; f_0)$ の f_0 依存性はあらわには分らないので、工夫が必要。(3.4.18) 式を使う。 $P_{\text{eq}}(x; f_0)$ の f_0 依存性は仮定3 と仮定4 より与えられているので、(3.4.18) 式から $T(x, x', t; f_0)$ の f_0 依存性を $P_{\text{eq}}(x; f_0)$ の f_0 依存性に移す。そのために (3.4.17) 式を変形して $P_{\text{eq}}(x'; f_0)$ を無理矢理つくる。

(3.4.15) 式と (3.4.16) 式から

$$P_{\text{eq}}(x; 0) = \exp[-\beta x f_0] P_{\text{eq}}(x; f_0) C(f_0) \quad (3.4.21)$$

$C(f_0)$ は規格化定数。ここでは、 $C(f_0) = 1$ として証明する (宿題 43 参照)。これを (3.4.17) 式に代入すると、

$$P(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} T(x, x', t; f_0) \exp[-\beta x' f_0] P_{\text{eq}}(x'; f_0) dx' \quad (3.4.22)$$

$\exp[-\beta x' f_0]$ がなければ、(3.4.18) 式が使える。そこで、 $\exp[-\beta x' f_0]$ を f_0 で展開する。

$$\exp[-\beta x' f_0] = 1 - \beta x' f_0 + (f_0 \text{ の 2 次以上の項}) \quad (3.4.23)$$

これを (3.4.22) に代入

$$P(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} T(x, x', t; f_0) P_{\text{eq}}(x'; f_0) dx' + \int_{-\infty}^{\infty} T(x, x', t; f_0) (-\beta x' f_0) P_{\text{eq}}(x'; f_0) dx' + (f_0 \text{ の 2 次以上の項}) \quad (3.4.24)$$

(3.4.18) から

$$= P_{\text{eq}}(x; f_0) + \int_{-\infty}^{\infty} T(x, x', t; f_0) (-\beta x' f_0) P_{\text{eq}}(x'; f_0) dx' + (f_0 \text{ の 2 次以上の項}) \quad (3.4.25)$$

後はひたすら f_0 で展開する。 $P_{\text{eq}}(x; f_0)$ は、(3.4.15) 式と (3.4.16) 式から

$$P_{\text{eq}}(x; f_0) = \exp[\beta x f_0] P_{\text{eq}}(x; 0) \quad (3.4.26)$$

f_0 で展開して

$$= P_{\text{eq}}(x; 0)(1 + \beta x f_0 + f_0 \text{ の 2 次以上の項}) \quad (3.4.27)$$

次に、(3.4.25) 式の 2 項目被積分関数を展開する。それぞれの項は、 $T(x, x', t; f_0)$ が f_0 の 1 次以上、 $-\beta x' f_0$ が f_0 の 1 次、 $P_{\text{eq}}(x'; f_0)$ が f_0 の 1 次以上の項を含むから、

$$\begin{aligned} T(x, x', t; f_0)(-\beta x' f_0)P_{\text{eq}}(x'; f_0) \\ = T(x, x', t; 0)(-\beta x' f_0)P_{\text{eq}}(x'; 0) + (f_0 \text{ の 2 次以上の項}) \end{aligned} \quad (3.4.28)$$

(3.4.27) 式と (3.4.28) 式をあわせると、

$$\begin{aligned} P(x, t) = P_{\text{eq}}(x; 0) + \beta x f_0 P_{\text{eq}}(x; 0) - \int_{-\infty}^{\infty} T(x, x', t; 0) \beta x' f_0 P_{\text{eq}}(x'; 0) dx' \\ + (f_0 \text{ の 2 次以上の項}) \end{aligned} \quad (3.4.29)$$

これで、 $P(x, t)$ を f_0 で展開出来た。

(3.4.29) 式を (3.4.20) 式に代入すると、

$$\begin{aligned} x(t) = \int_{-\infty}^{\infty} x P_{\text{eq}}(x; 0) dx + \int_{-\infty}^{\infty} x \beta x f_0 P_{\text{eq}}(x; 0) dx \\ - \int_{-\infty}^{\infty} x \int_{-\infty}^{\infty} T(x, x', t; 0) \beta x' f_0 P_{\text{eq}}(x'; 0) dx' dx + (f_0 \text{ の 2 次以上の項}) \end{aligned} \quad (3.4.30)$$

$$\begin{aligned} = \langle X \rangle + \beta \langle X^2 \rangle f_0 - \int_{-\infty}^{\infty} x \int_{-\infty}^{\infty} T(x, x', t; 0) \beta x' f_0 P_{\text{eq}}(x'; 0) dx' dx \\ + (f_0 \text{ の 2 次以上の項}) \end{aligned} \quad (3.4.31)$$

3 項目は (3.4.19) 式を使うと

$$= \langle X \rangle + \beta \langle X^2 \rangle f_0 - \beta \langle X(t)X(0) \rangle f_0 + (f_0 \text{ の 2 次以上の項}) \quad (3.4.32)$$

$\langle X \rangle = 0$ を仮定して

$$x(t) = \beta \langle X^2 \rangle f_0 - \beta \langle X(t)X(0) \rangle f_0 + (f_0 \text{ の 2 次以上の項}) \quad (3.4.33)$$

(3.4.10) 式と比べると、

$$\Psi(t) = \beta \langle X^2 \rangle - \beta \langle X(t)X(0) \rangle \quad (3.4.34)$$

したがって、

$$\alpha(t) = \dot{\Psi}(t) = -\beta \langle \dot{X}(t)X(0) \rangle \quad (3.4.35)$$

(3) 応用例 (例題の解答)

レーザートラップのコロイド系で久保公式を考える。仮定4を確かめる為に、今、運動エネルギーを無視すると、

$$E(x) = u(x) = \frac{k}{2}(x - x_0(t))^2 = \frac{k}{2}x^2 - kxx_0(t) + x_0(t)^2 \quad (3.4.36)$$

最後の項 $x_0(t)^2$ は x によらないので、カノニカル分布に寄与しない。したがって、 $E(x)$ をあらためて

$$E(x) = \frac{k}{2}x^2 - kxx_0(t) \quad (3.4.37)$$

とおくことにする。 $f(t) = kx_0(t)$ とすれば、

$$E(x) = \frac{k}{2}x^2 - xf(t) \quad (3.4.38)$$

とかけるので、仮定4を満たす。

したがって、

$$x(t) = \int_{-\infty}^t \alpha(t-t')kx_0(t')dt', \quad \alpha(t) = -\beta \langle \dot{X}(t)X(0) \rangle \quad (3.4.39)$$

今、(3.4.9) 式のようにレーザーを変動させると、

$$x_0(t) = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ x_0 & t \geq 0 \end{cases} \quad (3.4.40)$$

と書けるから、(3.4.34) 式を使って、

$$x(t) = \Psi(t)kx_0 = \beta \langle X^2 \rangle kx_0 - \beta \langle X(t)X(0) \rangle kx_0 \quad (3.4.41)$$

$P_{\text{eq}}(x) \propto e^{-\beta kx^2/2}$ だから、 $\langle X^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 P_{\text{eq}}(x)dx = k_B T/k$ なので、

$$x(t) = x_0 - \beta \langle X(t)X(0) \rangle kx_0 \quad (3.4.42)$$

となり、

$$\langle X(t)X(0) \rangle = \frac{x_0 - x(t)}{\beta k x_0} = \langle X^2 \rangle \left\{ 1 - \frac{x(t)}{x_0} \right\} \quad (3.4.43)$$

2つめのイコールは、 $(\beta k)^{-1} = \langle X^2 \rangle$ を使った。これで、レーザーを動かしたときの応答 $x(t)$ から相関関数 $\langle X(t)X(0) \rangle$ がわかる。

緩和関数 $\Psi(t)$ は、レーザーを急に動かしたときに、コロイドが不安定な位置から安定な位置に緩和する時間変化を表す。

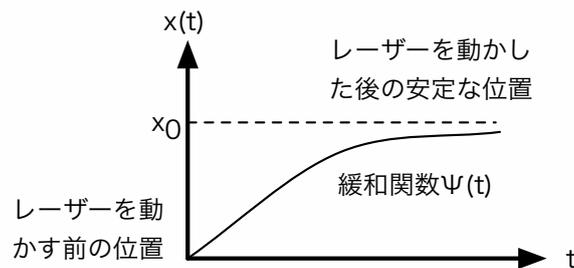


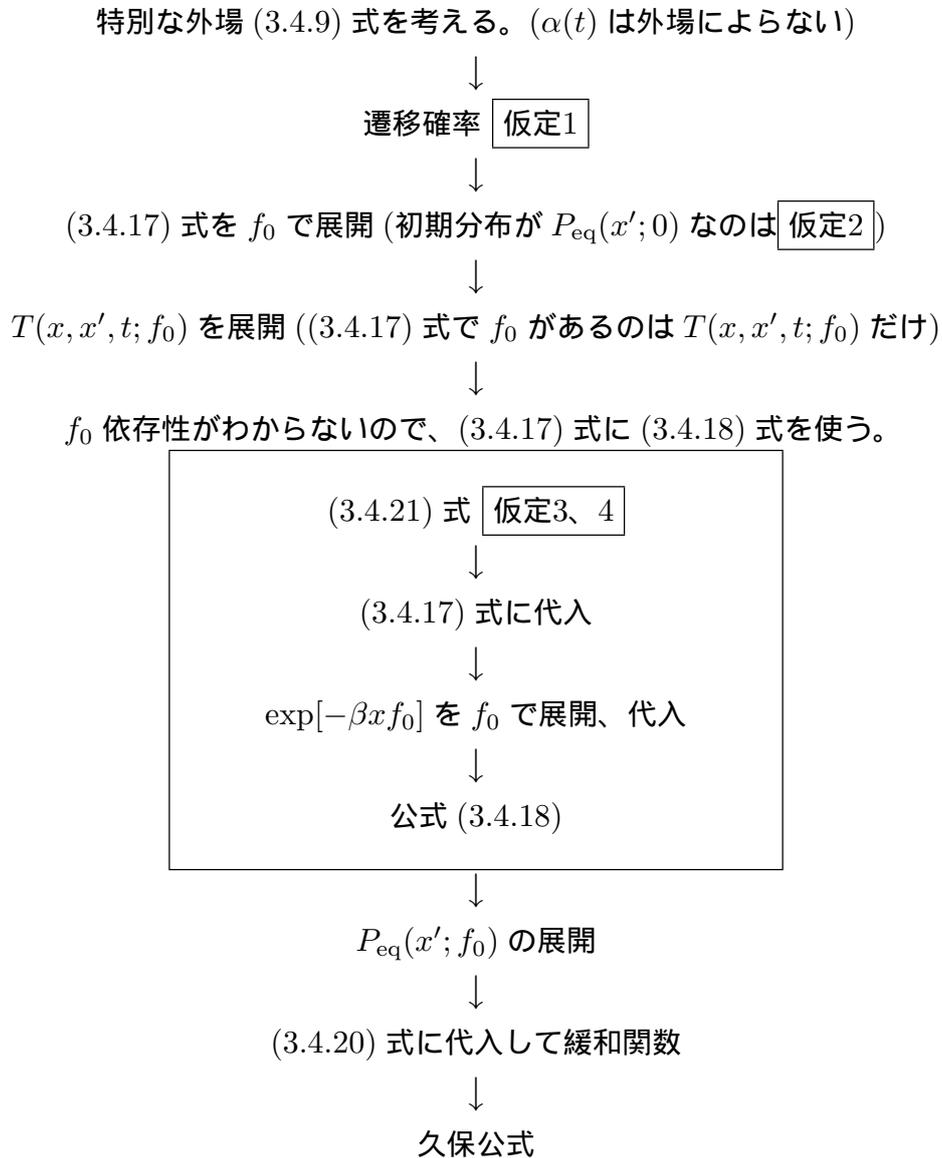
図 3.4.1 緩和関数

また、(3.4.43) 式の導出には久保公式しか使っていないので、コロイドの運動がブラウン運動でなくても、例えばランジュバン方程式にしたがっていても成り立つ。P.67 の仮定1~4 さえ成り立っていればよい。

(4) まとめと仮定について

証明まとめ

どこに仮定が使われたかに注意すること。



仮定 1 について

久保公式に重要な仮定は 2、3、4 で仮定1 は文献によって、別のものに置き換わっていることがある。

1. 久保 (1956 年): ブラウン運動でなく、量子力学 (この授業では扱っていない)。
2. 多くの文献: 熱浴のない孤立系。運動方程式が決定論にしたがう。

3. この授業: 確率過程を含む。遷移確率さえあればよい。
2. でも遷移確率は定義できるので、3. は 2. を含む。

仮定 2 について

最近、仮定2 が成り立たない系の研究が盛ん。例えば、ガラス系等では外場をかける前に非平衡状態になっていることが多い。急に温度を下げると、下げた温度に対する平衡状態になるのに時間がかかるため、非平衡状態になりやすい。横軸に相関関数、縦軸に緩和関数を取ってグラフを描くと、(3.4.34) 式から傾きが $-\beta$ の直線になるはずだが、ガラス系では相関関数のある値によって折れ曲がる折れ線グラフが得られる。これは、仮定2 が成り立っていないために起こる。折れ線グラフの一部の傾きは $-\beta$ となっているが、別の部分では傾きが $-\beta$ からずれる。この $-\beta$ でない傾きから有効温度というものを定義することがある。

仮定 3 について

平衡分布は、カノニカル分布でなければいけない。例えばミクロカノニカル分布では久保公式は成り立たない。温度の一定の環境で考えるために、公式に β が表れる。

また、仮定3 は、「外場が変化しない」場合についての仮定だが、「仮定 1 について」で説明した 1 と 2 の証明では、カノニカル分布が必要なのは外場が 0 の時だけだ。0 でない場合には仮定は必要ない。つまり、この仮定は遷移確率を使った証明だけに必要ということになる。

仮定 4 について

この仮定があるため、講義で行った証明は、外場として電場、外部電圧、磁場、レーザーの中心等に限定される。これらは、エネルギーに含まれるので仮定4 を満たす。温度差や濃度差等でも線形応答は考えられるが、仮定4 は満たさないの、ここでの証明は使えない。ただし、この場合でも似た公式が成り立つ。その証明は、別の仮定が必要。

宿題:

- 42 (10 点) 分子によっては光を当てると電子状態が大きく変わるものがある。そのような分子の原子間の振動を考えると、振動の中心が電子状態でずれるとしよう。この振動が次の線形ランジュバン方程式

$$\dot{q}(t) = -\gamma\{q(t) - q_0\} + R(t) \quad (3.4.44)$$

にしたがうとき、平均値 $\langle q(t) \rangle$ の時間変化を、線形応答の式を使って計算しなさい。ただし、 $q(t)$ は振動する2つの原子の間の距離を表し、簡単のため1次元で考える。また、光を当てる前の電子状態 (基底状態) では、 $q_0 = 0$ だが、光をあてた後の電子状態 (励起状態) では $q_0 = q_{ex}$ となる。さらに、光による電子状態の変化は速くすぎて原子の運動は追従できないとする。つまり光をあてた瞬間に q_0 は0から q_{ex} に変化する。

- 43 (15点) 授業では、(3.4.21) 式の $C(f_0)$ を1とおいたが、一般的には1ではない。 $C(f_0) \neq 1$ の場合に、久保公式を証明しなさい。
- 44 (30点) N 個の変数 ($\{X_\mu(t)\} = X_1(t), X_2(t), \dots, X_N(t)$) と外場 ($\{f_\mu(t)\} = f_1(t), f_2(t), \dots, f_N(t)$) があるときの久保公式を考えよう。P67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、

$$E(\{x_\mu\}) = E_0(\{x_\mu\}) - \sum_{\mu}^N x_{\mu} f_{\mu}(t) \quad (3.4.45)$$

と表される。このとき、多変数の久保公式

$$\alpha_{\mu,\nu}(t) = -\beta \langle \dot{X}_{\mu}(t) X_{\nu}(0) \rangle \quad (3.4.46)$$

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

$$\langle X_{\mu}(t) \rangle = \sum_{\nu}^N \int_{-\infty}^t \alpha_{\mu,\nu}(t-t') f_{\nu}(t') dt' \quad (3.4.47)$$

で、定義されている。

- 45 (30点) 第1種揺動散逸定理について調べなさい。久保公式との違いを議論しなさい。
- 46 (10点) 線形ランジュバン方程式が成り立つ場合、もっと正確には、3.3で行った仮定2(P.60)が成り立つ場合、

$$\alpha''_{\omega} = \frac{\omega\beta}{2} \tilde{\varphi}(\omega) \quad (3.4.48)$$

を証明しなさい。ただし、 α_{ω} は、(3.3.36) 式で定義される α_{ω} の虚部を表し、 $\beta = 1/(k_B T)$ 、 $\tilde{\varphi}(\omega)$ は (3.2.4) 式で定義される。

- 47 (30点) 液体に局所的な外場 $f(t) = f_0(t)\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$ をかける。応答として液体の密度 $\rho(\mathbf{r}) \equiv \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ を取ったとき、線形応答と久保公式を書きなさい。ただし、 \mathbf{r}_i は、 i 番目の液体粒子の位置を表す。また、中間散乱関数と動的構造因子が何かを調べ、久保公式との関係を議論しなさい。

- 48 (10 点) P. 22 で説明したスチルベンの異性化反応において、久保公式はどのように書けるか議論しなさい。
- 49 (25 点) 多変数の久保公式は、以下の仮定が成り立つ時に証明できる。すなわち、
- (a) $X_\mu = X_\mu(t), \mu = 1, \dots, n$ は、不規則に時間変化する物理量。その分布は、フォッカー・プランク (FP) 方程式にしたがう。
 - (b) X_μ の分布は、外場をかける前は、外場 0 の平衡状態。
 - (c) 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。
 - (d) $f_\mu(t), \mu = 1, \dots, n$ を外場とすると、 $E(\{x_\mu\}) = E_0(\{x_\mu\}) - \sum_\mu^N x_\mu f_\mu(t)$ 電荷を持った粒子が電場の中でブラウン運動する時、上の仮定は成り立たない。どの仮定が成り立たないか答えなさい。 X_1 を荷電粒子の位置、 X_2 を速度と考えよ。
- 50 (30 点) 久保公式があるいは、宿題 45 で議論した第 1 種揺動散逸定理の例を挙げなさい。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第 1 種揺動散逸定理を書き、説明しなさい。また、授業で説明した仮定を満たしているかどうかを論じなさい。ただし、授業で説明したものと宿題で扱ったもの (37 を含む) を除く。参照した文献は名前を明らかにすること。
- 51 (30 点) 久保公式の仮定 (P.67) が成り立たない線形応答の例を調べなさい。どんな現象で、応答と外場は何か、成り立たない仮定はどれで、 $\alpha(t)$ がどのように表されるか答えなさい。ただし、(4) で議論したものは除く。

4 緩和過程と相反定理

4.1 緩和過程の現象論 (12月2日)

目標 緩和現象を表す一般的な式があることを理解する。具体的には以下のことを分
かる。

- 緩和過程は時間が充分経てば必ず平衡状態に達する。
- 様々な緩和過程の式が1つの形 ((4.1.1) 式) にまとめられる。
- その式が「時間が充分経てば必ず平衡状態に達する」という性質を表すことが
数学的に証明できる。

目次 (1) 4. の流れ
(2) 緩和過程
(3) 緩和過程を表す一般式
(4) 数学的な性質
(5) まとめ

仮定 ある量 $x = x(t)$ が次の式にしたがう。

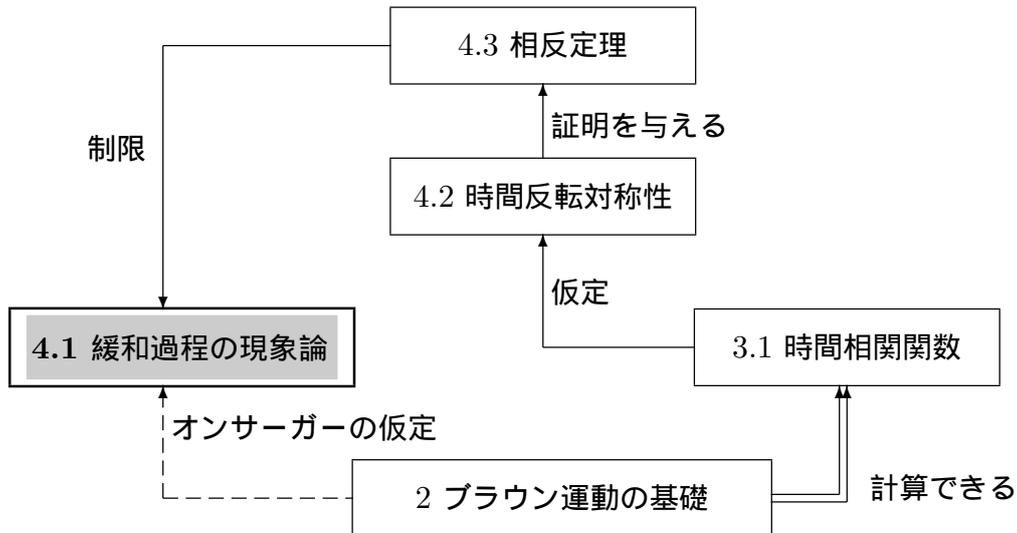
$$\dot{x}(t) = L' \frac{dS'(x)}{dx} \quad (4.1.1)$$

ただし、 $S'(x)$ は極値が1つしかなくて、それが最大。その値が x の平衡値。さら
に、 $L' > 0$

結論 $x(t)$ は、 $t \rightarrow \infty$ で、必ず平衡値に達する。

例題 磁化など臨界温度 T_c を持つ系で、温度 $T > T_c$ では指数関数的に緩和する場合
も、 $T = T_c$ では、べき ($t^{-\alpha}$) になることが知られている (critical slowing down)。
この現象を (4.1.1) 式で説明しなさい。

(1) 4の流れ



(2) 緩和過程

1 はじめにで、「ゆらぎ」と「緩和」を中心に講義をしようと言った。これまで、2 ブラウン運動の基礎では、ランダム力が「ゆらぎ」に、第2種揺動散逸定理の所で散逸が「緩和」に対応する。3 線形応答理論では、時間相関関数が「ゆらぎ」に対応し、応答（緩和関数 $\Psi(t)$ ）が「緩和」に対応する。

4 では、緩和が中心となる。

緩和過程の例（復習）

クイズ: 1 を思い出して例を挙げなさい。

緩和過程は1方向にしか起こらない。非平衡状態から平衡状態に変化はするが、その逆、平衡状態から非平衡状態に変化する事はない。

(3) 緩和過程を表す一般式

緩和過程は次の一般的な式で書かれる事が多い。ある物理量を $x = x(t)$ として、

$$\dot{x}(t) = L' \frac{dS'(x)}{dx} \quad (4.1.2)$$

- L' と $S'(x)$ の $'$ は、ランジュバン方程式と区別するため (4.3 の「オンサーガーの仮定」参照)。
- $S'(x)$ は P.79 の仮定を満たし、 $L' > 0$ 。

- ランダム力が無いので、確率的でない。つまり、ゆらがない。

ランジュバン方程式 — 確率論

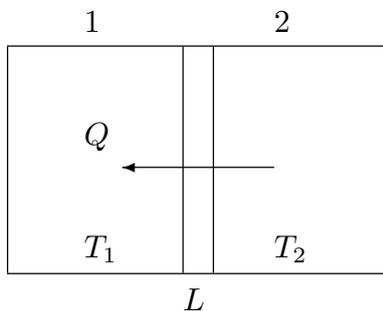
(4.1.2) 式 — 決定論

多変数 $\{x_\mu(t)\} = \{x_1(t), x_2(t), \dots, x_n(t)\}$ の場合は、 $x_\mu = x_\mu(t)$ として、

$$\dot{x}_\mu(t) = \sum_{\nu} L'_{\mu\nu} \frac{\partial S'(\{x_\mu(t)\})}{\partial x_\nu} \quad (4.1.3)$$

例 1. 内部エネルギーと熱の移動

温度の違う 2 つの箱があって熱を交換する。



熱が通る壁の厚みを L 、熱伝導率を κ とすると、壁を通して 2 の箱から 1 の箱に流れる熱量 Q は、

$$Q = \kappa S \frac{\Delta T}{L} \quad (4.1.4)$$

S は壁の断面積、 ΔT は 2 つの箱の温度差 ($T_2 - T_1$) を表す。1 の箱の内部エネルギーを E_1 とすると、その時間変化は、

$$\dot{E}_1 = Q \quad (4.1.5)$$

(4.1.4) 式を代入すると、

$$\dot{E}_1 = \kappa S \frac{\Delta T}{L} \quad (4.1.6)$$

(4.1.6) 式は、(4.1.2) 式の形に書けるだろうか。これを考えるために次の対応を考える。

x : 1 の箱の内部エネルギー E_1

$S'(x)$: 2 つの箱全体のエントロピー

(エントロピーの性質から P.79 の仮定を満たす)

それぞれの箱のエントロピーを S_1 、 S_2 、エネルギーを E_1 、 E_2 とすると、

$$S_1 = S_1(E_1), \quad S_2 = S_2(E_2), \quad S' = S_1(E_1) + S_2(E_2) \quad (4.1.7)$$

2 つの箱のエネルギーは保存するため、 $E_1 + E_2 = E$ として、

$$S'(x) = S'(E_1) = S_1(E_1) + S_2(E - E_1) \quad (4.1.8)$$

両辺を $x = E_1$ で微分すると

$$\frac{dS'(x)}{dx} = \frac{dS'(E_1)}{dE_1} = \frac{dS_1(E_1)}{dE_1} - \frac{dS_2(E_2)}{dE_2} \Big|_{E_2=E-E_1} \quad (4.1.9)$$

エントロピーを内部エネルギーで微分すると温度の逆数だから

$$= \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \approx \frac{1}{T^2}(T_2 - T_1) \quad (4.1.10)$$

ここで、 T_1 と T_2 の差が小さいと仮定して、 $T_1 \sim T_2 \sim T$ とした。 $\Delta T = T_2 - T_1$ だから (4.1.6) 式に代入すると、

$$\dot{x} = \dot{E}_1 = \frac{\kappa S}{L} T^2 \frac{dS'(x)}{dx} \quad (4.1.11)$$

(4.1.11) 式は、 $L' = \kappa S T^2 / L$ とすると、(4.1.6) 式が (4.1.2) 式と対応する事を示している。ここでは後のために、 $L' = L_{11}$ とする。

$$\dot{E}_1 = \frac{L_{11}}{T^2}(T_2 - T_1) \quad (4.1.12)$$

(4.1.12) 式から、 $L_{11} > 0$ のとき、

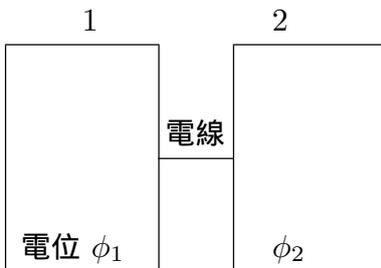
$$T_2 > T_1 \quad \dot{E}_1 > 0 \quad \text{箱 2 から箱 1 へ熱が流れる。}$$

$$T_1 > T_2 \quad \dot{E}_1 < 0 \quad \text{箱 1 から箱 2 へ熱が流れる。}$$

つまり、高温から低温に熱が流れる。逆は起こらない。

例 2. 電位差と電流

2つの箱を電線でつなぎ電圧をかける。



電線を 2 から 1 に流れる電流を I 、抵抗を R とすると、オームの法則から

$$I = \frac{1}{R}(\phi_2 - \phi_1) \quad (4.1.13)$$

箱 1 の電荷を q_1 とすると、 $\dot{q}_1 = I$ だから

$$\dot{q}_1 = \frac{1}{R}(\phi_2 - \phi_1) \quad (4.1.14)$$

次に (4.1.14) 式も (4.1.2) 式の形に書ける事を示す。そのために次の対応を考える。

x : 1の箱にたまる電荷 q_1
 $S'(x)$: 2つの箱全体のエントロピー

箱が1つしかない場合を考えると、

$$dE = TdS + \phi dq \quad (4.1.15)$$

ϕdq は、断熱的に電荷を dq 増やすのに必要な仕事。ゆえに

$$\left(\frac{\partial S}{\partial q}\right)_E = -\frac{\phi}{T} \quad (4.1.16)$$

2つの箱で考えると電荷は保存するので、 $q_1 + q_2 = q$

$$S'(E_1, q_1) = S_1(E_1, q_1) + S_2(E - E_1, q - q_1) \quad (4.1.17)$$

ゆえに

$$\left(\frac{\partial S'}{\partial q_1}\right)_{E_1} = -\frac{\phi_1}{T} + \frac{\phi_2}{T} = \frac{\phi_2 - \phi_1}{T} \quad (4.1.18)$$

(4.1.14) 式に代入すると、

$$\dot{x} = \dot{q}_1 = \frac{T}{R} \left(\frac{\partial S'}{\partial q_1}\right)_{E_1} = \frac{T}{R} \frac{dS'(x)}{dx} \quad (4.1.19)$$

$L' = T/R$ とすれば、この場合も (4.1.2) 式と対応 する。ただし、 $L' = L_{22}$ とする。

例 3. 電位差と熱の移動、温度差と電流

2変数 $\{x_1, x_2\} = \{E_1, q_1\}$ を考える。今度は (4.1.3) 式を出発点にする。

$$\dot{x}_\mu = \sum_{\nu=1}^2 L'_{\mu\nu} \frac{\partial S'}{\partial x_\nu} \quad (4.1.20)$$

ここで、 S' は全体のエントロピーとする。 $T_1 \sim T_2 \sim T$ の時、 $T_2 - T_1$ の2次以上を無視すると

$$\dot{E}_1 = \frac{L_{11}}{T^2} (T_2 - T_1) + \frac{L_{12}}{T} (\phi_2 - \phi_1) \quad (4.1.21)$$

$$\dot{q}_1 = \frac{L_{21}}{T^2} (T_2 - T_1) + \frac{L_{22}}{T} (\phi_2 - \phi_1) \quad (4.1.22)$$

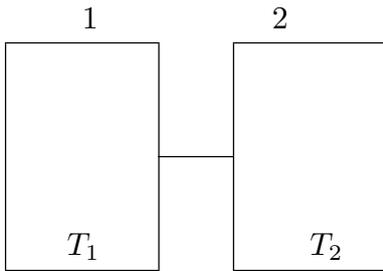
① $T_1 = T_2$ にして電圧をかける。(4.1.21) 式から

$$\dot{E}_1 = \frac{L_{12}}{T}(\phi_2 - \phi_1) \quad (4.1.23)$$

この式は、温度差がないのに、熱流が起こることを示している。

② 温度の違う2つの箱を電線でつなぐ。平衡状態では、 $\dot{q}_1 = 0$ だから、(4.1.22) 式から、

$$\frac{L_{21}}{T^2}(T_2 - T_1) + \frac{L_{22}}{T}(\phi_2 - \phi_1) = 0 \quad (4.1.24)$$



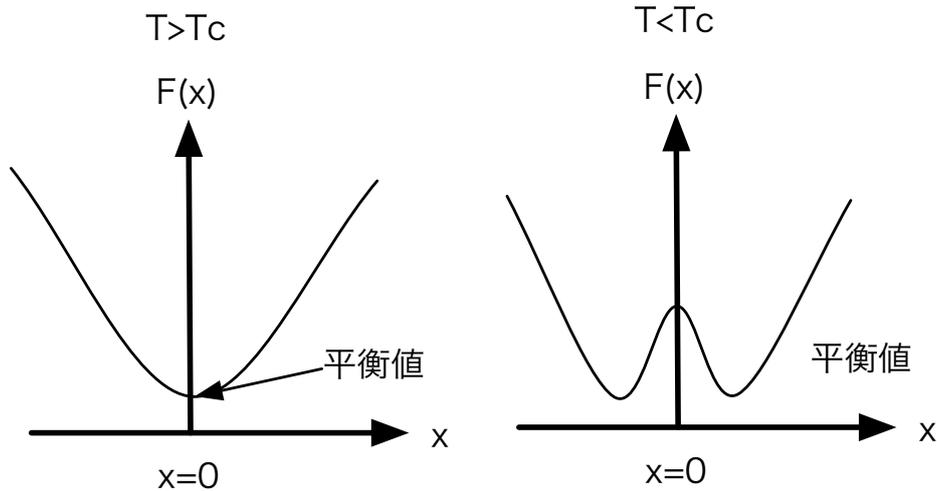
したがって、

$$\phi_2 - \phi_1 = \frac{-L_{21}}{TL_{22}}(T_2 - T_1) \quad (4.1.25)$$

の電圧が生じる。

例題の答え:

$S'(x)$ としてランダウの自由エネルギー F を取る。ランダウの自由エネルギーは、 x を磁化などの物理量にすると、 x の関数 $F = F(x)$ で書け、最小の値が平衡の値を表す。



そこで、 $S'(x) = -F(x)$ とすれば、平衡の値が $S'(x)$ の最大値に対応する。したがって、(4.1.2) 式は、

$$\dot{x}(t) = -L' \frac{dF(x)}{dx} \quad (4.1.26)$$

ここで、ランダウ理論にしたがうと

$$F(x) = F_0 + a(T - T_c)x^2 + bx^4 + \dots \quad (4.1.27)$$

ただし、 $F(x)$ は偶関数だと仮定した。

$T > T_c$ の時 x が小さければ x^4 以上の項は無視できるので、 $F(x) = F_0 + a(T - T_c)x^2$ として、(4.1.26) 式に代入

$$\dot{x}(t) = -\gamma x \quad (4.1.28)$$

ここで、 $\gamma = 2L'a(T - T_c)$ とした。この方程式の解は、 $x(t) = x(0)e^{-\gamma t}$ で指数関数的に平衡の値 ($x = 0$) に近づく。

$T = T_c$ の時 x^2 の項が 0 なので、 x が小さくても x^4 の項は無視できないが、 x^6 以上の項は無視できるので、

$$\dot{x}(t) = -4L'bx^3 \quad (4.1.29)$$

この方程式の解は、 $x(t) = (8L'bt + C)^{-1/2}$ でべき的に平衡の値 ($x = 0$) に近づく。

(4) 数学的な性質

(3) の例の 2 つとも、逆は起こらなかった。一般に (4.1.2) 式を満たす $x = x(t)$ はこの性質を持っているだろうか。答えは Yes だ。つまり、P.79 の仮定が成り立っているとき、 $x(t)$ は、 $t \rightarrow \infty$ で、必ず平衡値に達する。逆は起こらない。

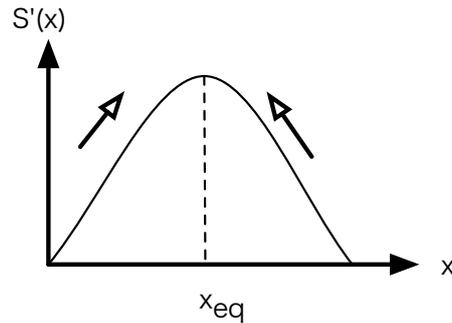
証明: まず、 S' の時間変化を考える。 $S' = S(x)$ だから

$$\frac{dS'(x)}{dt} = \frac{dS'(x)}{dx} \dot{x} \quad (4.1.30)$$

(4.1.2) 式を代入

$$= \frac{dS'(x)}{dx} L' \frac{dS'(x)}{dx} = L' \left(\frac{dS'(x)}{dx} \right)^2 \geq 0 \quad (4.1.31)$$

つまり、 $S'(x)$ は時刻とともに単調増加。 $S'(x)$ は必ず上がる。逆は起こらない。どこから出発しても、 $t \rightarrow \infty$ で x は平衡値。平衡値から別の値に変化する事は無い。



宿題:

- 52 (25 点) (3) の例 1. で、箱が 2 個でなく、 n 個横一列に並んでいるときの (4.1.3) 式を書きなさい。ただし、1 つの箱は両隣の箱としか熱のやりとりは出来ないとし、それぞれの箱の温度の差は充分小さいとする。 S' は、 n 個の箱全体のエントロピーと解釈できるか。
- 53 (30 点) コンデンサーと抵抗が 1 つずつつながっている回路で (4.1.2) 式を書きなさい。 $x = x(t)$ や $S'(x)$ を、何にすれば (4.1.2) 式が書けるか。また、コンデンサーと抵抗が 2 つずつつながっている場合はどうなるか。ただし、コンデンサーと抵抗は交互につながっている。
- 54 (30 点) 部屋の湿気の問題を緩和過程の現象論で考えよう。梅雨時など部屋の湿気が高いとき、窓を開けて湿気を外に出したい。ところが、外は雨が降っていて、部屋よりも湿度は高い。(4.1.2) 式を使って、窓を開けるのが良いか悪いか議論しなさい。また、外より部屋の方が温度が高いときはどうなるか、(4.1.3) 式で考えなさい。
- 55 (10 点) 境界の温度が T_0 で固定されている時に、次の熱伝導の方程式

$$\frac{\partial T(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \kappa \nabla^2 T(\mathbf{r}, t) \quad (4.1.32)$$

を考える。ここで、 $T(\mathbf{r}, t)$ は時刻 t 、3 次元空間での位置 \mathbf{r} の温度を、 κ は正の定数を表す。 $S(t) = - \int T(\mathbf{r}, t) \ln[T(\mathbf{r}, t)/(eT_0)] d\mathbf{r}$ の時間変化を考えることで、 $t \rightarrow \infty$ で $T(\mathbf{r}, t) \rightarrow T_0$ を示しなさい。

- 56 (30 点) 授業で扱ったものと宿題 52、53、54 以外について、(4.1.2) 式や (4.1.3) 式の例を挙げなさい。 $x(t)$ や $S(x)$ に対応する変数を具体的に説明し、方程式を書きなさい。参照した文献は名前を明らかにすること。

4.2 時間反転対称性 (12月9日)

目標 時間相関関数の新しい性質を理解し、その仮定 (時間反転対称性) を覚える。具体的には以下のことを分かる。

- 孤立系の分布は、初期値が確定しないことにより起こる。
- 時間反転対称性はある変数変換についての方程式の性質。
- 孤立系の時間反転対称性から、時間相関関数の新しい性質が導ける。

- 目次 (1) はじめに
(2) 時間反転対称性
(3) 時間相関関数の性質
(4) まとめ

- 仮定 1. 定常過程
2. 時間相関関数を時間反転対称性を満たす孤立系で定義する。
3. ある複数の量 $\{X_\mu\} = \{X_1, X_2, \dots\}$ を考え、それらの量は位置を表す l 番目の正準変数 q_l だけの関数とする。 $X_\mu = X_\mu(\{q_l\})$ 。

結論 時間相関関数について、次の事が成り立つ。

$$\langle X_\mu(t)X_\nu(0) \rangle = \langle X_\mu(-t)X_\nu(0) \rangle \quad (4.2.1)$$

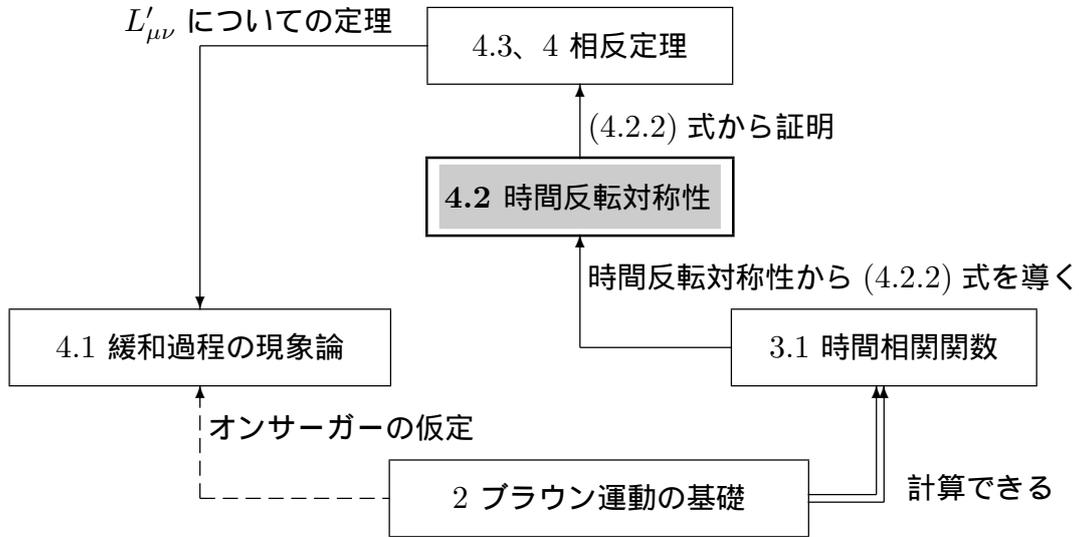
さらに、定常過程から $\langle X_\mu(-t)X_\nu(0) \rangle = \langle X_\nu(t)X_\mu(0) \rangle$ なので、

$$\langle X_\mu(t)X_\nu(0) \rangle = \langle X_\nu(t)X_\mu(0) \rangle \quad (4.2.2)$$

例題 スチルベンの異性化反応で、2重結合まわりの回転角を $\Theta = \Theta(t)$ (t は時間)、スチルベンからある一定の距離内にある溶媒分子の数を $N = N(t)$ としたとき、相関関数 $\langle \Theta(t)N(0) \rangle$ と $\langle N(t)\Theta(0) \rangle$ は等しいことを示せ。

(1) はじめに

4.2 の位置付け



孤立系

水中に溶かしたブラウン粒子で説明すると、

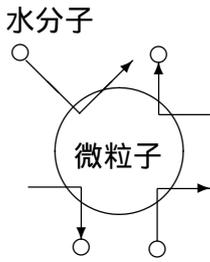


図 4.2.1

これまでの扱い: 微粒子の運動だけに注目。残りはランダム力と考える。



孤立系: 水分子を含めたすべての自由度で考える。

微粒子の位置と運動量: \mathbf{R}, \mathbf{P}

水分子の位置と運動量: $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots$

これらをまとめて $\{q_l, p_l\}$ と書く

孤立系での分布

孤立系ではすべての自由度で初期値を決めるとその後の時間発展は一意的に決まる。その場合に、分布は生じるのだろうか。

ランジュバン方程式では、分布の要因として① ランダム力、② 初期値、の2つを考えた。孤立系では、① は無いが、② を考える事が出来る。つまり、孤立系の分布は初期値が要因。

孤立系の平均と時間相関関数

今、ある量 $X(t)$ が考えている系の全ての粒子の位置と運動量 $\{q_l(t), p_l(t)\}$ の関数とする。

$$X(t) = X(\{q_l(t), p_l(t)\}) \tag{4.2.3}$$

孤立系を考えているので、 $q_l(t), p_l(t)$ は初期値 $q_l(0), p_l(0)$ を与えれば、ニュートン方程式により完全に決まる。つまり、 $X(t)$ は $q_l(0), p_l(0)$ と t の関数で書ける。

$$X(t) = X(\{q_l(t), p_l(t)\}) = f(t, \{q_l(0), p_l(0)\}) \quad (4.2.4)$$

$q_l(0), p_l(0)$ が分かれば、 $q_l(t), p_l(t)$ が完全に分かって、 $X(t)$ も分かる。しかしながら、 $q_l(0), p_l(0)$ は完全には分からないので、分布を考える。今、 $\rho(\{q_l, p_l\})$ を孤立系の分布関数とすると、平均値は、

$$\langle X(t) \rangle = \int d\Gamma f(t, \{q_l, p_l\}) \rho(\{q_l, p_l\}) \quad (4.2.5)$$

と書ける。ここで、 $q_l(0) = q_l, p_l(0) = p_l$ で、 $d\Gamma = \prod_l dq_l dp_l$ 。

平衡分布 $\rho_{\text{eq}}(\{q_l, p_l\})$ を使って、平衡状態の時間相関関数を次の様に表すことができる。

$$\langle X(t)X(0) \rangle = \int d\Gamma f(t, \{q_l, p_l\}) X(\{q_l, p_l\}) \rho_{\text{eq}}(\{q_l, p_l\}) \quad (4.2.6)$$

\uparrow
 $X(t)$

\uparrow
 初期
 (t=0)
 の X

\uparrow
 初期値で平均

X が 2 個以上ある時も同様に

$$\langle X_\mu(t)X_\nu(0) \rangle = \int d\Gamma f_\mu(t, \{q_l, p_l\}) X_\nu(\{q_l, p_l\}) \rho_{\text{eq}}(\{q_l, p_l\}) \quad (4.2.7)$$

(2) 時間反転対称性

微分方程式の一般的な関係

n 個の変数 $\{X_1, X_2, \dots, X_n\} = \{X_\mu\}$ に対する常微分方程式を考える。

$$\dot{X}_\mu(t) = F(\{X_\mu(t)\}), \quad \mu = 1, \dots, n \quad (4.2.8)$$

一般に次の定理が証明できる。

定理 ある変数変換 $t \rightarrow t' = h(t)$, $X_\mu \rightarrow X'_\mu = g_\mu(\{X_\mu\})$ を考える。 t について逆に解いて $t = j(t')$ とし、 $X'_\mu(t')$ を

$$X'_\mu(t') \equiv g_\mu(\{X_\mu(j(t'))\}), \quad \mu = 1, \dots, n \quad (4.2.9)$$

で定義した時、逆に解いて $X_\mu(t)$ を $X'_\mu(t')$ で表し^{*4}、(4.2.8) 式に代入すると、

$$\dot{X}'_\mu(t') = F(\{X'_\mu(t')\}), \quad \mu = 1, \dots, n \quad (4.2.10)$$

が得られる時、

$$X_\mu(t) \text{ が (4.2.8) 式の解であれば、 } X'_\mu(t') \text{ も (4.2.8) 式の解。}$$

証明は宿題 57 参照。

孤立系でのニュートン方程式

$V(\{q_l(t)\})$ をポテンシャル、 m を質量とすると、

$$\dot{q}_l(t) = \frac{p_l(t)}{m} \quad (4.2.11)$$

$$\dot{p}_l(t) = -\frac{\partial V(\{q_l(t)\})}{\partial q_l(t)}, \quad l = 1, \dots, n \quad (4.2.12)$$

は、次の変数変換 (時間反転) に対して形を変えない。(時間反転対称性)

$$t \rightarrow t' = -t, \quad (4.2.13)$$

$$q_l \rightarrow q'_l = q_l, \quad p_l \rightarrow p'_l = -p_l \quad (4.2.14)$$

なぜなら、

$$q'_l(t') \equiv q_l(-t'), \quad p'_l(t') \equiv -p_l(-t') \quad (4.2.15)$$

として、これを逆に解くと、

$$q_l(t) = q'_l(t'), \quad p_l(t) = -p'_l(t') \quad (4.2.16)$$

両辺を t で微分すると、 $t' = -t$ だから

$$\dot{q}_l(t) = -\dot{q}'_l(t'), \quad \dot{p}_l(t) = \dot{p}'_l(t') \quad (4.2.17)$$

^{*4} 具体的には、 $X'_\mu = g_\mu(\{X_\mu\})$ を逆に解いて $X_\mu = k(\{X'_\mu\})$ とすると、 $X_\mu(t) = k(\{X'_\mu(t')\})$ とすれば良い。

(4.2.15) 式と (4.2.17) 式を (4.2.11) 式と (4.2.12) 式に代入、 $-t = t'$ だから、

$$-\dot{q}'_i(t') = \frac{-p'_i(t')}{m} \quad (4.2.18)$$

$$\dot{p}'_i(t') = -\frac{\partial V(\{q'_i(t')\})}{\partial q'_i(t')} \quad (4.2.19)$$

これらの式は、(4.2.11) 式と (4.2.12) 式と同じ形をしている。したがって、定理から

$$\boxed{q_i(t), p_i(t) \text{ という解があれば、} q_i(-t), -p_i(-t) \text{ も解}}$$

だと分る。

例: 自由粒子 (1次元)

$$\dot{q}(t) = \frac{p(t)}{m} \quad (4.2.20)$$

$$\dot{p}(t) = 0 \quad (4.2.21)$$

は、

$$q(t) = vt + c \quad (4.2.22)$$

$$p(t) = mv \quad (4.2.23)$$

という解を持つ。ただし、 v と c は定数を表す。

この解に変数変換をほどこすと、

$$q'(t') = q(-t') = -vt' + c \quad (4.2.24)$$

$$p'(t') = -p(-t') = -mv \quad (4.2.25)$$

これにより、 $q(-t), -p(-t)$ が (4.2.20) 式と (4.2.21) 式を満たす事は容易に分る。

初期値

定理でつくった解の初期値もわかる。すなわち、 $q_i(t), p_i(t)$ の初期値を q_i^0, p_i^0 とすると、 $q_i(0) = q_i^0, p_i(0) = p_i^0$ となる。新しい解 $q_i(-t), -p_i(-t)$ の初期値は、 $q_i(0), -p_i(0)$ だから、これは $q_i^0, -p_i^0$ と表せる。

特に $q_i(t)$ の一般解を $q_i(t) = q_i(t, \{q_i^0, p_i^0\})$ と書くと、 $q_i(-t)$ は $q_i(-t, \{q_i^0, p_i^0\})$ と書けるが、これは初期値が $q_i^0, -p_i^0$ の解だから、 $q_i(t, \{q_i^0, -p_i^0\})$ と書ける。つまり、

$$\boxed{q_i(-t, \{q_i^0, p_i^0\}) = q_i(t, \{q_i^0, -p_i^0\})} \quad (4.2.26)$$

(3) 時間相関関数の性質

今、 $X_\mu = X_\mu(t), \mu = 1, \dots, n$ を q_l だけの関数 ($X_\mu(t) = X_\mu(\{q_l(t)\})$) とする。この場合でも、(4.2.4) 式のように書くことが出来て、初期値を q_l, p_l と書くと、

$$X_\mu(t) = X_\mu(\{q_l(t)\}) = f_\mu(t, \{q_l, p_l\}) \quad (4.2.27)$$

と表せる。

(4.2.27) 式から

$$X_\mu(-t) = X_\mu(\{q_l(-t)\}) = f_\mu(-t, \{q_l, p_l\}) \quad (4.2.28)$$

一方、(4.2.26) 式から

$$q_l(-t) = q_l(-t, \{q_l, p_l\}) = q_l(t, \{q_l, -p_l\}) \quad (4.2.29)$$

これを代入して、

$$X_\mu(-t) = X_\mu(\{q_l(-t)\}) = X_\mu(\{q_l(t, \{q_l, -p_l\})\}) = f_\mu(t, \{q_l, -p_l\}) \quad (4.2.30)$$

したがって、

$$f_\mu(-t, \{q_l, p_l\}) = f_\mu(t, \{q_l, -p_l\}) \quad (4.2.31)$$

この式を使って結論 (4.2.1) 式を証明する。

まず、 $X_\mu(-t) = f_\mu(-t, \{q_l, p_l\})$ だから、(4.2.7) 式から

$$\langle X_\mu(-t)X_\nu(0) \rangle = \int d\Gamma f_\mu(-t, \{q_l, p_l\}) X_\nu(\{q_l\}) \rho_{\text{eq}}(\{q_l, p_l\}) \quad (4.2.32)$$

(4.2.31) 式から

$$= \int d\Gamma f_\mu(t, \{q_l, -p_l\}) X_\nu(\{q_l\}) \rho_{\text{eq}}(\{q_l, p_l\}) \quad (4.2.33)$$

$p_l \rightarrow p'_l = -p_l$ に変数変換して、

$$\langle X_\mu(-t)X_\nu(0) \rangle = \int \prod_l dq_l dp'_l f_\mu(t, \{q_l, p'_l\}) X_\nu(\{q_l\}) \rho_{\text{eq}}(\{q_l, -p'_l\}) \quad (4.2.34)$$

ここで、

$$\rho_{\text{eq}}(\{q_l, -p_l\}) = \rho_{\text{eq}}(\{q_l, p_l\}) \quad (4.2.35)$$

つまり、初期値 p_l と $-p_l$ は同じ重み (宿題 61) ということを考慮すると、

$$\begin{aligned} \langle X_\mu(-t)X_\nu(0) \rangle &= \int \prod_l dq_l dp'_l f_\mu(t, \{q_l, p'_l\}) X_\nu(\{q_l\}) \rho_{\text{eq}}(\{q_l, p'_l\}) \\ &= \langle X_\mu(t)X_\nu(0) \rangle \end{aligned} \quad (4.2.36)$$

(4.2.1) 式の定性的な説明

簡単のために 1 次元 1 粒子で考える。その場合は、 $\{q_l, p_l\} = \{q, p\}$ となる。

(4.2.32) 式の被積分関数は、 $f_\mu(-t, \{q, p\})X_\nu(q)\rho_{\text{eq}}(\{q, p\})$ と書け、時間反転対称性から $f_\mu(-t, \{q, p\}) = f_\mu(t, \{q, -p\})$ となり、さらに、 $\rho_{\text{eq}}(\{q, p\}) = \rho_{\text{eq}}(\{q, -p\})$ だから、

$$f_\mu(-t, \{q, p\})X_\nu(q)\rho_{\text{eq}}(\{q, p\}) = f_\mu(t, \{q, -p\})X_\nu(q)\rho_{\text{eq}}(\{q, -p\}) \quad (4.2.37)$$

右辺は p で積分すれば、 $f_\mu(t, \{q, p\})X_\nu(q)\rho_{\text{eq}}(\{q, p\})$ を積分したものと同じになるので、(4.2.1) 式が導ける。

(4) まとめ

- 孤立系の分布は、初期値が要因 \longleftrightarrow ランジュバン系は、初期値 + ランダム力
- 時間反転対称性: 時間反転という変数変換に対して方程式の形が変わらない。
この性質があると、方程式の解にも特別な性質: $q_l(t)$ が解ならば $q_l(-t)$ も解。
- (4.2.2) 式は、次の 2 つの式から導ける。
 1. 時間反転対称性 \rightarrow (4.2.1) 式
ただし、 $\mu = \nu$ は定常過程からだけで導ける。
 2. 定常過程 $\rightarrow \langle X_\mu(-t)X_\nu(0) \rangle = \langle X_\nu(t)X_\mu(0) \rangle$
 2 つとも別の仮定から導ける事に注意しなさい。

付録: 仮定3 の代わりに

仮定 ある複数の量 $\{X_\mu\} = \{X_1, X_2, \dots\}$ を考え、これは q_l, p_l の関数とする。

$$X_\mu = X_\mu(\{q_l, p_l\}).$$

$$X_\mu(\{q_l, -p_l\}) = \epsilon_\mu X_\mu(\{q_l, p_l\}) \quad ; \epsilon_\mu = \pm 1 \quad (4.2.38)$$

と拡張したとき、

結論 時間相関関数について、次の事が成り立つ。

$$\langle X_\mu(t)X_\nu(0) \rangle = \epsilon_\mu \epsilon_\nu \langle X_\mu(-t)X_\nu(0) \rangle \quad (4.2.39)$$

あるいは、定常過程から $\langle X_\mu(-t)X_\nu(0) \rangle = \langle X_\nu(t)X_\mu(0) \rangle$ なので、

$$\langle X_\mu(t)X_\nu(0) \rangle = \epsilon_\mu \epsilon_\nu \langle X_\nu(t)X_\mu(0) \rangle \quad (4.2.40)$$

を示す。

仮定の例 水中の微粒子 (1 次元)、 $\{q_l, p_l\} = \{R, r_1, r_2, \dots, P, p_1, \dots\}$: R と P は微粒子の位置と運動量、 r_i と p_i は i 番目の水分子の位置と運動量。

$$\begin{aligned} \text{微粒子の位置、} & X_1(\{q_l, p_l\}) = q_1 = R, & \epsilon_1 &= 1. \\ \text{微粒子の速度、} & X_2(\{q_l, p_l\}) = p_1/M = P/M, & \epsilon_2 &= -1. \\ \text{水分子の運動エネルギー、} & X_3(\{q_l, p_l\}) = \sum_i p_i^2/(2m), & \epsilon_3 &= 1. \end{aligned}$$

運動量に対する (4.2.26) 式同様の関係式 $p_l(t)$ の一般解を $p_l(t) = p_l(t, \{q_l^0, p_l^0\})$ と書くと、(4.2.26) 式とまったく同じようにして

$$p_l(-t, \{q_l^0, p_l^0\}) = -p_l(t, \{q_l^0, -p_l^0\}) \quad (4.2.41)$$

が示せる。

証明

まず、(4.2.4) 式で t を $-t$ にすると、

$$X_\mu(-t) = X_\mu(\{q_l(-t), p_l(-t)\}) = f_\mu(-t, \{q_l, p_l\}) \quad (4.2.42)$$

ただし、初期値 $\{q_l^0, p_l^0\}$ を $\{q_l, p_l\}$ とした。 $q_l(-t)$ 、 $p_l(-t)$ に一般解 $q_l(-t, \{q_l, p_l\})$ 、 $p_l(-t, \{q_l, p_l\})$ を代入。

$$X_\mu(\{q_l(-t), p_l(-t)\}) = X_\mu(\{q_l(-t, \{q_l^0, p_l^0\}), p_l(-t, \{q_l^0, p_l^0\})\}) \quad (4.2.43)$$

(4.2.26) 式と (4.2.41) 式を使って、

$$X_\mu(\{q_l(-t), p_l(-t)\}) = X_\mu(\{q_l(t, \{q_l^0, -p_l^0\}), -p_l(t, \{q_l^0, -p_l^0\})\}) \quad (4.2.44)$$

(4.2.44) 式の右辺に仮定 (4.2.38) 式を代入して、

$$X_\mu(\{q_l(-t), p_l(-t)\}) = \epsilon_\mu X_\mu(\{q_l(t, \{q_l^0, -p_l^0\}), p_l(t, \{q_l^0, -p_l^0\})\}) \quad (4.2.45)$$

$f_\mu(t, \{q_l, p_l\})$ の定義 (4.2.4) 式から

$$= \epsilon_\mu f_\mu(t, \{q_l^0, -p_l^0\}) \quad (4.2.46)$$

結局

$$f_\mu(-t, \{q_l^0, p_l^0\}) = \epsilon_\mu f_\mu(t, \{q_l^0, -p_l^0\}) \quad (4.2.47)$$

が示せた。

これを使って、(4.2.7) 式から、

$$\langle X_\mu(-t)X_\nu \rangle = \int d\Gamma f_\mu(-t, \{q_l, p_l\}) X_\nu(\{q_l, p_l\}) \rho_{\text{eq}}(\{q_l, p_l\}) \quad (4.2.48)$$

$$= \int d\Gamma \epsilon_\mu f_\mu(t, \{q_l, -p_l\}) X_\nu(\{q_l, p_l\}) \rho_{\text{eq}}(\{q_l, p_l\}) \quad (4.2.49)$$

$p'_l = -p_l$ として、積分変数を変換すると、

$$= \int \prod_l dq_l dp'_l \epsilon_\mu f_\mu(t, \{q_l, p'_l\}) X_\nu(\{q_l, -p'_l\}) \rho_{\text{eq}}(\{q_l, -p'_l\}) \quad (4.2.50)$$

仮定(4.2.38) 式から

$$= \int \prod_l dq_l dp'_l \epsilon_\mu f_\mu(t, \{q_l, p'_l\}) \epsilon_\nu X_\nu(\{q_l, p'_l\}) \rho_{\text{eq}}(\{q_l, -p'_l\}) \quad (4.2.51)$$

さらに、(4.2.35) 式から、

$$= \int \prod_l dq_l dp'_l \epsilon_\mu f_\mu(t, \{q_l, p'_l\}) \epsilon_\nu X_\nu(\{q_l, p'_l\}) \rho_{\text{eq}}(\{q_l, p'_l\}) \quad (4.2.52)$$

$$= \epsilon_\mu \epsilon_\nu \langle X_\mu(t) X_\nu \rangle \quad (4.2.53)$$

宿題:

57 (10 点) P.90 の定理を証明しなさい。

58 (20 点) 次の KdV 方程式

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial^3 u}{\partial x^3} + 6u \frac{\partial u}{\partial x} = 0 \quad (4.2.54)$$

について、形を変えない変数変換を少なくとも 2 つ以上考え、ある特殊解 $u = 2 \operatorname{sech}^2(x - 4t)$ から新しい解をつくりなさい。

59 (30 点) 孤立系の平均 (4.2.5) 式と時間相関関数 (4.2.6) 式は、2.4 や 3.1 で説明したような遷移確率で表すことも出来る。孤立系の遷移確率を位相空間の関数として $T(\{q_l, p_l\}, \{q_l^0, p_l^0\}, t)$ と書いた時に、 $\langle X(t) \rangle$ と $\langle X(t)X(0) \rangle$ を $T(\{q_l, p_l\}, \{q_l^0, p_l^0\}, t)$ を使って表しなさい。また、

$$f(t, \{q_l^0, p_l^0\}) = \int U(\{q_l^0, p_l^0\}, \{q_l, p_l\}, t) X(\{q_l, p_l\}) d\Gamma \quad (4.2.55)$$

となるように $U(\{q_l^0, p_l^0\}, \{q_l, p_l\}, t)$ が定義できるとする。この場合、

$$U(\{q_l^0, p_l^0\}, \{q_l, p_l\}, t) = T(\{q_l, p_l\}, \{q_l^0, p_l^0\}, t) \quad (4.2.56)$$

とすれば、遷移確率を使った平均と時間相関関数の式が (4.2.5) 式と (4.2.6) 式に等しくなることを示しなさい。

- 60 (30 点) 宿題 59 で、文献を調べて (4.2.56) 式を証明しなさい。調べた文献は、明記すること。
- 61 (30 点) (4.2.35) 式を示しなさい。ただし、任意の物理量を平衡分布 $\rho_{\text{eq}}(\{q_l, p_l\})$ で平均すると、時間変化しないということを使え。
- 62 (10 点) P.87 の仮定 3. を拡張して X_μ に運動量をあらわす l 番目の正準変数 p_l も含めて $X_\mu = X_\mu(\{q_l, p_l\})$ にする。ただし、 $X_\mu(\{q_l, -p_l\}) = X_\mu(\{q_l, p_l\})$ を仮定したとき、同様に (4.2.1) 式を示しなさい。
- 63 (30 点) 4.1 で説明した現象論 ((4.1.2) 式や (4.1.3) 式) は、時間反転対称性を満たすかどうか答えなさい。また、そのことと、孤立系のニュートン方程式からこれらの方程式が導けるかどうかということとの関係を論じよ。
- 64 (30 点) 授業では、時間相関関数の性質 (4.2.1) 式を導くのに、時間反転対称性を仮定した。最近では、時間反転対称性よりも詳細釣合が強調されることがある。遷移確率に対して、P.33 の詳細釣合の式 (2.3.50) を仮定して、時間相関関数を P.42 の (3.1.1) 式のように与えた時、(4.2.1) 式を証明しなさい。

4.3 オンサーガーの相反定理 1(12月16日)

目標 相反定理を理解するための準備として、Thomson の関係式とオンサーガーの仮定を理解する。具体的には以下の程度で理解すれば良い。

- 熱起電力と Peltier 効果の間に Thomson の関係式という美しい関係が成り立つ。
- 相反定理が成り立つには、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。

目次 (1) 4.3 の位置づけ
(2) Thomson の関係式
(3) オンサーガーの仮定
(4) まとめ

仮定 オンサーガーの仮定: ある物理量 $X_\mu = X_\mu(t)$ が平衡値の近傍で不規則な運動をする時、次のランジュバン方程式にしたがう。

$$\dot{X}_\mu = \sum_\nu L_{\mu\nu} \frac{\partial S}{\partial X_\nu} + R_\mu(t) \quad (4.3.1)$$

ここで、 $R_\mu(t)$ はランダム力で

$$\langle R_\mu(t) \rangle = 0 \quad (4.3.2)$$

$$\langle R_\mu(t_1) R_\nu(t_2) \rangle = D_{\mu\nu} \delta(t_1 - t_2) \quad (4.3.3)$$

$$\langle g(\{X_\mu(0)\}) R_\mu(t) \rangle = 0 \quad t \geq 0 \quad (4.3.4)$$

を満たす。 $g(\{X_\mu(0)\})$ は、 $\{X_\mu(0)\} = X_1(0), X_2(0), \dots$ の多変数の任意関数を表す。さらに、平衡値から充分離れた所では、緩和過程の式 (4.1.3) 式

$$\dot{X}_\mu = \sum_\nu L'_{\mu\nu} \frac{\partial S'}{\partial X_\nu} \quad (4.3.5)$$

が成り立っている時、(4.3.1) 式と (4.3.5) 式の間には、

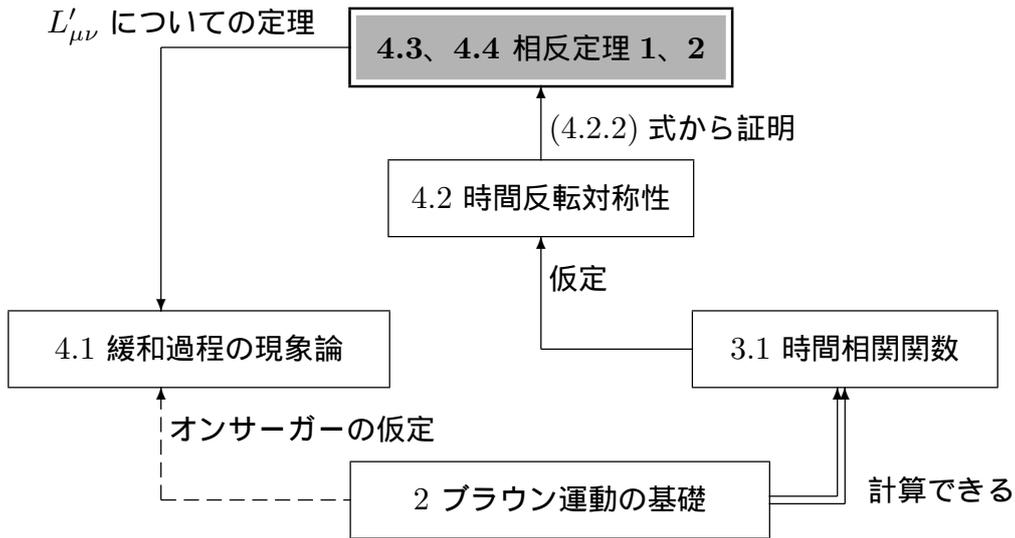
$$L'_{\mu\nu} = L_{\mu\nu} \quad S' = S \quad (4.3.6)$$

という関係がある。

結論 オンサーガーの仮定は、相反定理 $L'_{\lambda\mu} = L'_{\mu\lambda}$ の証明に使われる。

例題 2つの金属をつなげて温度差をつけると電圧が生じる(ゼーベック効果)が、その比例係数を測って、同じ金属に電流を流したときの吸熱(Peltier効果)量を得る方法を考えなさい。

(1) 4.3 の位置づけ

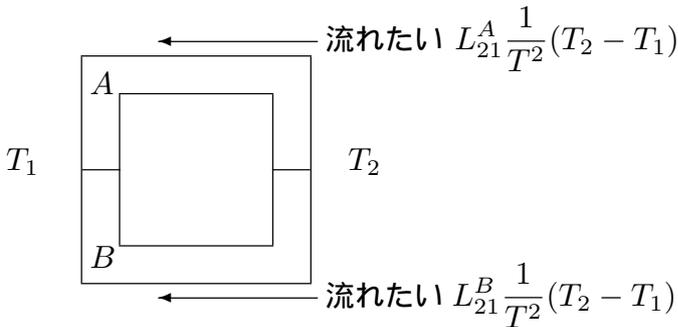


(2) Thomson の関係式

4.1 で説明した温度差により電位差が起こる現象や、電位差で熱流が起こる現象は、1種類の金属では測定できない(宿題 66 参照)。そこで、2種類の金属をつなげる。

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。(4.1.22)式に右辺の第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りたい。 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、

$$(L_{21}^A - L_{21}^B) \frac{1}{T^2} (T_2 - T_1) \quad (4.3.7)$$

に比例する電流が流れる。

図 4.3.1

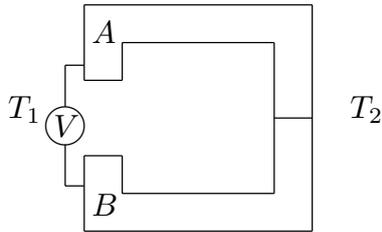


図 4.3.2

回路を切って電圧をはかると、

$$V = e_{AB}(T_2 - T_1) \quad \text{熱電対} \quad (4.3.8)$$

ここで、 e_{AB} は金属 A、B による比例係数。V は A の方が高い時に正に取る。

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。

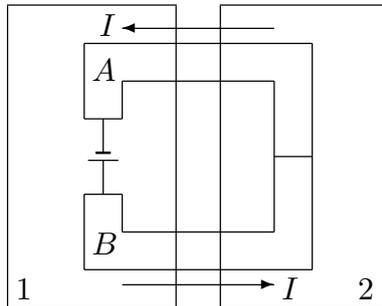


図 4.3.3

電流が流れ込むと Q 、流れ出すと $-Q$ の発熱があるとすると、金属 A は箱 1 に Q_A 、金属 B は $-Q_B$ の発熱を起こす。発熱が電流 I に比例するならば、箱 1 全体の発熱量は

$$Q_A - Q_B = \Pi_{AB} I \quad (4.3.9)$$

となる。ここで、 Π_{AB} は金属 A、B による比例係数。

Thomson の関係式

熱電対と Peltier 効果は、別の現象に見える。ところがこの 2 つの現象に対して、

$$\boxed{\frac{\Pi_{AB}}{T} = e_{AB}} \quad (4.3.10)$$

となる関係式が知られている (Thomson の関係式)。なぜこんなきれいな関係式が成り立つのだろうか。

(3) オンサーガーの仮定

緩和を表す (4.3.5) 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
ランダム力を除いた式

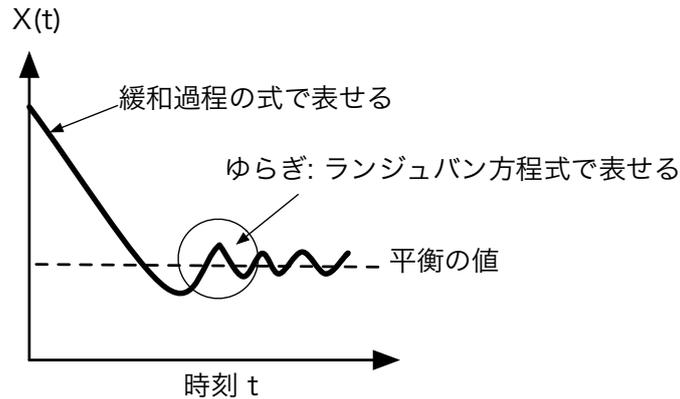


図 4.3.4

上の図でゆらぎの部分を拡大すると、ランダム力で平衡の値から離れていく部分と、平衡の値にもどる部分があることが分る。平衡の値にもどる部分は、ゆらぎの減衰と考えられるが、これはランジュバン方程式のランダム力を除いた式で表される。オンサーガーの仮定は、この式が緩和過程の式(4.1.3)式と同じになることを意味する。

宿題:

- 65 (10 点) (4.2.11) 式と (4.2.12) 式でポテンシャルが粒子間距離にしかよらない場合を考える。この時、 a をある実数として、 $q'_l = q_l + a$ 、 $p'_l = p_l$ 、 $t' = t$ という変数変換に対して、(4.2.11) 式と (4.2.12) 式が対称である (形を変えない) ことを示しなさい。 $q_l(t)$ 、 $p_l(t)$ という解があった時、定理から新しい解をつくりなさい。また、(4.2.26) 式と同様の関係式を導きなさい。
- 66 (20 点) 4.1 で説明した温度差により電位差が起こる現象や、電位差で熱流が起こる現象は、1 種類の金属では測定できない。つまり、(4.1.23) 式の \dot{E}_1 や (4.1.25) 式の電位差は、1 種類の金属では測れない。2 つの箱を 1 種類の金属でつないだとき、なぜこれらの現象を測定できないか答えなさい。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) P98 の 2 種類の金属をつなげて回路を閉じた熱起電力の図で、2 つ金属の抵抗が違う場合に流れる電流を計算しよう。(4.1.22) 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 $T_2 - T_1$ 、 T 、 L_{21}^A 、 L_{21}^B 、および A と B の抵抗 R_A 、 R_B で表せ。
- 68 (20 点) 熱電対 (ゼーベック効果) あるいは Peltier 効果を自分の実験に使っている

場合、どのように使っているかまとめなさい。

- 69 (25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 $S(x)$ が満たす条件は何か。

お知らせ:

宿題の締め切り: 単位の必要な人は宿題を

1月27日(水) 午後4:00

までに出して下さい。必ず手渡しにして下さい。

宿題のレポートについては、

<http://www.cmt.phys.kyushu-u.ac.jp/~A.Yoshimori/hguidan09.pdf>

に PDF ファイルを載せています。

4.4 オンサーガーの相反定理 2 (1月13日)

目標 相反定理とは何かを理解し、その仮定を覚える。証明の流れを理解する。後半は以下のことを分かる。

- オンサーガーの仮定の外、物理量 $X_\mu(t)$ が孤立系の性質を満たし、かつランジュバン方程式も成り立つと仮定する。
- 証明は、時間相関関数 $\langle X_\mu(t)X_\lambda(0) \rangle$ に対する短時間の展開を、非線型ランジュバン方程式で表して、同じ事をした $\langle X_\lambda(t)X_\mu(0) \rangle$ と時間相関関数の対称性を使って比較し、オンサーガーの仮定を使う。
- 相反定理から、Thomson の関係式が証明できる。

- 目次 (1) 証明の流れ
 (2) 定理の証明
 (3) Thomson の関係式の証明
 (4) まとめと補足

- 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. ある複数の量 $X_\mu = X_\mu(t)$ は、孤立系で定義されている (仮定1) だけでなく、ランジュバン方程式

$$\dot{X}_\mu = \sum_\nu L_{\mu\nu} \frac{\partial S}{\partial X_\nu} + R_\mu(t) \quad (4.4.1)$$

にもしたがう。ここで、 $R_\mu(t)$ はランダム力で、(4.3.2)、(4.3.3)、(4.3.4) 式を満たす。時間相関関数も孤立系とランジュバン方程式で定義したものが同じになる。

3. オンサーガーの仮定: $X_\mu = X_\mu(t)$ は、平衡から充分離れているとき、緩和過程の式

$$\dot{X}_\mu = \sum_\nu L'_{\mu\nu} \frac{\partial S'}{\partial X_\nu} \quad (4.4.2)$$

が成り立っていて、(4.4.1) 式と (4.4.2) 式の間で、

$$L'_{\mu\nu} = L_{\mu\nu} \quad (4.4.3)$$

結論 (4.4.2) 式について

$$L'_{\lambda\mu} = L'_{\mu\lambda} \quad (4.4.4)$$

例題 Thomson の関係式を導きなさい。

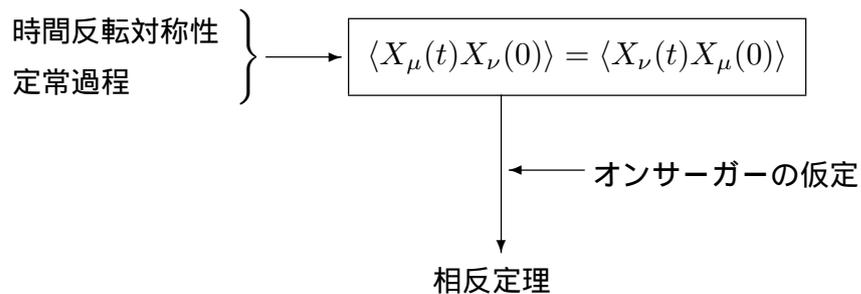
(1) 証明の流れ

使う公式

- 時間反転対称性 (仮定1) から、

$$\langle X_\mu(t) X_\nu(0) \rangle = \langle X_\nu(t) X_\mu(0) \rangle \quad (4.4.5)$$

- オンサーガーの仮定 (仮定3): (4.4.3) 式 $L'_{\mu\nu} = L_{\mu\nu}$



流れ

① $X_\mu(t)$ を $t = 0$ のまわりで テーラー展開

$$X_\mu(t) = X_\mu(0) + t\dot{X}_\mu(0) + \dots \quad (4.4.6)$$

↓

② $\dot{X}_\mu(0)$ にランジュバン方程式 (4.4.1) 式を代入
($X_\mu(t)$ のテーラー展開が t の 1 次までで、 $L_{\mu\nu}$ と S で書ける)

↓

③ $X_\mu(t)$ に $X_\nu(0)$ をかけて平均

↓

$\langle X_\mu(t)X_\nu(0) \rangle$ のテーラー展開ができる
(t の 1 次までで、 $L_{\mu\nu}$ と S で書ける)

↓

④ 計算すると S が消えて、 t に比例する項が $L_{\mu\nu}$ だけで書ける

↓

⑤ $\langle X_\nu(t)X_\mu(0) \rangle$ も同様に計算

↓

⑥ (4.4.5) 式 から $L_{\lambda\mu} = L_{\mu\lambda}$

↓

⑦ オンサーガーの仮定 (4.4.3) 式

↓

相反定理 $L'_{\lambda\mu} = L'_{\mu\lambda}$

(2) 定理の証明

$X_\mu(t)$ を $t = 0$ について、短い時間 t で展開する。

$$X_\mu(t) = X_\mu(0) + t\dot{X}_\mu(0) + \dots \quad (4.4.7)$$

(4.4.1) 式を代入

$$= X_\mu(0) + t \sum_{\nu} L_{\mu\nu} \left. \frac{\partial S(\{X_\mu\})}{\partial X_\nu} \right|_{X_\mu=X_\mu(0)} + tR_\mu(0) + \dots \quad (4.4.8)$$

$X_\lambda(0)$ 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、

$$\langle X_\lambda X_\mu(t) \rangle = \langle X_\lambda X_\mu \rangle + t \sum_\nu L_{\mu\nu} \left\langle X_\lambda \frac{\partial S(\{X_\mu\})}{\partial X_\nu} \right\rangle + \dots \quad (4.4.9)$$

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

$$\left\langle X_\lambda \frac{\partial S(\{X_\mu\})}{\partial X_\nu} \right\rangle = -\delta_{\lambda\nu} \quad (4.4.10)$$

を示すことが出来る。ただし、 $X_\mu \rightarrow \pm\infty$ で $P_{\text{eq}}(\{X_\mu\}) \rightarrow 0$ を仮定した。

(4.4.10) 式を (4.4.9) 式に代入すると、

$$\langle X_\lambda X_\mu(t) \rangle = \langle X_\lambda X_\mu \rangle - tL_{\mu\lambda} + \dots \quad (4.4.11)$$

同様に

$$\langle X_\mu X_\lambda(t) \rangle = \langle X_\mu X_\lambda \rangle - tL_{\lambda\mu} + \dots \quad (4.4.12)$$

(4.4.5) 式から $\langle X_\lambda X_\mu(t) \rangle = \langle X_\mu X_\lambda(t) \rangle$ だから、 t の係数は、同じでなければならないので、

$$L_{\lambda\mu} = L_{\mu\lambda} \quad (4.4.13)$$

さらに、この関係式にオンサーガーの仮定

$$L'_{\mu\nu} = L_{\mu\nu} \quad (4.4.14)$$

を使えば、相反定理

$$L'_{\lambda\mu} = L'_{\mu\lambda} \quad (4.4.15)$$

が得られる。

(3) Thomson の関係式の証明

(4.1.22) 式

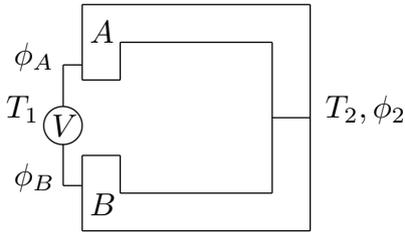
$$\dot{q}_1 = \frac{L_{21}}{T^2}(T_2 - T_1) + \frac{L_{22}}{T}(\phi_2 - \phi_1) \quad (4.4.16)$$

の右辺 2 項目は、オームの法則を表しているので、抵抗 R を使うと、 $L_{22}/T = 1/R$ となる。だから、定常状態 $\dot{q}_1 = 0$ で成り立つ (4.1.25) 式は、

$$\phi_1 - \phi_2 = \frac{L_{21}}{TL_{22}}(T_2 - T_1) = L_{21}R \frac{T_2 - T_1}{T^2} \quad (4.4.17)$$

と書ける。

これを下の図のような2種類の金属 AB に応用する。 L_{21} や R は金属 AB によって値が違うので、それを L_{21}^A 、 R^A 、 L_{21}^B 、 R^B と区別すると、



$$\phi_A - \phi_2 = L_{21}^A R^A \frac{T_2 - T_1}{T^2} \quad (4.4.18)$$

$$\phi_B - \phi_2 = L_{21}^B R^B \frac{T_2 - T_1}{T^2} \quad (4.4.19)$$

(4.4.18) 式から (4.4.19) 式を引くと、

$$\phi_A - \phi_B = (L_{21}^A R^A - L_{21}^B R^B) \frac{T_2 - T_1}{T^2} \quad (4.4.20)$$

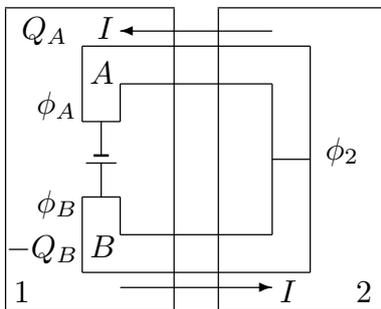
$V = \phi_A - \phi_B$ とすると、

$$V = (L_{21}^A R^A - L_{21}^B R^B) \frac{T_2 - T_1}{T^2} \quad (4.4.21)$$

(4.3.8) 式で、 $V = e_{AB}(T_2 - T_1)$ だから、結局

$$e_{AB} = \frac{L_{21}^A R^A - L_{21}^B R^B}{T^2} \quad (4.4.22)$$

一方、 Π_{AB} の方は、図のように電池につないで、温度 $T_1 = T_2$ とする。



(4.1.23) 式

$$\dot{E}_1 = \frac{L_{12}}{T} (\phi_2 - \phi_1) \quad (4.4.23)$$

で、 \dot{E}_1 は発熱と考えられるから、

$$Q_A = \frac{L_{12}^A}{T} (\phi_2 - \phi_A) \quad (4.4.24)$$

$$-Q_B = \frac{L_{12}^B}{T} (\phi_2 - \phi_B) \quad (4.4.25)$$

ここで、 Q_B にマイナスがつくのは電流の向きで符号を決めたため。また、 L_{21} 同様、金属 AB に対してそれぞれ L_{12}^A 、 L_{12}^B とした。

$\phi_2 - \phi_A = R^A I$ 、 $\phi_2 - \phi_B = -R^B I$ だから、

$$Q_A = \frac{L_{12}^A}{T} R^A I \quad (4.4.26)$$

$$Q_B = \frac{L_{12}^B}{T} R^B I \quad (4.4.27)$$

したがって、

$$Q_A - Q_B = \frac{L_{12}^A R^A - L_{12}^B R^B}{T} I \quad (4.4.28)$$

(4.3.9) 式で $Q_A - Q_B = \Pi_{AB} I$ だから、結局

$$\boxed{\Pi_{AB} = \frac{L_{12}^A R^A - L_{12}^B R^B}{T}} \quad (4.4.29)$$

$\{X_1, X_2\} = \{E_1, q_1\}$ として、オンサーガーの相反定理から

$$\boxed{L_{12}^A = L_{21}^A}, \quad \boxed{L_{12}^B = L_{21}^B} \quad (4.4.30)$$

が成り立つので、Thomson の関係式

$$\frac{\Pi_{AB}}{T} = e_{AB} \quad (4.4.31)$$

が示せる。

(4) まとめと補足

この節では、オンサーガーの相反定理 $L'_{\lambda\mu} = L'_{\mu\lambda}$ を証明した。

仮定のまとめ

仮定 1 時間反転対称性を持つ孤立系、 $X_\mu(t) = f_\mu(t, \{q_l(0), p_l(0)\})$ から導ける (4.4.5) 式を使う。

仮定 2 ランジュバン方程式 (4.4.1) 式を満たす。孤立系とランジュバン方程式の両方満たす。

* もともと別々に定義されているものを等価だと仮定。

仮定 3 (オンサーガーの仮定) ランジュバン方程式 (4.4.1) 式からランダム力 $R_\mu(t)$ を取ったものと、緩和過程の式 (4.4.2) 式が等価。

* これも、もともと別々に定義されているものを等価と仮定。

応用例: Thomson の関係式

相反定理を使って導いた。

* しかし、Thomson の関係式は、P102 の仮定を満たしていない。どれか。

ミクロとマクロ

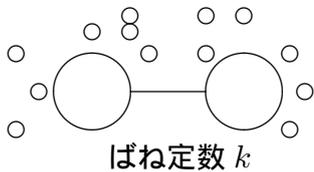
巨視的 (マクロ) な現象 緩和過程の現象論 (4.4.2) 式。オームの法則、熱電対、Peltier 効果等。

ミクロな法則 分子や原子等の粒子をすべて考慮した運動方程式。

ミクロな法則から巨視的な現象を説明するのは、一般には難しい。しかし、オンサーガーの相反定理は、時間反転対称性というミクロな性質から、緩和過程の (4.4.2) 式に表れる $L'_{\mu\nu}$ の性質を導いている。

宿題:

- 70 (10 点) (4.4.10) 式で、 X_μ の範囲を有限の区間 $X_\mu^{\min} < X_\mu < X_\mu^{\max}$ にした時、 $X = X_\mu^{\min}$ でも X_μ^{\max} でも $P_{\text{eq}}(\{X_\mu\})$ 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 $X_\mu = X_\mu^{\min}, X_\mu^{\max}$ での $P_{\text{eq}}(\{X_\mu\})$ の値を使って表せ。
- 71 (10 点) 相反定理の証明で、仮定 1 のうち、P87 の仮定 3 を止め、P93 の付録で示したように $\langle X_\mu(t)X_\nu(0) \rangle = -\langle X_\nu(t)X_\mu(0) \rangle$ が成り立つとき、相反定理がどのように変更されるか答えなさい。
- 72 (30 点) 溶液中の 2 原子分子に対する輸送方程式を考える。



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 を次の様を選ぶ。

$$S = -\beta E + \text{定数} = -\beta \left(\frac{m}{2} \dot{r}^2 + \frac{k}{2} r^2 \right) + \text{定数} \quad (4.4.32)$$

ただし、 m は換算質量、 k はばね定数、 $\beta = (k_B T)$ を表す。その時、

$$\ddot{r} = L_{21} \frac{\partial S}{\partial r} + L_{22} \frac{\partial S}{\partial \dot{r}} \quad (4.4.33)$$

と書くことが出来るが、宿題 71 の結果を使って、 L_{21} を求めなさい。

- 73 (35 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、緩和の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 (35点) $X_\lambda = X_\lambda(0)$ 、 $X_\mu = X_\mu(0)$ とすると、 $\langle X_\lambda \dot{X}_\mu \rangle$ の \dot{X}_μ にランジュバン方程式 (4.4.1) を代入すると、

$$\langle X_\lambda \dot{X}_\mu \rangle = \sum_\nu L_{\mu\nu} \left\langle X_\lambda \frac{\partial S(\{X_\mu\})}{\partial X_\nu} \right\rangle \quad (4.4.34)$$

この式は、(4.4.10) 式を使うと、 $\langle X_\lambda \dot{X}_\mu \rangle = -L_{\mu\lambda}$ となる。定常性から $\langle X_\lambda \dot{X}_\mu \rangle = -\langle X_\mu \dot{X}_\lambda \rangle$ ((3.1.18) 式参照) なので、 $L_{\mu\lambda} = -L_{\lambda\mu}$ となり、(4.4.13) 式と矛盾する。なぜだか、論じなさい。

- 75 (20点) Thomson の関係式をオンサーガーの相反定理で証明するとき、 $\{x_1, x_2\} = \{E_1, q_1\}$ と変数を取ったが、エネルギー E_1 は運動量を含んでいるので、P87 の仮定 3 を満たしていない。一般に運動量を含んでも、

$$X(\{q_l, -p_l\}) = X(\{q_l, p_l\}) \quad (4.4.35)$$

が成り立っていれば、相反定理が成り立つ事を示しなさい。

- 76 (20点) Peltier 効果や熱電対に表れる L_{12} や L_{21} に抵抗 R をかけた量 $L_{12}R$ や $L_{21}R$ は、金属の種類だけにより、長さや太さによらない事を示しなさい。
- 77 (25点) 熱電対について (4.4.21) 式を、 A と B の接合面ではなく、金属 B の真ん中を切って、電圧計を挟んだ場合に導きなさい。ただし、宿題 76 の結果を使って良い。

宿題訂正: 宿題 46 に不備がありました。謹んで御詫びするとともに以下のように訂正します。

宿題 46 (10) 熱雑音の回路で

$$\alpha''_{\omega} = \frac{\omega\beta}{2} \tilde{\varphi}(\omega) \quad (4.36)$$

を証明しなさい。ただし、 α''_{ω} は、(3.3.15) 式が成り立っていて、(3.3.18) 式で定義される $\alpha_E(t)$ に対して

$$\alpha_{\omega} = \int_0^{\infty} \alpha_E(t) e^{i\omega t} dt \quad (4.37)$$

の虚部を表す。また、 $\beta = 1/(k_B T)$ で、 $\tilde{\varphi}(\omega)$ は、(3.1.38) 式が成り立っていて、

$$\tilde{\varphi}(\omega) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} \langle Q(t)Q(0) \rangle dt \quad (4.38)$$

で定義される。

5 ブラウン運動の微視的導出 (森理論) (1月20日)

目標 孤立系の微視的な方程式から線形ランジュバン方程式を導くことにより、射影演算子の方法を体験する。どういう場合に射影演算子の方法を勉強すれば良いかをわかる。具体的には以下のことを分かる。

- 射影演算子の方法を使えば、水分子をあらわに考えた孤立系のニュートン方程式から、微粒子の速度についてのランジュバン方程式が導ける。
- 射影演算子法は、いろいろ混ざっている運動から、遅い運動を系統的に取り出す。
- 射影演算子はベクトルを別のベクトルに射影する演算子。
- 一般化されたランジュバン方程式を射影演算子の方法で導く時は、森の公式を使う。
- 一般化されたランジュバン方程式はマルコフ近似でランジュバン方程式になる。

目次 (1) 問題設定

(2) 射影演算子法の特徴

- (3) 射影演算子の数学的な性質
- (4) 一般化されたランジュバン方程式の導出
- (5) マルコフ近似
- (6) 付録

仮定 1. 水中のブラウン粒子 (1 次元) の位置と速度を X と V 、全ての水分子の位置と運動量 $\{q_l^w, p_l^w\}$ (分子の内部自由度は無視する) とすると、微視的な方程式として、

$$m\dot{V}(t) = F(\{q_l^w(t)\}, X(t)) \quad (5.1)$$

$$\dot{q}_l^w(t) = \frac{p_l^w(t)}{m_w} \quad \dot{p}_l^w(t) = -\frac{\partial V(\{q_l^w(t)\}, X(t))}{\partial q_l^w(t)} \quad (5.2)$$

が成り立つ。ここで、 m と m_w はブラウン粒子と水分子の質量、 $F(\{q_l^w(t)\}, X)$ はブラウン粒子が水分子から受ける力、 $V(\{q_l^w(t)\}, X(t))$ は水分子が感じるポテンシャル (ブラウン粒子からのも含む) を表す。

- 2. マルコフ近似
 - (a) $V(t)$ の時間変化が充分遅い。
 - (b) 充分時間がたっている。

結論 1. 仮定 1 から、一般化されたランジュバン方程式

$$m\dot{V}(t) = -\int_0^t M(t-t')V(t')dt' + R(t) \quad (5.3)$$

が厳密に導出できる。ここで、 $M(t)$ は記憶項と呼ばれる時間の関数を表す。

- 2. 仮定 2 から、線形ランジュバン方程式

$$m\dot{V}(t) = -\lambda V(t) + R(t) \quad (5.4)$$

が近似的に導出できる。

- 参考文献
- 1. H. Mori, Prog. Theor. Phys. **33**, 423 (1965).
 - 2. “Theory of Simple Liquids”, Hasen and McDonald (Academic Press) Chapter 9.
 - 3. 非平衡の統計力学、藤坂博一、産業図書、II-6、P67-80
 - 4. 物理統計学、宗像豊哲、朝倉書店、P183-190
 - 5. 吉森 明 集中講義講義録 (木村明洋ら記録)、物性研究 82-3 (2004) 357

(1) 問題設定

ブラウン運動を例に考える。水分子をあらわに扱うような微視的スケールの法則から、線形ランジュンバン方程式を導く事ができるか。特にランダム力の分布が水分子の初期値の分布によって起こるが、具体的な対応を求める。

具体的には、孤立系ですべての自由度 $\{V, X, q_l^w, p_l^w\}$ を考える。(5.1) 式と (5.2) 式から出発して、(5.4) 式を導く。 $R(t)$ を $\{V, X, q_l^w, p_l^w\}$ で表す。

(2) 射影演算子法の特徴

孤立系でブラウン運動を考えると、全粒子の運動は、微粒子の運動と水分子の運動に分ける事ができる。

クイズ この2つの運動の大きな違いは何か。

孤立系では、この2種類の運動が混じっていると考えられる。その中から、微粒子の運動だけを取り出したのがランジュンバン方程式となる。射影演算子法は、混ぜこぜになった孤立系の運動から微粒子の運動だけを取り出し、ランジュンバン方程式を構成する事が出来る。つまり、様々な運動が存在する中から、ある特徴に注目し、その特徴を持った運動だけを系統的に取り出すのが射影演算子法と言える。

具体的には、まず微粒子に働く力を2種類の運動に分ける。力は水分子から受けるので、常に速いと思うが、実は必ずしもそう出ない。微粒子が受ける力には遅い運動も含まれている。なぜなら、

微粒子が水分子にぶつかって、水分子に影響

↓

その水分子がまた微粒子にぶつかる。

つまり、微粒子の運動が水分子を通して再び自分に返ってくる。この効果は、以前の時刻 $t' < t$ の $V(t')$ に比例するので、式で書くと、

$$- \int_0^t M(t-t')V(t')dt' \quad (5.5)$$

それ以外を $R(t)$ とすると、微粒子に働く力 $F(\{q_l^w(t)\}, X(t))$ は、

$$F(\{q_l^w(t)\}, X(t)) = - \int_0^t M(t-t')V(t')dt' + R(t) \quad (5.6)$$

と書ける。右辺1項目は、 $V(t)$ が変化が遅いので、遅い運動、2項目は速い運動を表す。この分割は射影演算子を使って、系統的に出来る。

射影演算子法によるランジュバン方程式導出の流れ

閉じた系での時間発展を表すニュートン方程式 (5.1)(5.2) 式 (決定論)

↓ 厳密

一般化されたランジュバン方程式 (5.3) 式 (時間おくれの項=記憶項)

↓ マルコフ 近似

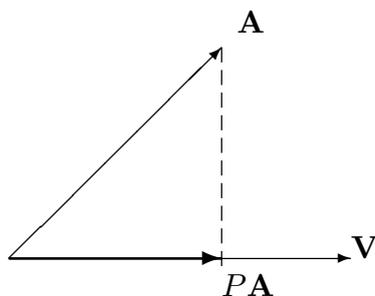
ランジュバン方程式 (5.4) 式 (確率過程)

決定論から確率過程という数学的にまったく違うものが導ける不思議を味わって欲しい。

(3) 射影演算子の数学的な性質

射影演算子は、ヒルベルト (関数) 空間の任意のベクトルを、別のベクトルに比例する部分とそれ以外に分ける演算子。

有限次元のベクトル空間での射影



ベクトル \mathbf{A} をベクトル \mathbf{V} に射影するとは、 \mathbf{A} と \mathbf{V} の始点をそろえ、 \mathbf{A} の終点から \mathbf{V} に垂線をおろして、新しいベクトル $P\mathbf{A}$ をつくることを言う。したがって、新しいベクトルの大きさは、 \mathbf{A} と \mathbf{V} のなす角を θ とすると、 $|\mathbf{A}| \cos \theta$ となり、向きは \mathbf{V} と同じになる。ゆえに、

$$|P\mathbf{A}| = |\mathbf{A}| \cos \theta = |\mathbf{A}| \frac{(\mathbf{A} \cdot \mathbf{V})}{|\mathbf{A}||\mathbf{V}|} = \frac{(\mathbf{A} \cdot \mathbf{V})}{|\mathbf{V}|} \quad (5.7)$$

で、

$$P\mathbf{A} = |P\mathbf{A}| \frac{\mathbf{V}}{|\mathbf{V}|} \quad (5.8)$$

だから、

$$P\mathbf{A} = \frac{(\mathbf{A} \cdot \mathbf{V})}{|\mathbf{V}|} \frac{\mathbf{V}}{|\mathbf{V}|} = \frac{(\mathbf{A} \cdot \mathbf{V})}{(\mathbf{V} \cdot \mathbf{V})} \mathbf{V} \quad (5.9)$$

ヒルベルト (関数) 空間

次元が無限あるだけで、普通のベクトル空間と同じ。言葉が少しずつ違う。ブラウン粒子も水分子もすべて含めた位置と運動量を $\{q_l, p_l\}$ と書く ($\{q_l, p_l\} = \{X, V, q_l^w, p_l^w\}$) と、

有限次元のベクトル空間	関数空間
ベクトル A	関数 $A(\{q_l, p_l\})$
行列 P	演算子 P
内積 $(A \cdot V)$	平均 $\langle AV \rangle$
ベクトル A を別のベクトル V に射影する。	ある関数 $A(\{q_l, p_l\})$ を別の関数 $V(\{q_l, p_l\})$ に射影する。

射影演算子 P の定義: V をブラウン粒子の速度とすると、位相空間の任意の関数 $A = A(\{q_l, p_l\})$ に対して、

$$PA \equiv \frac{\langle AV \rangle}{\langle V^2 \rangle} V \quad (5.10)$$

ただし、

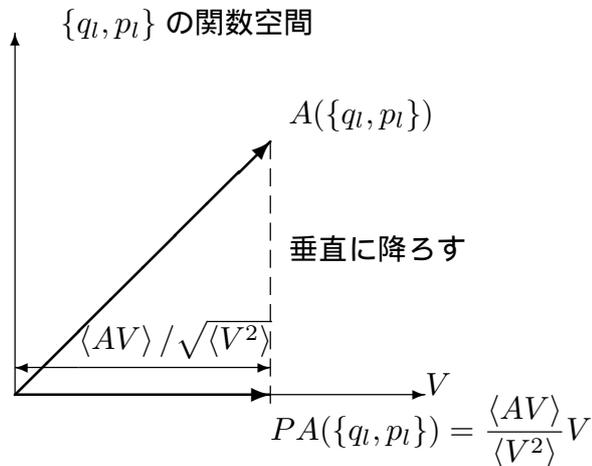
$$\langle \dots \rangle \equiv \langle \dots \rangle_{eq} = \int \dots \rho_{eq}(\{q_l, p_l\}) \prod_l dq_l dp_l \quad (5.11)$$

$\rho_{eq}(\{q_l, p_l\})$ は平衡分布を表す。この射影演算子は、次の様な性質を持っている。

1. $P^2 = P$
2. $A = A(\{q_l, p_l\})$ 、 $B = B(\{q_l, p_l\})$ の時、 $P(A + B) = PA + PB$ (線形)
3. $P^\dagger = P$ (自己共役)。ただし、一般の演算子 O の共役 O^\dagger とは、

$$\langle (OA)B \rangle = \langle A(O^\dagger B) \rangle \quad (5.12)$$

で定義される。



$Q \equiv 1 - P$ として、 $P + Q = 1$ だから、位相空間の任意の関数 $A = A(\{q_l, p_l\})$ に対して、

$$A = \underbrace{PA}_{V \text{ に比例する項}} + \underbrace{QA}_{\text{それ以外の項}} \quad (5.13)$$

(4) 一般化されたランジュバン方程式の導出

リウヴィル演算子

ブラウン粒子も水分子もすべて含めた位置と運動量を $\{q_l, p_l\}$ と書く ($\{q_l, p_l\} = \{X, V, q_l^w, p_l^w\}$)。 $\{q_l, p_l\}$ の関数で表される任意の物理量 $X(t) = X(\{q_l(t), p_l(t)\})$ の時間発展を (5.1) 式と (5.2) 式のもとで考える。チェーンルールから、

$$\frac{dX(\{q_l(t), p_l(t)\})}{dt} = \sum_l \left\{ \dot{q}_l(t) \frac{\partial X(\{q_l(t), p_l(t)\})}{\partial q_l(t)} + \dot{p}_l(t) \frac{\partial X(\{q_l(t), p_l(t)\})}{\partial p_l(t)} \right\} \quad (5.14)$$

右辺は、長くて面倒なので、

$$iL(\{q_l(t), p_l(t)\}) \equiv \sum_l \left\{ \dot{q}_l(t) \frac{\partial}{\partial q_l(t)} + \dot{p}_l(t) \frac{\partial}{\partial p_l(t)} \right\} \quad (5.15)$$

という記号を定義すると、

$$\frac{dX(t)}{dt} = iL(\{q_l(t), p_l(t)\})X(t) \quad (5.16)$$

と書ける。ここで、(5.15) 式の $\dot{q}_l(t), \dot{p}_l(t)$ は、(5.1) 式、(5.2) 式から、ハミルトニアン $H(\{q_l, p_l\})$ を使った正準方程式で書ける。

$$\dot{q}_l(t) = \frac{\partial H(\{q_l(t), p_l(t)\})}{\partial p_l} \quad (5.17)$$

$$\dot{p}_l(t) = -\frac{\partial H(\{q_l(t), p_l(t)\})}{\partial q_l(t)} \quad (5.18)$$

$iL(\{q_l(t), p_l(t)\})$ は、リウヴィル演算子と呼ばれる演算子を表す。(5.16) 式は、形式的に解くことができ、

$$X(t) = e^{iL(\{q_l(0), p_l(0)\})t} X(0) \quad (5.19)$$

(宿題 81)。また、これ以後面倒なので、 $X(0)$ を X 、 $iL(\{q_l(0), p_l(0)\})$ を iL と書く。

今、 X として、ブラウン粒子が水分子から受ける力 $F(t) = F(\{q_l^w(t)\}, X(t)) = F(\{q_l(t)\})$ とすると、

$$F(t) = e^{iLt} F \quad (5.20)$$

この式が出発点になる。

導出の詳細

iL を V に比例する部分とそれ以外に分ける。(5.13) 式と同様に

$$iL = \underbrace{PiL}_{\text{ゆっくりした時間変化}} + \underbrace{QiL}_{\text{速い時間変化}} \quad (5.21)$$

同じ様に e^{tiL} も分けたい。ところが、 PiL と QiL は交換しないから、単純に、 $e^{iLt} = e^{QiLt}e^{PiLt}$ とはならない。正しくは、

$$e^{tiL} = \int_0^t e^{t'iL} PiL e^{(t-t')QiL} dt' + e^{tQiL} \quad (5.22)$$

(宿題 83 参照)。ここでは、これを森公式と呼ぶ。(5.22) 式の左辺 e^{tiL} は、速い運動も遅い運動も含めた物理量の時間変化を表すが、右辺の e^{tQiL} は速い運動を表し、 $e^{t'iL} PiL$ は $V(t)$ に比例するので遅い運動を表す。

これを使って、

$$e^{tiL} F = \underbrace{\int_0^t e^{t'iL} PiL e^{(t-t')QiL} F dt'}_{\text{①}} + e^{tQiL} F_{\text{②}} \quad (5.23)$$

②

今、

$$R(t) \equiv e^{tQiL} F \quad (5.24)$$

とすると、(5.23) 式の右辺 2 項目は、 $R(t)$ となる。

①

1 項目は、(5.24) 式を使って、

$$\int_0^t e^{t'iL} PiL e^{(t-t')QiL} F dt' = \int_0^t e^{t'iL} PiL R(t-t') dt' \quad (5.25)$$

P の定義 (5.10) 式から

$$PiLR(t-t') = \frac{\langle [iLR(t-t')]V \rangle}{\langle V^2 \rangle} V \quad (5.26)$$

だから、

$$\int_0^t e^{t'iL} PiL e^{(t-t')QiL} F dt' = \int_0^t e^{t'iL} \frac{\langle [iLR(t-t')]V \rangle}{\langle V^2 \rangle} V dt' \quad (5.27)$$

$e^{t'iL}$ は、最後の V にしかかからないから、(5.19) 式から

$$= \int_0^t \frac{\langle [iLR(t-t')]V \rangle}{\langle V^2 \rangle} V(t') dt' \quad (5.28)$$

ここで、(宿題 84)

$$\langle [iLR(t)]V \rangle = -\langle R(t)[iLV] \rangle \quad (5.29)$$

iLV は、(5.16) 式から dV/dt なので、 F/m に他ならない。(5.24) 式から $R = F$ だから、 $iLV = R/m$ となる。したがって、(5.29) 式の右辺に代入すると、

$$\langle [iLR(t)]V \rangle = -\frac{\langle R(t)R \rangle}{m} \quad (5.30)$$

結局、

$$\int_0^t e^{t'iL} P i L e^{(t-t')Q i L} F dt' = -\int_0^t M(t-t') V(t') dt' \quad (5.31)$$

ここで

$$M(t) = \frac{\langle R(t)R \rangle}{m \langle V^2 \rangle} \quad (5.32)$$

まとめると、(5.3) 式が求まる。

(5) マルコフ近似

もし、仮定 2a を満たしていると、

$$\int_0^t M(t-t') V(t') dt' \simeq V(t) \int_0^t M(t-t') dt' \quad (5.33)$$

つまり、仮定 2a は、 $V(t)$ の時間変化は、 $M(t)$ に比べて遅い事を示している。 $\tau = t - t'$ として、

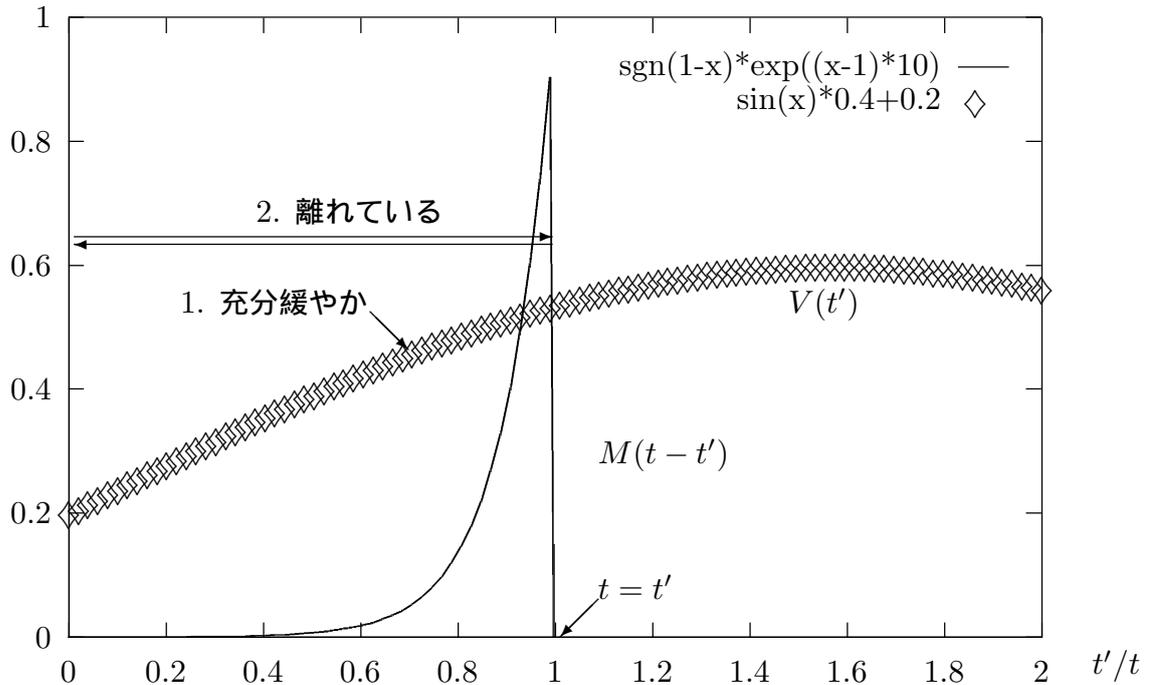
$$= V(t) \int_0^t M(\tau) d\tau \quad (5.34)$$

仮定 2b から

$$\simeq V(t) \int_0^\infty M(\tau) d\tau = \lambda V(t) \quad (5.35)$$

ここで、

$$\lambda = \int_0^\infty M(\tau) d\tau \quad (5.36)$$

図1 マルコフ近似:記憶関数 $M(t)$ と、 $V(t)$

つまり、ランジュバン方程式 (5.4) が導けた。

また、この λ の形から 第2種揺動散逸定理 (2ndFDT) も証明できる。マクスエル分布を仮定すると、 $\langle V^2 \rangle = k_B T / m$ で、 $\langle R(t)R \rangle = D\delta(t)$ とすると、(5.36) 式に (5.32) 式を代入して

$$\lambda = \int_0^\infty \frac{\langle R(t)R \rangle}{m \langle V^2 \rangle} dt = \frac{D}{2k_B T} \quad (5.37)$$

これはアインシュタインの関係式を表す。

(6) 付録

ランダム力について

ランジュバン方程式の分布の要因は、ランダム力 $R(t)$ と微粒子の初期値の分布の2つが考えられるが、孤立系の分布の要因は、初期値の分布しかない。ただし、初期値を考える自由度は、微粒子と水分子をすべてあわせる。孤立系でもランジュバン方程式は考えられるので、初期値の分布から $R(t)$ を導く事が出来るはずだ。これは、射影演算子法で実行出来る。実際、(4) で見たように、 $R(t)$ は (5.24) 式で表せる。右辺の指数関数の部分は揺らがないので、 F が分布の原因になっている。つまり、ランダム力の分布は微粒子に働く力の初期値の分布から来ている。

応用例

- ブラウン運動以外にも V を一般的な変数 $X(\{q_l, p_l\})$ で、線形ランジュバン方程式が導ける。
- 射影する空間を変えれば、非線形ランジュバン方程式を導く事も出来る (森・藤阪、川崎 1973)。
- 別の射影演算子で、平均値 $\langle X(t) \rangle$ の方程式を導く事も出来る (川崎・Gunton 1973)。
- 特に液体系で \mathbf{r}_i を i 番目の粒子の位置とすると、 $X(\{q_l, p_l\}) = \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ (液体粒子の密度) がよく調べられている。
 - 一般化された線形ランジュバン方程式: 記憶項 $M(t)$ を与えなければ計算出来ない。 $M(t)$ を計算する最も有名な近似法に、モード結合理論がある。
 - 川崎・Gunton 演算子を使えば平均値の方程式が得られる。液体粒子の密度の場合、動的密度汎関数法と呼ばれる。

宿題:

- 78 (15 点) 4.4 では、物理量 $X_\mu(t)$ は孤立系の性質を満たし、かつランジュバン方程式も成り立つと仮定した。ランジュバン方程式は確率過程を表す式であることと、孤立系の運動は初期ですべてが決まってしまう決定論ということは矛盾しないのか。両方仮定することがなぜ可能なのかを、5 の内容を踏まえて議論しなさい。
- 79 (30 点) この講義では時間相関関数として、ランジュバン方程式で定義するものと孤立系で定義するものの 2 つ考えた。粒子の相互作用をあらわに扱ったニュートン方程式からランジュバン方程式を導くと、この 2 つの定義に対して何が言えるか考えなさい。
- 80 (10 点) スチルベンの異性化反応を孤立系で考え、全粒子の運動を速い運動と遅い運動に分類しなさい。その上で、ランダム力の相関がなぜデルタ関数になるかを議論しなさい。
- 81 (20 点) (5.16) 式が、 $X(t) = e^{iLt} X(0)$ の様な形式解を持つことは、自明ではない。なぜなら、(5.16) 式の $iL(\{q_l(t), p_l(t)\})$ は、 $\{q_l(t), p_l(t)\}$ に作用するが、 $X(t) = e^{iLt} X(0)$ は、 $\{q_l(0), p_l(0)\}$ に作用するからである。 $X(t) = e^{iLt} X(0)$ が形式解であることを証明せよ。
- 82 (30 点) 宿題 81 で、時間変化する外場が加わっているときはどうなるか議論しなさい。

- 83 (25 点) (5.22) 式を次のようにして導きなさい。 $X(t) = e^{tiL}$ とおき、 $\dot{X}(t) = iLX(t) = PiLX(t) + QiLX(t)$ を導き、それを $\dot{X}(t) = QiLX(t) + f(t)$ の形の微分方程式だと思って解きなさい。
- 84 (20 点) iL の定義と (5.17) 式、(5.18) 式から、部分積分を使って、 $(iL)^\dagger = -iL$ を示しなさい。ただし、共役の記号 \dagger の定義は (5.12) 式で与えられ、 $q_l \rightarrow \pm\infty$ 、 $p_l \rightarrow \pm\infty$ で、 $\rho_{\text{eq}}(\{q_l, p_l\}) \rightarrow 0$ が仮定されているとする。それから、(5.29) 式を示しなさい。
- 85 (50 点) 射影演算子法を使っている論文を 1 つ探して読み、レポートしなさい。