2005 年度非平衡物理学 授業ノート 4

2005.11.10 担当 吉森 明

2-2. フォッカー・プランク (FP) 方程式

(3) ランジュバン方程式からの導出の詳細

② FP 方程式

平均値は、分布関数を使い、

$$\langle f(X(t))\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} f(x)P(x,t)dx \tag{1}$$

と表せる。したがって、

$$\frac{d}{dt}\langle f(X(t))\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} f(x)\frac{\partial P(x,t)}{\partial t}dx \tag{2}$$

また、平均値の方程式 (授業ノート 3 の (18) 式) の右辺も分布関数で表せて、1 項目は、

$$\left\langle \frac{df}{dX}F(X(t))\right\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{df}{dx}F(x)P(x,t)dx \tag{3}$$

だから、部分積分すると、

$$\left\langle \frac{df}{dX}F(X(t))\right\rangle = [f(x)F(x)P(x,t)]_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} f(x)\frac{\partial}{\partial x}\{F(x)P(x,t)\}dx \tag{4}$$

仮定 4 から、

$$\left\langle \frac{df}{dX}F(X(t))\right\rangle = -\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\frac{\partial}{\partial x}\{F(x)P(x,t)\}dx \tag{5}$$

平均値の方程式の 2 項目は、

$$\frac{D}{2}\left\langle \frac{d^2 f}{dX^2}\right\rangle = \frac{D}{2}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d^2 f}{dx^2}P(x,t)dx \tag{6}$$

これも部分積分すると、

$$= \frac{D}{2}\left[\frac{df}{dx}P(x,t)\right]_{-\infty}^{\infty} - \frac{D}{2}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{df}{dx}\frac{\partial}{\partial x}P(x,t)dx \tag{7}$$

仮定 4 から、

$$= -\frac{D}{2}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{df}{dx}\frac{\partial}{\partial x}P(x,t)dx \tag{8}$$

もう 1 度部分積分

$$= -\frac{D}{2}\left[f(x)\frac{\partial P(x,t)}{\partial x}\right]_{-\infty}^{\infty} + \frac{D}{2}\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\frac{\partial^2 P(x,t)}{\partial x^2}dx \tag{9}$$

仮定 4

$$= \frac{D}{2}\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\frac{\partial^2 P(x,t)}{\partial x^2}dx \tag{10}$$

結局

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\frac{\partial P(x,t)}{\partial t}dx = -\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\frac{\partial}{\partial x}\{F(x)P(x,t)\}dx + \frac{D}{2}\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\frac{\partial^2 P(x,t)}{\partial x^2}dx \tag{11}$$

これが、任意の $f(x)$ で成り立つためには、

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}\{F(x)P(x,t)\} + \frac{D}{2}\frac{\partial^2 P(x,t)}{\partial x^2} \tag{12}$$

これは、FP 方程式。

2-3. 第 2 種揺動散逸定理

目標 第 2 種揺動散逸定理 (2nd FDT) は、平衡分布の情報が必要なことを理解する。ランジュバン方程式と平衡分布から FP 方程式を書けるようにする。具体的には以下のことを分かる。

- 物理 (化学) の問題の特徴
- 第 2 種揺動散逸定理 (2nd FDT) は、$P_{\mathrm{eq}}(x) = e^{S(x)}$ が FP 方程式の平衡解になる条件。
- 2nd FDT をブラウン運動に応用するとアインシュタインの関係式が、熱雑音の回路に応用するとナイキストの定理が得られる。
- 2nd FDT は、雑音と $F(x)$ の関係を与えるので、様々な応用がある。
- 変数が 2 つ以上ある時は、別の条件が必要。

目次 (1) はじめに
(2) 第 2 種揺動散逸定理 (2nd FDT) の導出
(3) 具体例
(4) まとめ

仮定　ランジュバン方程式

$$\dot{X}(t) = F(X(t)) + R(t) \tag{13}$$
$$\langle R(t) \rangle = 0 \tag{14}$$
$$\langle R(t)R(t') \rangle = D\delta(t - t') \tag{15}$$

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

$$P_{\mathrm{eq}}(x) = e^{S(x)} \tag{16}$$

が分かっている。

結論

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

特に $F(x) = LdS(x)/dx$ と書ける時、

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

(2) 第 2 種揺動散逸定理の導出

$P(x,t)$ は分布関数なので、確率が保存することから、連続の式

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial J(x,t)}{\partial x} \tag{19}$$

を満たす。ここで流れ $J(x)$ は FP 方程式から

$$J(x,t) = -\left\{-F(x) + \frac{D}{2}\frac{\partial}{\partial x}\right\} P(x,t) \tag{20}$$

で与えられる。

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

$$\frac{\partial P_{\mathrm{eq}}(x)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}\{F(x)P_{\mathrm{eq}}(x)\} + \frac{D}{2}\frac{\partial^2 P_{\mathrm{eq}}(x)}{\partial x^2} = 0 \tag{21}$$

だけでなく、系が閉じているという条件

$$x \to \pm\infty \qquad J_{\mathrm{eq}}(x) = -\left\{-F(x) + \frac{D}{2}\frac{\partial}{\partial x}\right\} P_{\mathrm{eq}}(x) = 0 \tag{22}$$

を満たす。

(19) 式と (21) 式から

$$\frac{\partial P_{\mathrm{eq}}(x)}{\partial t} = -\frac{\partial J_{\mathrm{eq}}(x)}{\partial x} = 0 \tag{23}$$

積分すると、

$$J_{\mathrm{eq}}(x) = C \qquad : x \text{ によらない定数} \tag{24}$$

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

$$J_{\mathrm{eq}}(x) = 0 \tag{25}$$

$P_{\mathrm{eq}}(x) = e^{S(x)}$ とする。ただし、$S(x) \equiv \ln P_{\mathrm{eq}}(x)$ となる。これを、(20) 式に代入

$$J_{\mathrm{eq}}(x) = -\left\{-F(x) + \frac{D}{2}\frac{\partial}{\partial x}\right\} P_{\mathrm{eq}}(x) = F(x)P_{\mathrm{eq}}(x) - \frac{D}{2}\frac{\partial P_{\mathrm{eq}}(x)}{\partial x} \tag{26}$$

2 項目は、

$$\frac{D}{2}\frac{\partial P_{\mathrm{eq}}(x)}{\partial x} = \frac{D}{2}\frac{d}{dx}e^{S(x)} = \frac{D}{2}\frac{dS(x)}{dx}e^{S(x)} = \frac{D}{2}\frac{dS(x)}{dx}P_{\mathrm{eq}}(x) \tag{27}$$

だから、

$$J_{\mathrm{eq}}(x) = F(x)P_{\mathrm{eq}}(x) - \frac{D}{2}\frac{dS(x)}{dx}P_{\mathrm{eq}}(x) = \left\{F(x) - \frac{D}{2}\frac{dS(x)}{dx}\right\} P_{\mathrm{eq}}(x) = 0 \tag{28}$$

$P_{\mathrm{eq}}(x) > 0$ だから、

$$\boxed{F(x) = \frac{D}{2}\frac{dS(x)}{dx}} \tag{29}$$

$F(x)$ の形が $S(x)$ により、完全に与えられる。

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

$$\boxed{L = \frac{D}{2}} \tag{30}$$

これが、第 2 種揺動散逸定理 (FDT) である。

(3) 具体例

① 微粒子 (1 次元)

$P_{\mathrm{eq}}(v)$ はマクスウェル分布になるので、

$$S(v) = -\frac{m}{2k_{\mathrm{B}}T}v^2 + \ln\sqrt{\frac{m}{2\pi k_{\mathrm{B}}T}} \tag{31}$$

と書ける。微分すると、

$$\frac{dS(v)}{dv} = -\frac{m}{k_{\mathrm{B}}T}v \tag{32}$$

$$\frac{k_{\mathrm{B}}T}{m}\frac{dS(V)}{dV} = -V \tag{33}$$

一方、ランジュバン方程式は、

$$\dot{V}(t) = -\gamma V(t) + R'(t) \tag{34}$$

ここで、

$$\gamma = \frac{\lambda}{m}, \qquad R'(t) = \frac{R(t)}{m}, \qquad \langle R'(t)R'(t')\rangle = D'\delta(t-t'), \qquad D' = \frac{D}{m^2} \tag{35}$$

(31) 式を (34) 式に代入すると、

$$\dot{V}(t) = \gamma\frac{k_{\mathrm{B}}T}{m}\frac{dS(V(t))}{dV(t)} + R'(t) \tag{36}$$

右辺の 1 項目を $LdS(V(t))/dV(t)$ と書くと、

$$L = \gamma\frac{k_{\mathrm{B}}T}{m} \tag{37}$$

第 2 種揺動散逸定理 (18) 式から、

$$\gamma\frac{k_{\mathrm{B}}T}{m} = \frac{D'}{2} = \frac{D}{2m^2} \tag{38}$$

$\gamma = \lambda/m$ だから、

$$\frac{\lambda k_{\mathrm{B}}T}{m^2} = \frac{D}{2m^2} \text{ となり} \qquad \boxed{\lambda k_{\mathrm{B}}T = \frac{D}{2}} \tag{39}$$

これは、**アインシュタインの関係式**と呼ばれる。

②熱雑音の回路

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

$$E(q) = \frac{q^2}{2C} \text{ だから} \qquad S(q) = -\frac{\beta q^2}{2C} + \text{定数}, \qquad \frac{dS(q)}{dq} = -\frac{\beta}{C}q \tag{40}$$

一方ランジュバン方程式は、

$$\dot{Q}(t) = -\frac{Q(t)}{CR} + R(t) = \frac{1}{CR}\frac{C}{\beta}\frac{dS(Q)}{dQ} + R(t) \tag{41}$$

だから、$L = 1/(R\beta)$ がわかる。第 2 種揺動散逸定理 (18) 式から、

$$\frac{1}{R\beta} = \frac{D}{2} \tag{42}$$

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

$$D = \frac{D_V}{R^2} \qquad \text{ゆえに } \frac{k_{\mathrm{B}}T}{R} = \frac{D_V}{2R^2} \qquad \boxed{2Rk_{\mathrm{B}}T = D_V} \tag{43}$$

これは、**ナイキストの定理**と呼ばれる。

宿題:

13 (20 点) FP 方程式の導出で授業では、考える範囲を $-\infty$ から ∞ とした。これを 0 から L までにして周期境界条件 $P(x,t) = P(x+L,t)$ を考える。$f(x) = x$ とした時、平均値の方程式から FP 方程式 (12) 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。ただし、$F(x)$ は周期境界条件 $F(x) = F(x+L)$ を満たす。

14 (20 点) 変数が 2 個以上ある時 ($\{X_1, X_2, \ldots, X_n\} = \{X_\alpha\}$)、ランジュバン方程式

$$\dot{X}_\alpha(t) = F(\{X_\alpha\}) + R_\alpha(t) \tag{44}$$

を考える。ただし、$X_\alpha(t)$ は、$R_\beta(t')$ のすべて ($\beta = 1, \ldots, n$) と、それぞれ $t < t'$ で独立で、しかも $R_\alpha(t)$ は

$$\langle R_\alpha(t)\rangle = 0 \tag{45}$$

$$\langle R_\alpha(t)R_{\beta(t')}\rangle = D_{\alpha\beta}\delta(t-t') \tag{46}$$

を満たし、ガウス過程だとする。確率分布を $P(\{x_\alpha\},t)$ とする時、FP 方程式

$$\frac{\partial P(\{x_\alpha\},t)}{\partial t} = \sum_\alpha \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\{-F(\{X_\alpha\})P(\{x_\alpha\},t)\} + \sum_{\alpha,\beta}\frac{D_{\alpha\beta}}{2}\frac{\partial^2}{\partial x_\alpha \partial x_\beta}P(\{x_\alpha\},t) \tag{47}$$

を導きなさい。ただし、$x_\alpha \to \infty$ あるいは、$x_\alpha \to -\infty$ の時

$$P(\{x_\alpha\},t) \to 0, \qquad \frac{\partial P(\{x_\alpha\})}{\partial x_\alpha} \to 0 \tag{48}$$

とする。

15 (20 点) 微粒子のブラウン運動を表すランジュバン方程式

$$\dot{V}(t) = -\gamma V(t) + R(t) \tag{49}$$

を $t=0$ で $V(0)=V_0$ の初期条件であらわに解き、$\gamma = \lambda/m$ が充分に大きいならば、

$$V(t) = \frac{R(t)}{\gamma} \tag{50}$$

となることを示しなさい。ただし、$V(t)$ の時間変化に比べ、$e^{-\gamma t}$ の減衰が充分速いことを使え。

16 (20 点) $\gamma = \lambda/m$ が充分に大きい 3 次元のブラウン運動で、宿題 15 と同様に、

$$\dot{\mathbf{X}}(t) = \mathbf{R}_x(t) \tag{51}$$

が示せる。ここで、$\mathbf{V}(t) = \dot{\mathbf{X}}(t), \mathbf{R}_x(t) = \mathbf{R}(t)/\gamma$ とした。これは、多変数のランジュバン方程式なので、宿題 14 から、FP 方程式を導ける。今の場合、$F(\{X_\alpha\}) = 0, D_{\alpha\beta} = D\delta_{\alpha\beta}$ だから、

$$\frac{\partial P(\mathbf{X},t)}{\partial t} = \frac{D}{2}\nabla^2 P(\mathbf{X},t) \qquad \text{: 拡散方程式} \tag{52}$$

この拡散方程式を、$t=0$ で $P(\mathbf{X},0) = \delta(\mathbf{X})$ で、解きなさい。それを使って、時刻 t に微粒子が $r \sim r+\Delta r$ だけ動く確率を求めなさい。ただし、$r = |\mathbf{X}|$ で、Δr は充分小さいとする。

17 (20 点) 1 変数の FP 方程式

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left\{-L\frac{dU(x)}{dx} - f + \frac{D}{2}\frac{\partial}{\partial x}\right\}P(x,t) \tag{53}$$

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

平衡解とは、(20) 式で $F(x) = LdU(x)/dx + f$ として定義される $J(x)$ が 0 になる分布関数の解のことをいう。また、平衡でない定常解 $P_{\mathrm{st}}(x)$ はあって、それを

$$\int_0^L P_{\mathrm{st}}(x)dx = 1 \tag{54}$$

という条件でを求めなさい。

18 (40 点) 変数が 2 個以上ある線形ランジュバン方程式

$$\dot{X}_\alpha = \sum_\beta^n \gamma_{\alpha\beta} X_\beta + R_\alpha(t) \tag{55}$$

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。(55) 式を直交化して、

$$\dot{X}'_\mu = \lambda_\mu X'_\mu + R'_\mu(t) \tag{56}$$

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

$$\langle X'_\mu X'_\nu\rangle_{\mathrm{eq}}(\lambda_\mu + \lambda_\nu) = -D'_{\mu\nu} \tag{57}$$

を証明しなさい。

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

$$\sum_\gamma \{\gamma_{\alpha\gamma}\langle X_\gamma X_\beta\rangle_{\mathrm{eq}} + \gamma_{\beta\gamma}\langle X_\gamma X_\alpha\rangle_{\mathrm{eq}}\} = -D_{\alpha\beta} \tag{58}$$

となる事を示せ。

19 (30 点) 変数が 2 個以上ある時 $(\{x_1, x_2, \ldots, x_n\} = \{x_\mu\})$、フォッカー・プランク方程式が次の様に書けるとする。

$$\frac{\partial P(\{x_\mu\}, t)}{\partial t} = -\sum_\mu^n \frac{\partial J_\mu(\{x_\mu\}, t)}{\partial x_\mu} \tag{59}$$

$$J_\mu(\{x_\mu\}, t) = -\left\{-F_\mu(\{x_\mu\}) + \sum_\nu^n \frac{D_{\mu\nu}}{2}\frac{\partial}{\partial x_\nu}\right\} P(\{x_\mu\}, t) \tag{60}$$

$P_{\mathrm{eq}}(\{x_\mu\}) = e^{S(\{x_\mu\})}$ の時、$S(\{x_\mu\})$ と $F_\mu(\{x_\mu\})$ の関係を求めなさい。ただし、$P_{\mathrm{eq}}(\{x_\mu\})$ は、フォッカー・プランク方程式の平衡解で、(60) 式に代入すると、$\sum_\mu^n \partial J(\{x_\mu\})/\partial x_\mu = 0$、$x_\mu \to \pm\infty$ で $J(\{x_\mu\}) = 0$ を満たす。

また、$F_\mu(\{x_\mu\}) = \sum_\nu^n L_{\mu\nu}\partial S(\{x_\mu\})/\partial x_\nu$ の場合に、任意の $S(\{x_\mu\})$ で成り立つためには、$L_{\mu\nu}$ と $D_{\mu\nu}$ の間にどんな関係が必要か導きなさい。

20 (50 点) 前問の多変数のフォッカー・プランク方程式で、$F_\mu(\{x_\mu\}) = \sum_\nu^n L_{\mu\nu}\partial S(\{x_\mu\})/\partial x_\nu$ の時、次の詳細釣合の条件

$$P_{\rm eq}(\{x_\mu\})T(\{x_\mu\},\{x'_\mu\};t) = P_{\rm eq}(\{x'_\mu\})T(\{x'_\mu\},\{x_\mu\};t) \tag{61}$$

が成り立てば、$L_{\mu\nu} = D_{\mu\nu}/2$ となることが知られている。ただし、$T(\{x_\mu\},\{x'_\mu\};t)$ は遷移確率と呼ばれるもので、$t=0$ で $T(\{x_\mu\},\{x'_\mu\};0) = \Pi_\mu^n \delta(x_\mu - x'_\mu)$ を満たす (59) 式の解である。ここでは、$S(\{x_\mu\}) = -\sum_\mu^n k_\mu x_\mu^2/2$ で、$\sum_{\mu'}^n L_{\mu\mu'}k_{\mu'}$ が対角化出来る時に、$L_{\mu\nu} = D_{\mu\nu}/2$ を証明しなさい。この場合は、

$$T(\{x_\mu\},\{x'_\mu\};t) = C(t)\exp[-\sum_{\mu\nu}^n \frac{1}{2}\sigma_{\mu\nu}(t)(x_\mu - x_\mu(t))(x_\nu - x_\nu(t))] \tag{62}$$

となることを使っても良い。ここで、$C(t)$ は $(\Pi_\mu^n \int_{-\infty}^\infty dx_\mu)T(\{x_\mu\},\{x'_\mu\};t) = 1$ 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 18 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。