2018 年度 統計物理学 I(非平衡物理学) 授業ノート

吉森 明

2018 年 7 月 3 日

目次

1　はじめに (4 月 11 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 つのはやさの違う変動が重なっているときに見える。
- この講義では、少し前に確立した研究を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) 非平衡物理学の特徴

(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。

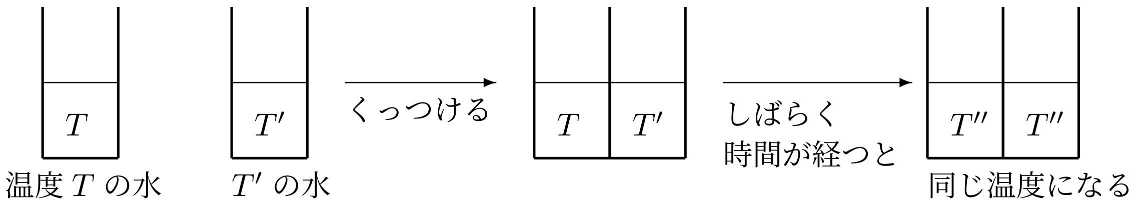


図 1.1

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) のないもの②ゆらぎ (雑音) のあるもの、の 2 つある。

①の場合、

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

という **2 つ以上の異なる速さ**の時間変化がある。

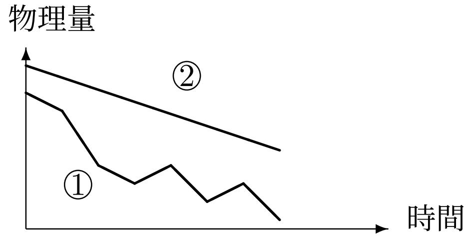


図 1.2

○ 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: 1〜100μm の粒子を水に落とす。

水分子が複雑にぶつかるため、微粒子の速度はゆらぐ。

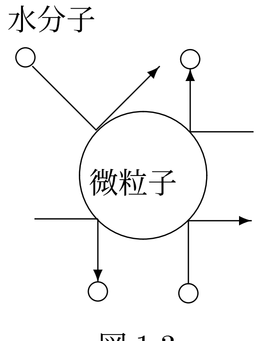


図 1.3

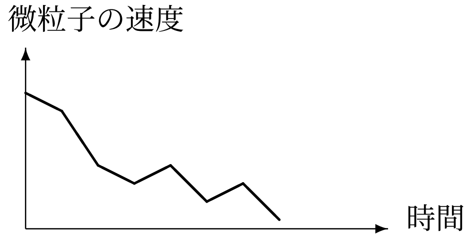


図 1.4

一般に液体などの凝縮系の時間変化はゆらぐ。さらに、複雑な要因が絡めば凝縮系でなくてもゆらぐ。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**する系の研究が中心。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 (**FP 方程式**)
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) 非平衡物理学の特徴

スケール、階層	支配する法則	
微視的な法則 (力学的階層) Å, fs	ニュートン方程式 (シュレーディンガー方程式)	
↓ スケールを大きく 情報をおとす (粗視化:運動論的階層)	平衡系の物理 カノニカル分布 (平衡分布)	非平衡系の物理 $\boxed{?}$
スケールを大きく	統一原理	統一的な原理は見付かっていない。 ただし、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) cm, s	熱力学	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 (9 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) は大きいが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の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: 授業時間の変更: 以下の日は授業を 2 限にします。

4 月 18 日
5 月 16 日
6 月 20 日
7 月 18 日

できれば時間を 10:30 開始にしたいのですが、如何でしょうか。

2 ブラウン運動の基礎

2.1 ランジュバン方程式 (4 月 18 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 t を時間、$X(t)$ を不規則に時間変化する変数とすると、次の式をランジュバン方程式と呼ぶ。

$$\text{線形}: \quad \dot{X}(t) = -\gamma X(t) + R(t) \tag{2.1.1}$$
$$\text{非線形}: \quad \dot{X}(t) = F(X(t)) + R(t) \tag{2.1.2}$$

ただし、γ は定数、$F(X(t))$ は $X(t)$ の関数を表す。また、$R(t)$ はランダム力で

$$\langle R(t) \rangle = 0 \tag{2.1.3}$$
$$\langle R(t_1) R(t_2) \rangle = D\delta(t_1 - t_2) \tag{2.1.4}$$

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

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

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

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。) スチルベンの異性化反応を表す式を「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://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:

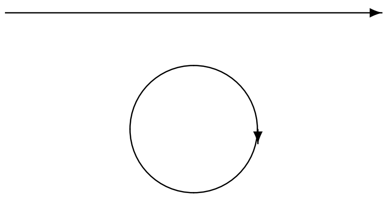


図 2.1.1

(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。

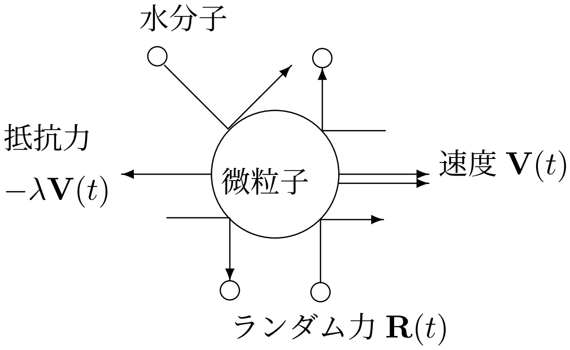


図 2.1.2

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 止まっていても受ける力 (**ランダム力**): $\mathbf{R}(t)$

2 動きを止めようとする力 (抵抗力): $-\lambda\mathbf{V}(t)$

運動方程式は、m を微粒子の質量とすると、

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

○ ランダム力 $\mathbf{R}(t)$ の性質

①$\mathbf{R}(t) \propto \delta(t - t_0)$: 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 $\Delta\mathbf{p}$ とすると、

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

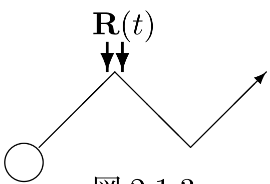


図 2.1.3

ここで、$\mathbf{R}$ 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、$\Delta t \to 0$ で $\mathbf{\Delta p} \neq 0$ でなければならない。これは、(2.1.8) 式より $\mathbf{R} \to \infty$ ということを示している。これは撃力、つまり、$\mathbf{R}(t) \propto \delta(t - t_0)$ を表している。

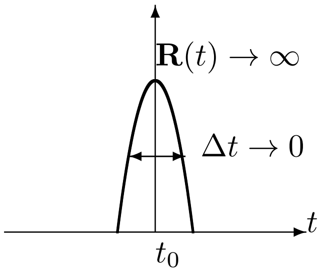


図 2.1.4

②$\mathbf{R}(t)$ 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。

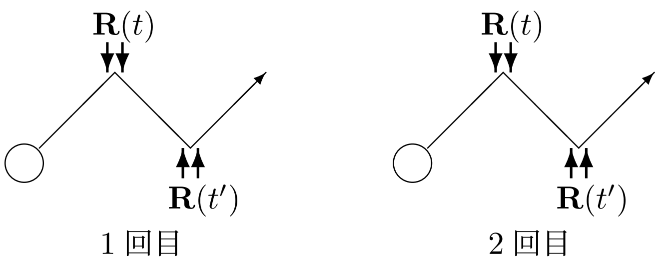


図 2.1.5

■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、$\mathbf{R}(t)$ **は確率変数**。

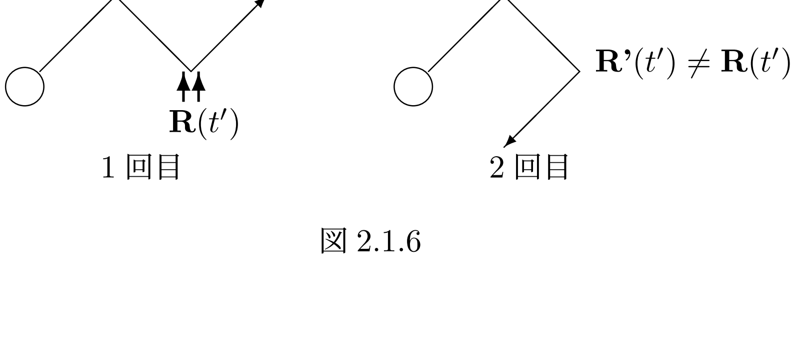


図 2.1.6

■ **確率変数なので、平均 $\langle \mathsf{R}(t)\rangle$ や相関 $\langle \mathsf{R}(t_1)\mathsf{R}(t_2)\rangle$ 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、$\langle f(\mathbf{R}(t_1), \mathbf{R}(t_2), \dots)\rangle$ も定義できる (宿題 5 参照)。今、i 番目の測定で得られた $\mathbf{R}(t)$ を $\mathbf{R}_i(t)$ と書くと、次の関係が成り立つ。

$$\langle \mathbf{R}(t)\rangle = \lim_{n\to\infty} \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} \mathbf{R}_i(t) \tag{2.1.9}$$

$$\langle \mathbf{R}(t)\mathbf{R}(t')\rangle = \lim_{n\to\infty} \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} \mathbf{R}_i(t)\mathbf{R}_i(t') \tag{2.1.10}$$

$$\langle f(\mathbf{R}(t), \mathbf{R}(t'), \dots)\rangle = \lim_{n\to\infty} \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} f(\mathbf{R}_i(t), \mathbf{R}_i(t'), \dots) \tag{2.1.11}$$

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。

○ (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、

$$\langle R(t)X(0)\rangle = \langle R(t)\rangle \langle X(0)\rangle = 0 \tag{2.1.12}$$

(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。

(4) 具体例

①水中の微粒子 (1 次元)

(2.1.7) 式から

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

$X(t) = V(t)$ 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

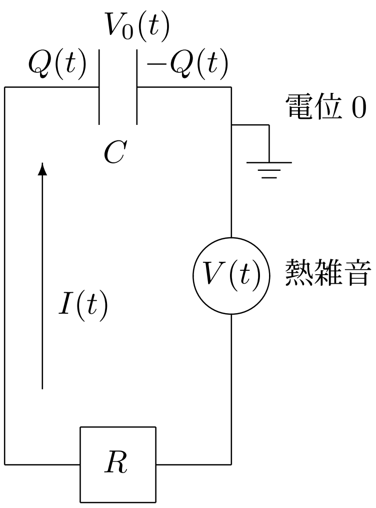


図 2.1.7

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、電流 $I(t)$ の向きを図の様に取ると、(宿題 3)

$$-V_0(t) + V(t) = RI(t) \tag{2.1.14}$$

ここで、$V_0(t)$ と $V(t)$ はそれぞれ、コンデンサーにかかる電圧と熱雑音の電圧を表す。一方、コンデンサーにたまる電荷を $Q(t)$ としたときに成り立つ式

$$V_0(t) = \frac{Q(t)}{C} \tag{2.1.15}$$

および、$I(t) = \dot{Q}(t)$ を (2.1.14) 式に代入して

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

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

③ 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 C6H5CH=CHC6H5 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が、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、

$$\dot{\Theta}(t) = -\gamma \frac{du(\Theta(t))}{d\Theta(t)} + R(t) \tag{2.1.17}$$

のような非線形ランジュバン方程式が書ける。ここで、γ は正の定数、$u(\Theta)$ は Θ についてのポテンシャルを表し、$\Theta = 0^\circ$ と 180° に極小が、その間に極大がある。$R(t)$ は液体分子から受けるランダム力を表す。

(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

$$\boxed{\dot{X}(t) = -\gamma X(t) + R(t)} : \qquad \text{線形ランジュバン方程式} \tag{2.1.18}$$

$$\boxed{\dot{X}(t) = F(X(t)) + R(t)} : \qquad \text{非線形ランジュバン方程式} \tag{2.1.19}$$

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) (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 $t_i (i = 1, \ldots, n)$ のように離散化し、(2.1.1) 式を

$$X(t_{i+1}) - X(t_i) = -\gamma X(t_i)\Delta t + W(t_i) \tag{2.1.20}$$

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 10 倍以上変え、グラフの形がどう変るか調べよ。

3 (5 点) (2.1.14) 式を示しなさい。

4 (5 点)(理学部物理学科の統計力学 III を履修された方は選ばないで下さい。) 熱雑音の回路で- コンデンサーの電荷 $Q(t)$ の時間変化が (2.1.16) 式で表されているとする。$V(t)$ は

$$\langle V(t) \rangle = 0 \tag{2.1.21}$$

$$\langle V(t_1)V(t_2) \rangle = D_V \delta(t_1 - t_2) \tag{2.1.22}$$

$$\langle Q(0)V(t) \rangle = 0 \qquad t \geq 0 \tag{2.1.23}$$

を満たす。$t = 0$ で、$Q(0) = q_0$ が分かっている場合に、平均 $\langle Q(t) \rangle$ と分散 $\left\langle \{Q(t)\}^2 \right\rangle - \langle Q(t) \rangle^2$ を求めなさい。

5 (15 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、$\{d_1, d_2, \ldots\}$ と $\{t_1, t_2, \ldots\}$ が確率変数となることと等価になっている。$\{d_1, d_2, \ldots\}$ と $\{t_1, t_2, \ldots\}$ に対してどのような確率分布 $\rho(d_1, d_2, \ldots, t_1, t_2, \ldots)$ を考えれば、(2.1.3) 式と (2.1.4) 式を満たすか、具体的な $\rho(d_1, d_2, \ldots, t_1, t_2, \ldots)$ の式の形を 1 つ以上書きなさい。

お知らせ 1: 授業のホームページをつくりました。

http://bussei.gs.niigata-u.ac.jp/~yoshimori/hiheikn18.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。

2.2 フォッカー・プランク (FP) 方程式 (4 月 25 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〜$x+dx$ 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 $f(X(t+\Delta t))$ を Δt 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。
- FP 方程式の二階微分の項は $\left\langle (X(t))^2 \right\rangle$ に t に比例する項があるため。
- 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** $R(t)$ をランダム力とすると、$\langle R(t)\rangle = 0$, $\langle R(t)R(t')\rangle = D\delta(t-t')$
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、$x \to \pm\infty$ で、

$$P(x,t) \to 0, \qquad \frac{\partial P(x,t)}{\partial x} \to 0 \tag{2.2.1}$$

結論　非線形ランジュバン方程式

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

と FP 方程式

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

は、等価。

例題　(宿題 12 参照) ブラウン運動で、微粒子の位置の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 $\mathbf{X} = \mathbf{X}(t)$ とすると、$\mathbf{X}(0)$ が同じであっても、$\mathbf{X}(t)$ 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〜$x + dx$ 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、

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

(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)。

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

左辺は、

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

右辺第 1 項は、Δt が充分小さいと仮定すれば、

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

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。

そこで、

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

とすると、結局、(2.2.6) 式-(2.2.8) 式を (2.2.5) 式に代入すると、

$$\Delta X(t) = F(X(t))\Delta t + \Delta W \tag{2.2.9}$$

と書くことが出来る。ここで、

$$\Delta X(t) \equiv X(t+\Delta t) - X(t) \tag{2.2.10}$$

とした。

ΔW については、**仮定** 1 から

$$\langle \Delta W \rangle = 0 \tag{2.2.11}$$

$$\boxed{\left\langle \Delta W^2 \right\rangle = D\Delta t} \tag{2.2.12}$$

(2.2.12) 式は、次のように示せる。(2.2.8) 式を代入して

$$\left\langle \Delta W^2 \right\rangle = \left\langle \int_t^{t+\Delta t} R(t_1)dt_1 \int_t^{t+\Delta t} R(t_2)dt_2 \right\rangle \tag{2.2.13}$$

積分と平均の順番を変えて

$$= \int_t^{t+\Delta t} \int_t^{t+\Delta t} \langle R(t_1)R(t_2) \rangle \, dt_1 dt_2 \tag{2.2.14}$$

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

$$= \int_t^{t+\Delta t}\int_t^{t+\Delta t} D\delta(t_1-t_2)dt_1dt_2 \tag{2.2.15}$$

t_1 について積分を実行して

$$= \int_t^{t+\Delta t} Ddt_2 = D\Delta t \tag{2.2.16}$$

○ 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。

$$f(X(t+\Delta t)) = f(X(t)) + \frac{df}{dt}\Delta t + \frac{1}{2}\frac{d^2 f}{dt^2}\Delta t^2 + \cdots \tag{2.2.17}$$

合成関数の微分法から

$$= f(X(t)) + \frac{df}{dX}\frac{dX}{dt}\Delta t + \Delta t \text{ の 2 次以上} \tag{2.2.18}$$

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、

$$f(X(t+\Delta t)) = f(X(t)) + \left.\frac{df}{dX}\right|_{X=X(t)} \Delta X(t) + \frac{1}{2}\left.\frac{d^2 f}{dX^2}\right|_{X=X(t)} \Delta X(t)^2 + \ldots \tag{2.2.19}$$

(2.2.9) 式を代入すると、

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

両辺の**平均**を考える。

$$\begin{aligned} \langle f(X(t+\Delta t))\rangle &= \langle f(X(t))\rangle + \left\langle \left.\frac{df}{dX}\right|_{X=X(t)} \{F(X(t))\Delta t + \Delta W\} \right\rangle \\ &+ \frac{1}{2}\left\langle \left.\frac{d^2 f}{dX^2}\right|_{X=X(t)} \{F(X(t))\Delta t + \Delta W\}^2 \right\rangle + \langle \Delta X \text{ の 3 次以上の項} \rangle \end{aligned} \tag{2.2.21}$$

○ Δt **のオーダーでも** (2.2.21) **式の右辺に** d^2f/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

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

$\Delta W \equiv \int_t^{t+\Delta t} R(t_1)dt_1$ 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[*1]、

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

(2.2.12) 式から

$$= \left\langle \frac{1}{2}\left.\frac{d^2f}{dX^2}\right|_{X=X(t)} \right\rangle D\Delta t \tag{2.2.24}$$

これは、Δt **のオーダーになっている。**

ここまでで、<u>**仮定** 1 と 2 を使った。特に**仮定** 1 が重要。</u>

(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 Δt でテーラー展開 → 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 →FP 方程式

①平均値の方程式

(2.2.21) の他の項を計算する。

まず、(2.2.21) 式右辺の 2 項目は、

$$\begin{aligned}
&\left\langle \left.\frac{df}{dX}\right|_{X=X(t)} \{F(X(t))\Delta t + \Delta W\} \right\rangle \\
&\qquad = \left\langle \left.\frac{df}{dX}\right|_{X=X(t)} F(X(t))\Delta t \right\rangle + \left\langle \left.\frac{df}{dX}\right|_{X=X(t)} \Delta W \right\rangle
\end{aligned} \tag{2.2.25}$$

[*1] $t_1 = t$ 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、(2.2.23) 式が成り立つのがわかる。

(2.2.25) 式の右辺 2 項目は、(2.2.23) 式と同様に**仮定** 2 から、

$$\left\langle \left. \frac{df}{dX} \right|_{X=X(t)} \Delta W \right\rangle = \left\langle \left. \frac{df}{dX} \right|_{X=X(t)} \right\rangle \langle \Delta W \rangle = 0 \tag{2.2.26}$$

ここで、(2.2.11) 式 $\langle \Delta W \rangle = 0$ を使った。したがって、

$$\left\langle \left. \frac{df}{dX} \right|_{X=X(t)} \{F(X(t))\Delta t + \Delta W\} \right\rangle = \left\langle \left. \frac{df}{dX} \right|_{X=X(t)} F(X(t))\Delta t \right\rangle \tag{2.2.27}$$

次に (2.2.21) 式の右辺 3 項目は、

$$\frac{1}{2} \left\langle \left. \frac{d^2 f}{dX^2} \right|_{X=X(t)} \{F(X(t))\Delta t + \Delta W\}^2 \right\rangle \tag{2.2.28}$$

$$= \frac{1}{2} \left\langle \left. \frac{d^2 f}{dX^2} \right|_{X=X(t)} \{F(X(t))^2 \Delta t (\Delta W)^2 + 2F(X(t))\Delta t \Delta W + (\Delta W)^2\} \right\rangle \tag{2.2.29}$$

$$= \left\langle \frac{1}{2} \left. \frac{d^2 f}{dX^2} \right|_{X=X(t)} F(X(t))^2 \Delta t^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2} \left. \frac{d^2 f}{dX^2} \right|_{X=X(t)} 2F(X(t))\Delta t \Delta W \right\rangle \tag{2.2.30}$$

$$+ \left\langle \frac{1}{2} \left. \frac{d^2 f}{dX^2} \right|_{X=X(t)} (\Delta W)^2 \right\rangle \tag{2.2.31}$$

右辺 2 項目は**仮定** 2 から (2.2.26) 式と同じように 0 になることが分る。また、3 項目に (2.2.24) 式を使えば、結局 (2.2.31) 式は

$$\begin{aligned} &\frac{1}{2} \left\langle \left. \frac{d^2 f}{dX^2} \right|_{X=X(t)} \{F(X(t))\Delta t + \Delta W\}^2 \right\rangle \\ &\qquad = \left\langle \frac{1}{2} \left. \frac{d^2 f}{dX^2} \right|_{X=X(t)} F(X(t))^2 \Delta t^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2} \left. \frac{d^2 f}{dX^2} \right|_{X=X(t)} \right\rangle D \Delta t \end{aligned} \tag{2.2.32}$$

(2.2.21) 式に (2.2.27) 式と (2.2.32) 式を代入

$$\begin{aligned} &\langle f(X(t+\Delta t)) \rangle \\ &= \langle f(X(t)) \rangle + \left\langle \left. \frac{df}{dX} \right|_{X=X(t)} F(X(t))\Delta t \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2} \left. \frac{d^2 f}{dX^2} \right|_{X=X(t)} F(X(t))^2 \Delta t^2 \right\rangle \\ &\qquad + \left\langle \frac{1}{2} \left. \frac{d^2 f}{dX^2} \right|_{X=X(t)} \right\rangle D \Delta t + \langle \Delta X \text{ の 3 次以上の項 } \rangle \end{aligned} \tag{2.2.33}$$

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 ΔW 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、

$$\langle \Delta X \text{ の 3 次以上の項} \rangle \propto \Delta t^2 \text{以上} \tag{2.2.34}$$

を示すことが出来る (宿題 10 参照)。したがって、

$$\frac{d}{dt}\langle f(X(t))\rangle \equiv \lim_{\Delta t\to 0}\frac{\langle f(X(t+\Delta t))\rangle - \langle f(X(t))\rangle}{\Delta t} \tag{2.2.35}$$

$$= \left\langle \frac{df}{dX}F(X(t))\right\rangle + \frac{D}{2}\left\langle \frac{d^2 f}{dX^2}\right\rangle \tag{2.2.36}$$

$f = f(X)$ の微分は、微分した後に $X = X(t)$ を代入する。(2.2.36) 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 $P(x,t)$ を使い、

$$\langle f(X(t))\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} f(x)P(x,t)dx \tag{2.2.37}$$

と表せる。したがって、

$$\frac{d}{dt}\langle f(X(t))\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} f(x)\frac{\partial P(x,t)}{\partial t}dx \tag{2.2.38}$$

また、(2.2.36) 式の右辺も分布関数で表せて、1 項目は、

$$\left\langle \frac{df}{dX}F(X(t))\right\rangle = \int_{-\infty}^{\infty}\frac{df}{dx}F(x)P(x,t)dx \tag{2.2.39}$$

部分積分すると、

$$\left\langle \frac{df}{dX}F(X(t))\right\rangle = [f(x)F(x)P(x,t)]_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} f(x)\frac{\partial}{\partial x}\{F(x)P(x,t)\}dx \tag{2.2.40}$$

仮定 4 から、

$$\left\langle \frac{df}{dX}F(X(t))\right\rangle = -\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\frac{\partial}{\partial x}\{F(x)P(x,t)\}dx \tag{2.2.41}$$

平均値の方程式の 2 項目は、

$$\frac{D}{2}\left\langle \frac{d^2 f}{dX^2} \right\rangle = \frac{D}{2}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d^2 f}{dx^2} P(x,t)dx \tag{2.2.42}$$

これも**部分積分**すると、

$$= \frac{D}{2}\left[\frac{df}{dx}P(x,t)\right]_{-\infty}^{\infty} - \frac{D}{2}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{df}{dx}\frac{\partial}{\partial x}P(x,t)dx \tag{2.2.43}$$

仮定 4 から、

$$= -\frac{D}{2}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{df}{dx}\frac{\partial}{\partial x}P(x,t)dx \tag{2.2.44}$$

もう 1 度**部分積分**

$$= -\frac{D}{2}\left[f(x)\frac{\partial P(x,t)}{\partial x}\right]_{-\infty}^{\infty} + \frac{D}{2}\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\frac{\partial^2 P(x,t)}{\partial x^2}dx \tag{2.2.45}$$

仮定 4

$$= \frac{D}{2}\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\frac{\partial^2 P(x,t)}{\partial x^2}dx \tag{2.2.46}$$

結局

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\frac{\partial P(x,t)}{\partial t}dx = -\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\frac{\partial}{\partial x}\{F(x)P(x,t)\}dx + \frac{D}{2}\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\frac{\partial^2 P(x,t)}{\partial x^2}dx \tag{2.2.47}$$

移項して整理すると、

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\left[\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}\{F(x)P(x,t)\} - \frac{D}{2}\frac{\partial^2 P(x,t)}{\partial x^2}\right]dx = 0 \tag{2.2.48}$$

これが、任意の $f(x)$ で成り立つためには、

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}\{F(x)P(x,t)\} + \frac{D}{2}\frac{\partial^2 P(x,t)}{\partial x^2} \tag{2.2.49}$$

つまり、FP 方程式が導けた。

(4) 具体例

① ブラウン粒子

ランジュバン方程式は、線形で (2.1.7) 式から $m\dot{V}(t) = -\lambda V(t) + R(t)$ 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、

$$\frac{\partial P(v,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial v}\{\gamma v P(v,t)\} + \frac{D'}{2}\frac{\partial^2 P(v,t)}{\partial v^2} \tag{2.2.50}$$

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 (2.1.16) 式から $R\dot{Q}(t) = -Q(t)/C + V(t)$ 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、

$$\frac{\partial P(q,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial q}\left\{\frac{q}{CR}P(q,t)\right\} + \frac{D}{2}\frac{\partial^2 P(q,t)}{\partial q^2} \tag{2.2.51}$$

ここで、$D = D_V/R^2$ とした。

③ 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、ΔW をボンド長とすると、

$$X_{i+1} - X_i = \Delta W \tag{2.2.52}$$

$t = i\Delta t$、$X(t) = X_i$ 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、ΔW の分布が i によらず独立とすれば、(2.2.9) 式で $F(X) = 0$ としたものと一致する。したがって、$\Delta t \to 0$ の極限で、分布関数 $P(x,t)$ は、

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = \frac{D}{2}\frac{\partial^2 P(x,t)}{\partial x^2} \tag{2.2.53}$$

にしたがう。ここで、D は $\left\langle \Delta W^2 \right\rangle = D\Delta t$ 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。(2.2.53) 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 12 参照)。

(5) まとめ

○ ランジュバン方程式 (2.2.2) から FP 方程式 (2.2.3) 導出の流れ (どこで仮定 (P15) を使ったかに注意)

ランジュバン方程式 (2.2.2) の書き換え $\Delta X(t) = F(X(t))\Delta t + \Delta W$

$\downarrow$

任意関数 $f = f(X(t+\Delta t))$ を Δt でテーラー展開 + 平均

$\downarrow$

● ΔW と $X(t)$ の平均を独立に取る $\leftarrow \boxed{\text{仮定 2}}$

● $\left\langle (\Delta W)^2 \right\rangle = D\Delta t \leftarrow \boxed{\text{仮定 1}}$

$\downarrow$

$\boxed{\left\langle \frac{d^2 f}{dx^2} \right\rangle \text{ が } \Delta t \text{ のオーダーで残る}}$

$\downarrow$

Δt で割って $\Delta t \to 0$

● f の 3 階微分以上の項は残らない $\leftarrow \boxed{\text{仮定 3 (仮定 1)}}$

$\downarrow$

平均値の方程式

$\downarrow$

部分積分 $\leftarrow \boxed{\text{仮定 4}}$

$\downarrow$

FP 方程式

○ ランジュバン方程式と FP 方程式の対応

$$\dot{X}(t) = \boxed{\mathrm{F(X(t))}} + R(t), \qquad \langle R(t)R(t') \rangle = \boxed{\mathrm{D}}\,\delta(t-t') \tag{2.2.54}$$

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = \{-\frac{\partial}{\partial x}\boxed{\mathrm{F(x)}} + \frac{\partial^2}{\partial x^2}\frac{\boxed{\mathrm{D}}}{2}\}P(x,t) \tag{2.2.55}$$

宿題:

6 (20 点) 線形ランジュバン方程式 (2.1.1) 式で、(2.1.3) 式、(2.1.4) が成り立っているとき、(2.1.5) 式が成り立てば、$\langle X(t)R(t') \rangle = 0$ $(t < t')$ となることを式変形で示しなさい。ただし、$X(0)$ も分布する。

7 (20 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るようにし、$F(x)$ のあらわな形を書きなさい。使った記号はすべて説明すること。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。配点は、例 1 つに付き 20 点とし、いくつ答えても良い。その場合は、20 点を超えて採点される。

8 **(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 方程式を書き下せ。ランジュバン方程式は宿題 7 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 つに付き 10 点とし、いくつ答えても良い。n 個答えれば、$10n$ 点となる。

9 **(15 点)** 伊藤積分について調べてレポートにしなさい。定義を説明し、普通の積分との違いを答えなさい。特に普通の積分の場合では値が一意的に決まらない例を挙げなさい。全て使う記号は説明し、学部で習わなかった概念はや定義はきちんと説明しなさい。

10 **(10 点)** ガウス過程について調べ、レポートしなさい。定義は何か。また、(2.2.34) 式を ΔW の確率 $P(\Delta W)$ が次のガウス分布

$$P(\Delta W) \propto \exp[-\frac{\Delta W^2}{2D\Delta t}] \tag{2.2.56}$$

と従うとして導きなさい。ただし、(2.2.56) 式は (2.2.12) 式を使っていることに注意すること。つまり、ここでも P15 の**仮定** 1 を使っている。

11 **(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が (2.1.17) 式で与えられているとき、P15 の**仮定**がすべて成り立っているとして、FP 方程式を求めなさい。

12 **(15 点)** $\gamma = \lambda/m$ が充分に大きい **3 次元の**ブラウン運動は、

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

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

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

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。

2.3　第 2 種揺動散逸定理 (5 月 9 日)

目標　第 2 種揺動散逸定理 (2nd FDT) の概略を理解する。具体的には以下のことを分かる。

- 物理 (化学) 系の研究の特徴
- 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の $F(x)$ とランダム力の大きさ D の 3 つの量の関係を与える。
- 2nd FDT は物理 (化学) 系の研究の特徴を使って威力を発揮する。

さらに、計算については以下のことを分かる。

- 分布関数についての連続の式の物理的な理解
- 「系が閉じている」ことの FP 方程式における理解。
- Einstein の関係式の導出。2nd FDT をブラウン運動に応用して導くこと。

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

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

$$\langle R(t) \rangle = 0 \tag{2.3.2}$$

$$\langle R(t)R(t') \rangle = D\delta(t - t') \tag{2.3.3}$$

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いて、かつ、**FP 方程式の平衡解** $P_{\mathrm{eq}}(x)$ が存在する。ここで、$P_{\mathrm{eq}}(x)$ は、

$$\{-\frac{\partial}{\partial x}F(x) + \frac{\partial^2}{\partial x^2}\frac{D}{2}\}P_{\mathrm{eq}}(x) = 0 \tag{2.3.4}$$

を満たすだけでなく、

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

とすると、系が閉じていると言う条件

$$x \to \pm\infty \qquad J_{\mathrm{eq}}(x) = 0 \tag{2.3.6}$$

も成り立つ。

結論

$$P_{\mathrm{eq}}(x) = e^{S(x)} \tag{2.3.7}$$

とすると、

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

特に $F(x) = LdS(x)/dx$ と書ける時、

$$L = \frac{D}{2} \tag{2.3.9}$$

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。) 拡散係数 D_{diff} に関する Stokes-Einstein 則のうち、Einstein の関係式

$$D_{\mathrm{diff}} = \frac{k_{\mathrm{B}}T}{\lambda} \tag{2.3.10}$$

が導ける。ここで、λ は抵抗係数を表す。Einstein の関係式が成り立つ仮定が分かる。

(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、

$$\text{非平衡状態} \xrightarrow[\text{緩和}]{t\to\infty} \text{平衡状態} \tag{2.3.11}$$

これまで、説明したランジュバン方程式や FP 方程式は使えそうだ。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

$\updownarrow$

それ以外: 株価の変動、生物集団の個体数

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、$k_{\rm B}$ ボルツマン定数、とすると、微粒子の速度 v の分布関数は $t \to \infty$ でマクスウェル分布になる。

$$P_{\rm eq}(v) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_{\rm B}T}}\exp[-\frac{m}{2k_{\rm B}T}v^2] \tag{2.3.12}$$

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

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

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial J(x,t)}{\partial x} \tag{2.3.13}$$

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、(2.3.13) 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

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = \{-\frac{\partial}{\partial x}F(x) + \frac{\partial^2}{\partial x^2}\frac{D}{2}\}P(x,t) \tag{2.3.14}$$

から

$$J(x,t) = -\left\{-F(x) + \frac{D}{2}\frac{\partial}{\partial x}\right\}P(x,t) \tag{2.3.15}$$

で与えられる。また、この流れという考えで、「系が閉じていると言う条件」(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 $P_{\rm eq}(x)$ が存在して、(2.3.4) 式を (2.3.5) 式で与えられる $J_{\rm eq}(x)$ で書き換えると、

$$-\frac{\partial J_{\rm eq}(x)}{\partial x} = 0 \tag{2.3.16}$$

(2.3.16) 式を積分すると、

$$J_{\mathrm{eq}}(x) = C \qquad : x \text{ によらない定数} \tag{2.3.17}$$

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

$$J_{\mathrm{eq}}(x) = 0 \tag{2.3.18}$$

(2.3.15) 式から

$$J_{\mathrm{eq}}(x) = -\left\{-F(x) + \frac{D}{2}\frac{\partial}{\partial x}\right\} P_{\mathrm{eq}}(x) \tag{2.3.19}$$

$$= F(x)P_{\mathrm{eq}}(x) - \frac{D}{2}\frac{\partial P_{\mathrm{eq}}(x)}{\partial x} \tag{2.3.20}$$

ここで、後の式変形を簡単にするために、$P_{\mathrm{eq}}(x) = e^{S(x)}$ とする。$S(x) \equiv \ln P_{\mathrm{eq}}(x)$ だから、これを、(2.3.20) 式に代入する。2 項目は、

$$\frac{D}{2}\frac{\partial P_{\mathrm{eq}}(x)}{\partial x} = \frac{D}{2}\frac{d}{dx}e^{S(x)} = \frac{D}{2}\frac{dS(x)}{dx}e^{S(x)} = \frac{D}{2}\frac{dS(x)}{dx}P_{\mathrm{eq}}(x) \tag{2.3.21}$$

だから、

$$J_{\mathrm{eq}}(x) = F(x)P_{\mathrm{eq}}(x) - \frac{D}{2}\frac{dS(x)}{dx}P_{\mathrm{eq}}(x) = \left\{F(x) - \frac{D}{2}\frac{dS(x)}{dx}\right\} P_{\mathrm{eq}}(x) = 0 \tag{2.3.22}$$

$P_{\mathrm{eq}}(x) > 0$ だから、

$$\boxed{F(x) = \frac{D}{2}\frac{dS(x)}{dx}} \tag{2.3.23}$$

$F(x)$ の形が $S(x)$ により、完全に決まる。

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

$$\boxed{L = \frac{D}{2}} \tag{2.3.24}$$

これが、第 2 種揺動散逸定理 (FDT) だ。

(3) 具体例

① 微粒子 (1 次元)

$P_{\mathrm{eq}}(v)$ は (2.3.12) 式のマクスウェル分布になるので、

$$S(v) = -\frac{m}{2k_{\mathrm{B}}T}v^2 + \ln\sqrt{\frac{m}{2\pi k_{\mathrm{B}}T}} \tag{2.3.25}$$

と書ける。微分すると、

$$\frac{dS(v)}{dv} = -\frac{m}{k_{\mathrm{B}}T}v \tag{2.3.26}$$

一方、ランジュバン方程式は、(2.1.13) 式から

$$\dot{V}(t) = -\gamma V(t) + R'(t) \tag{2.3.27}$$

ここで、

$$\gamma = \frac{\lambda}{m}, \qquad R'(t) = \frac{R(t)}{m}, \qquad \langle R'(t)R'(t')\rangle = D'\delta(t-t'), \qquad D' = \frac{D}{m^2} \tag{2.3.28}$$

第 2 種揺動散逸定理 (2.3.8) 式あるいは (2.3.23) から

$$-\gamma v = \frac{D'}{2}\left(-\frac{m}{k_{\mathrm{B}}T}v\right) \tag{2.3.29}$$

これは、

$$\gamma = \frac{D'm}{2k_{\mathrm{B}}T} \tag{2.3.30}$$

γ、D' に (2.3.28) を代入すると、

$$\frac{\lambda}{m} = \frac{D}{2mk_{\mathrm{B}}T} \tag{2.3.31}$$

最終的に、

$$\boxed{\lambda k_{\mathrm{B}}T = \frac{D}{2}} \tag{2.3.32}$$

これから、**アインシュタインの関係式**と呼ばれる有名な式を導ける。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 $k_{\mathrm{B}}T$ と拡散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、$k_{\mathrm{B}}T$ 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、(2.3.32) 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。

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容量が C のコンデンサーの自由エネルギーで、

$$E(q) = \frac{q^2}{2C} \tag{2.3.33}$$

だから

$$S(q) = -\frac{\beta q^2}{2C} + \text{定数}, \tag{2.3.34}$$

$$\frac{dS(q)}{dq} = -\frac{\beta}{C}q \tag{2.3.35}$$

一方ランジュバン方程式は、(2.1.16) 式の両辺を R で割って

$$\dot{Q}(t) = -\frac{Q(t)}{CR} + R(t), \tag{2.3.36}$$

ここで、

$$R(t) = \frac{V(t)}{R} \tag{2.3.37}$$

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 (2.3.35) 式を代入すると、$\langle R(t)R(t')\rangle = D\delta(t-t')$ として、

$$\frac{-q}{CR} = \frac{D}{2}\left\{-\frac{\beta}{C}q\right\} \tag{2.3.38}$$

両辺を $-q$ で割って、

$$\frac{1}{CR} = \frac{D\beta}{2C} \tag{2.3.39}$$

または、

$$\frac{k_{\mathrm{B}}T}{R} = \frac{D}{2} \tag{2.3.40}$$

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

$$D = \frac{D_V}{R^2} \tag{2.3.41}$$

ゆえに、

$$\frac{k_{\mathrm{B}}T}{R} = \frac{D_V}{2R^2} \tag{2.3.42}$$

さらに、

$$\boxed{2Rk_{\mathrm{B}}T = D_V} \tag{2.3.43}$$

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**、$k_{\mathrm{B}}T$ は**平衡分布**、D_V は電圧のゆらぎなので**揺動**に対応し、(2.3.43) 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 12、17、18、19 参照)、$\{X_1, X_2, \ldots, X_n\} = \{X_\alpha\}$ として、

$$\dot{X}_\alpha(t) = F(\{X_\alpha\}) + R_\alpha(t) \tag{2.3.44}$$

$$\langle R_\alpha(t) \rangle = 0 \tag{2.3.45}$$

$$\left\langle R_\alpha(t) R_{\beta(t')} \right\rangle = D_{\alpha\beta}\delta(t - t') \tag{2.3.46}$$

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

$$\dot{X}_\alpha(t) = \sum_{\beta=1}^{n} L_{\alpha\beta} \frac{\partial S(\{X_\alpha\})}{\partial X_\beta} + R_\alpha(t) \tag{2.3.47}$$

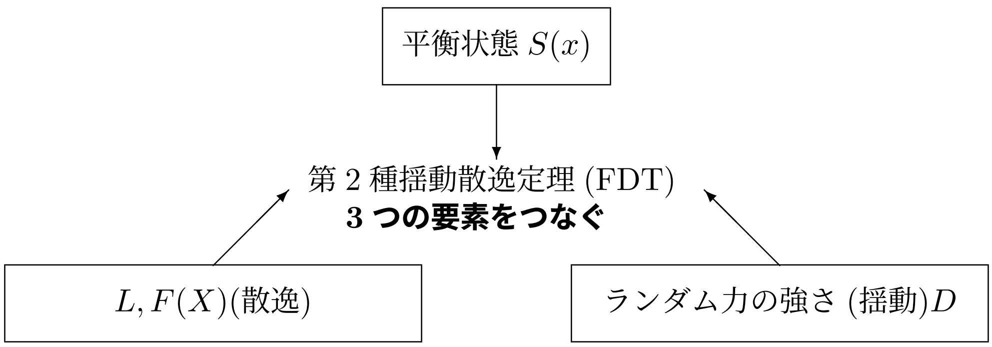
と書ける時、同じように

$$L_{\alpha\beta} = \frac{D_{\alpha\beta}}{2} \tag{2.3.48}$$

が証明できるが、今回仮定した別の仮定が必要 (宿題 20 参照)。

○ 今回、新しい仮定として $P_{\mathbf{eq}}(x)$ **の存在**を仮定したが、$P_{\mathrm{eq}}(x)$ が存在しない場合もある (宿題 15 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:

13 (10 点) ランダム力 $R(t)$ の相関関数 $\langle R(t)R(t')\rangle$ がデルタ関数でなく、$t-t'$ の滑らかな関数のとき、$\left\langle(\Delta W)^2\right\rangle$ が Δt^2 に比例することを示しなさい。

14 (10 点) $\left\langle(\Delta W)^2\right\rangle$ が Δt^2 に比例するとき、FP 方程式がどうなるか議論しなさい。

15 (20 点) 授業では、(2.2.1) 式で議論したが、ここでは、$0<x<L$ で成り立つ FP 方程式

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial x}\left\{L\frac{dU(x)}{dx}-f(x)+\frac{D}{2}\frac{\partial}{\partial x}\right\}P(x,t) \tag{2.3.49}$$

を考える。ここで、分布関数 $P(x,t)$ と $U(x)$ が周期的境界条件 $P(x,t)=P(x+L,t)$、$U(x)=U(x+L)$ を満たしていて、(2.2.1) 式は成り立たない。この時、平衡解があるための $f(x)$ の条件を求めなさい。ここで、平衡解とは、(2.3.15) 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、$f(x)$ が x によらない定数 $f(\neq 0)$ のとき、平衡でない定常解 $P_{\mathrm{st}}(x)$ を

$$\int_0^L P_{\mathrm{st}}(x)dx=1 \tag{2.3.50}$$

という条件で求めなさい。

16 (10 点) ブラウン運動する微粒子は、放っておけば自由に動き回るが、レーザーによってある程度、位置を束縛する事ができる。その場合、ブラウン粒子の質量が十分小さければ、ランジュバン方程式は、

$$\dot{X}(t)=-\frac{u'(X(t))}{\lambda}+R(t) \tag{2.3.51}$$

と書ける。ただし、$X(t)$ は微粒子の位置、$u(x)$ はレーザーによるポテンシャル、$u'(x)$ は x による微分、λ は定数で、$R(t)$ はランダム力を表し、$\langle R(t)R(t')\rangle=D\delta(t-t')$ を満たす。平衡分布が、

$$P_{\mathrm{eq}}(x)\propto e^{-\beta u(x)} \tag{2.3.52}$$

で与えられる時、λ と D と β の関係を表す式を導きなさい。

17 (30 点) 変数が 2 個以上ある線形ランジュバン方程式

$$\dot{X}_\alpha=\sum_\beta^n\gamma_{\alpha\beta}X_\beta+R_\alpha(t) \tag{2.3.53}$$

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。(2.3.53) 式を直交化して、

$$\dot{X}'_\mu = \lambda_\mu X'_\mu + R'_\mu(t) \tag{2.3.54}$$

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

$$\left\langle X'_\mu X'_\nu\right\rangle_{\mathrm{eq}}(\lambda_\mu + \lambda_\nu) = -D'_{\mu\nu} \tag{2.3.55}$$

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、

$$\sum_\gamma \{\gamma_{\alpha\gamma}\left\langle X_\gamma X_\beta\right\rangle_{\mathrm{eq}} + \gamma_{\beta\gamma}\left\langle X_\gamma X_\alpha\right\rangle_{\mathrm{eq}}\} = -D_{\alpha\beta} \tag{2.3.56}$$

となる事を示せ。

18 (15 点) 1 次元のブラウン運動に対し、授業では微粒子の速度 $V(t)$ しか考えなかったが、位置 $X(t)$ を考えた次のランジュバン方程式

$$\dot{X}(t) = V(t) \tag{2.3.57}$$

$$m\dot{V}(t) = -\lambda V - \frac{dU(X(t))}{dX(t)} + R(t) \tag{2.3.58}$$

を考える。m、$-\lambda V$、$U(X)$、$R(t)$ は、それぞれ微粒子の質量、抵抗力、ポテンシャル、ランダム力を表す。2.2 の P15 にある**仮定**の 1 から 4 まですべて満たしている時 (**仮定** 2 は $X(t)$ だけでなく $V(t)$ も独立とする。)、分布関数 $P(x,v,t)$ がしたがう FP 方程式を (2.3.57) 式と (2.3.58) 式から 2.2 と同じやり方で導きなさい。

19 (15 点) 宿題 18 で求めた FP 方程式を使って、D、m、λ、T の関係式を導きなさい。2.3 と同じように、まず $P_{\mathrm{eq}}(x,v)$ を求め、それから導きなさい。ここで、T は温度を表す。この問題では変数が 2 つあるので、(2.3.23) 式は使えない。

20 (45 点)(2.3.44) 式から (2.3.46) 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、次の詳細釣合の条件

$$P_{\mathrm{eq}}(\{x_\mu\})T(\{x_\mu\},\{x'_\mu\};t) = P_{\mathrm{eq}}(\{x'_\mu\})T(\{x'_\mu\},\{x_\mu\};t) \tag{2.3.59}$$

が成り立てば、

$$L_{\mu\nu} = \frac{D_{\mu\nu}}{2} \tag{2.3.60}$$

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

$$T(\{x_\mu\},\{x'_\mu\};0)=\prod_\mu^n \delta(x_\mu - x'_\mu) \tag{2.3.61}$$

を満たす FP 方程式の解になっている。ここでは、

$$S(\{x_\mu\})=-\sum_\mu^n \frac{k_\mu}{2}x_\mu^2 \tag{2.3.62}$$

で、$\sum_{\mu'}^n L_{\mu\mu'}k_{\mu'}$ が対角化出来る時に、(2.3.60) 式を証明しなさい。この場合は、

$$T(\{x_\mu\},\{x'_\mu\};t)=C(t)\exp[-\sum_{\mu\nu}^n \frac{1}{2}\sigma_{\mu\nu}(t)(x_\mu - x_\mu(t))(x_\nu - x_\nu(t))] \tag{2.3.63}$$

となることを使っても良い。ここで、$C(t)$ は

$$\int_{-\infty}^{\infty}\prod_\mu^n dx_\mu T(\{x_\mu\},\{x'_\mu\};t)=1 \tag{2.3.64}$$

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 17 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。

21 **(25 点)** 授業やプリント、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。第 2 種揺動散逸定理を表す式を書き、何の量に対する関係かを説明しなさい。

2.4 遷移確率とブラウン運動の理論の適用例 (2. のまとめ)(5 月 16 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 0 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。
- (2.4.5) 式の図を使った理解
- 具体的な例における遷移確率の表式 (時間があれば)。

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

$$\dot{X}(t) = F(X(t)) + R(t) \tag{2.4.1}$$
$$\langle R(t)\rangle = 0 \tag{2.4.2}$$
$$\langle R(t)R(t')\rangle = D\delta(t - t') \tag{2.4.3}$$

にしたがい、2.2 の仮定をすべて満たしている。ただし、$R(t)$ はランダム力を表す。

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

$$\frac{\partial T(x,x',t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}\{F(x)T(x,x',t)\} + \frac{D}{2}\frac{\partial^2 T(x,x',t)}{\partial x^2} \tag{2.4.4}$$

ただし、$t = 0$ で $T(x, x', 0) = \delta(x - x')$ をみたす。

2 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、

$$\boxed{P(x,t) = \int_{-\infty}^{\infty} T(x,x',t)P_0(x')dx'} \tag{2.4.5}$$

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 v の分布が $P_0(v)$ だとわかっているとき、$t>0$ 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 $T(x,x',t)$**:**	**時刻** 0 **に** $X=x'$ **という条件のもとで、**
	時刻 t **に** X **が** x**〜**$x+dx$ **にある確率**
	$=T(x,x',t)dx$
	ただし、$0\le t$

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 0 では $X=X(t)$ は確定しているから、

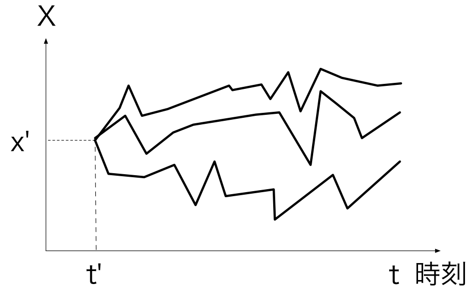


図 2.4.1

時刻 t では分布する。

○**結論 1** について

時刻 0 で分布を $P_0(x)$ として、

図 2.4.2

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 $T(x, x', t)$ 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

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

○ **結論 2** の定性的な証明 (きちんとした証明は**宿題** 23 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。

特に平衡分布 P_{eq} は時間変化しないから、

$$\boxed{P_{\mathrm{eq}}(x) = \int_{-\infty}^{\infty} T(x, x', t) P_{\mathrm{eq}}(x') dx'} \tag{2.4.6}$$

(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、(2.2.50) 式で与えられるが、第 2 種揺動散逸定理 (2.3.30) 式を代入すると、

$$\frac{\partial P(v, t)}{\partial t} = \frac{D'}{2} \frac{\partial}{\partial v} \left\{ \beta m v + \frac{\partial}{\partial v} \right\} P(v, t) \tag{2.4.7}$$

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

遷移確率は、(2.4.7) 式から

$$T(v, v', t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma(t)}} \exp[-\frac{(v - v_0(t))^2}{2\sigma(t)}] \tag{2.4.8}$$

ここで、

$$v_0(t) = v'e^{-\gamma t} \tag{2.4.9}$$

$$\sigma(t) = \frac{k_\mathrm{B}T}{m}(1 - e^{-2\gamma t}) \tag{2.4.10}$$

ただし、$\gamma = \lambda/m$ とする。

■例題の答え　(2.4.5) 式から、時刻 t の分布関数 $P(v,t)$ は、

$$P(v,t) = \int_{-\infty}^{\infty} T(v,v',t)P_0(v')dv' \tag{2.4.11}$$

で計算できる。ただし、$T(v,v',t)$ は (2.4.8) 式与えられる。特に $P_0(v')$ が $\delta(v')$ の時、$P(v,t) = T(v,0,t)$ となる。

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、(2.2.51) 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 (2.3.40) 式から $1/R = (D/2)\beta$ を代入すると、

$$\frac{\partial P(q,t)}{\partial t} = \frac{D}{2}\frac{\partial}{\partial q}\left\{\frac{\beta q}{C} + \frac{\partial}{\partial q}\right\}P(q,t) \tag{2.4.12}$$

のようにまとめられる。

遷移確率も同様に、

$$T(q,q',t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma(t)}}\exp[-\frac{(q - q_0(t))^2}{2\sigma(t)}] \tag{2.4.13}$$

ここで、

$$q_0(t) = q'\exp[-\frac{t}{CR}] \tag{2.4.14}$$

$$\sigma(t) = k_\mathrm{B}TC(1 - \exp[-\frac{2t}{CR}]) \tag{2.4.15}$$

(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、

$$T(x,x',t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma(t)}}\exp[-\frac{(x-x_0(t))^2}{2\sigma(t)}] \tag{2.4.16}$$

$$x_0(t) = x'e^{-\gamma t} \tag{2.4.17}$$

$$\sigma(t) = \frac{D}{2\gamma}(1-e^{-2\gamma t}) \tag{2.4.18}$$

(宿題 25 参照)。ここで、$\langle R(t)R(t')\rangle = D\delta(t-t')$ とした。

宿題:

22 (20 点) Stokes-Einstein 則をそれぞれ、Stokes 則と Einstein の関係式に分けて成立条件をまとめなさい。時に Stokes 則は授業で説明しなかったが、文献を調べてレポートしなさい。

23 (10 点) $t=0$ の分布を $P_0(x)$ とすると、(2.4.5) 式で表される $P(x,t)$ は、FP 方程式も初期条件も満たす (**結論 2**) ことを数学的に示しなさい。

24 (20 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 についての密度 $P(x,t)$ は、

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}\{F(x)P(x,t)\} + \frac{D}{2}\frac{\partial^2 P(x,t)}{\partial x^2} + S(t) \tag{2.4.19}$$

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 $T(x,x',t)$ で表せ。ただし、$T(x,x',t)$ は、(2.4.4) 式を満たし、$t=0$ で $T(x,x',0) = \delta(x-x')$ となる。

25 (10 点) (2.4.16)、(2.4.17)、(2.4.18) 式が対応する FP 方程式を満たすことを実際に代入して示しなさい。ただし、$\gamma=0$ の場合だけで良い。

26 (20 点) $P_0(x)$ が

$$P_0(x) = C\exp[-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma_0}] \tag{2.4.20}$$

で与えられている時、具体的に (2.4.5) 式を計算して、$P(x,t)$ の形を求めなさい。ただし、$T(x,x',t)$ は、$\gamma=0$ の (2.4.16) 式を使うこと。また、それが FP 式を満

たすことを示しなさい。ここで、x は不規則に時間変化する物理量、C は規格化定数、x_0、σ_0 は適当な定数とする。

3 線形応答理論

3.1 時間相関関数 (5 月 23 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きちんと覚える。具体的には以下のことを分かる。

- 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) は指数関数になる。
- TCF は遷移確率を使って書くことが出来る。(**結論** 3)

目次 (1) 3 章全体の流れ
(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 $X_\mu = X_\mu(t)(\mu = 1, \ldots, n)$ 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 $\left\langle \dot{X}_\mu(t) X_\nu(0) \right\rangle = -\left\langle X_\mu(t) \dot{X}_\nu(0) \right\rangle$。特に $\mu = \nu$ の時、$\dot{\varphi}_{\mu\mu}(0) = 0$。ここで、$\dot{}$ は時間微分を表す。

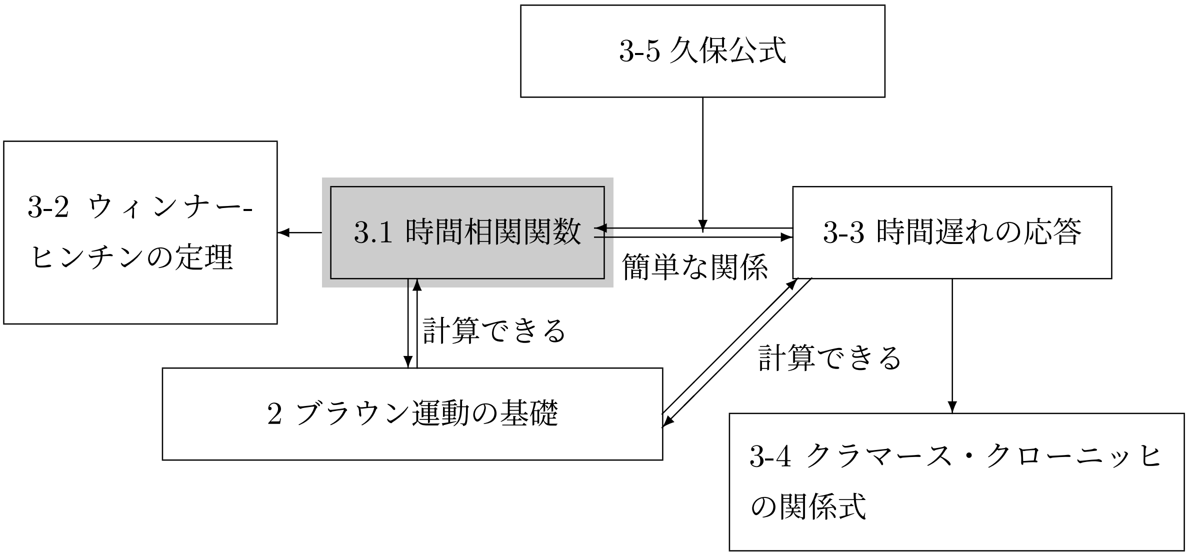
3 $n = 1$ のとき、

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

ここで、$P_{\mathrm{eq}}(x)$ 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 章全体の流れ



(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)、t: 時刻

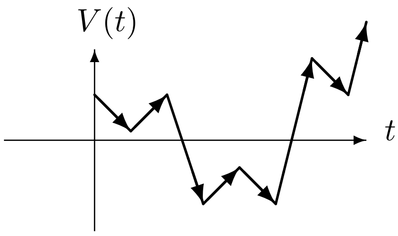


図 3.1.1a: 1 回目の測定

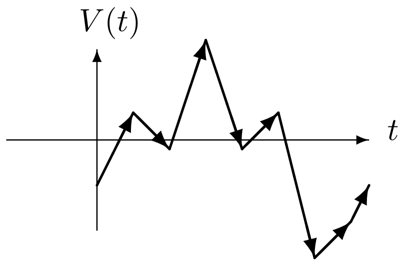


図 3.1.1b: 2 回目 (1 回目と似ている。)

ところが別の液体 B に微粒子を溶かして測ると、

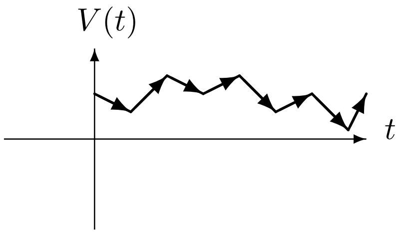


図 3.1.2a: 1 回目

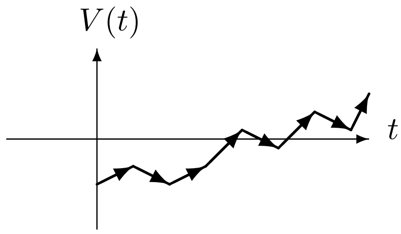


図 3.1.2b: 2 回目 (1 回目と似ている。)

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 の違い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 t 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、

$$\langle X(t)X(t')\rangle \equiv \lim_{N\to\infty}\frac{1}{N}\sum_{i}^{N} X_i(t)X_i(t') \tag{3.1.2}$$

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

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

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、(3.1.3) 式を計算することで得られる。

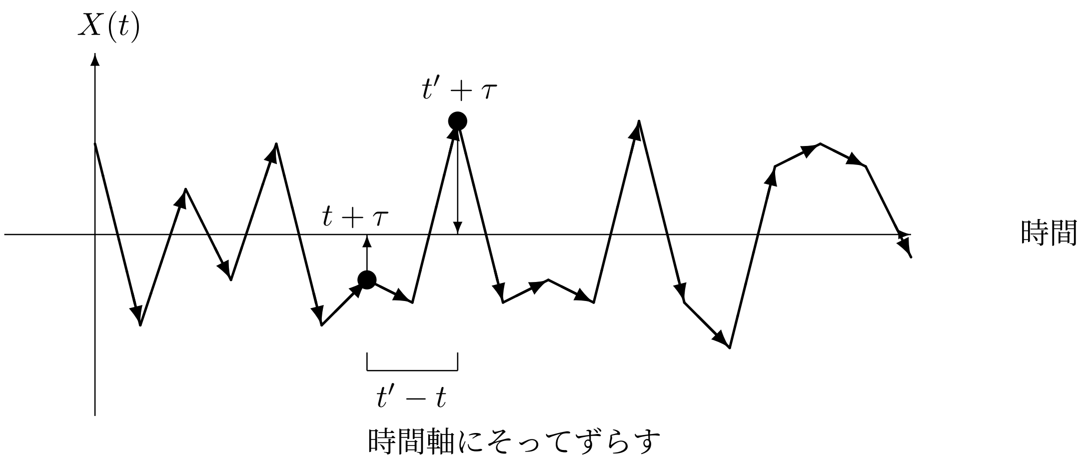


図 3.1.3:

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。(宿題 30 参照)

○ 記憶

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

$$\langle X(t)X(t')\rangle = \langle X(t)\rangle \langle X(t')\rangle = 0 \tag{3.1.4}$$

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、$t \to \infty$ で $\langle X(t)X(t')\rangle \to 0$ 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。

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

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。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。

定常過程の場合、以下のことが成り立つ。

- 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、
  $$\langle X(t)\rangle = \langle X(t+a)\rangle \tag{3.1.5}$$
  が成り立つ。したがって、$\langle X(t)\rangle =$ 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、
  $$\langle X(t)X(t')\rangle = \langle X(t+a)X(t'+a)\rangle \tag{3.1.6}$$

$a = -t'$ とすると、

$$\langle X(t)X(t')\rangle = \langle X(t-t')X(0)\rangle \tag{3.1.7}$$

左辺は $t-t'$ にしかよらないので、

$$\varphi(t-t') \equiv \langle X(t-t')X(0)\rangle = \langle X(t)X(t')\rangle \tag{3.1.8}$$

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

$$\boxed{\varphi_{\mu\nu}(t) \equiv \langle X_\mu(t)X_\nu(0)\rangle} \tag{3.1.9}$$

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

$$\varphi_{11}(t) = \langle V_x(t)V_x(0)\rangle \tag{3.1.10}$$
$$\varphi_{12}(t) = \langle V_x(t)V_y(0)\rangle \tag{3.1.11}$$
$$\varphi_{31}(t) = \langle V_z(t)V_x(0)\rangle \tag{3.1.12}$$

○ $\varphi_{\mu\nu}(t)$ の基本的な性質

● **定常過程から (仮定)**

$$\langle X_\mu(t)X_\nu(t')\rangle = \langle X_\mu(t-t')X_\nu(0)\rangle = \langle X_\mu(0)X_\nu(t'-t)\rangle \tag{3.1.13}$$

$t' = 0$ にすると、

$$\langle X_\mu(t)X_\nu(0)\rangle = \langle X_\mu(0)X_\nu(-t)\rangle \tag{3.1.14}$$
$$= \langle X_\nu(-t)X_\mu(0)\rangle \tag{3.1.15}$$

したがって、

$$\boxed{\varphi_{\mu\nu}(t) = \varphi_{\nu\mu}(-t)} \tag{3.1.16}$$

● 特に $\mu = \nu$ の時

$$\boxed{\varphi_{\mu\mu}(t) = \varphi_{\mu\mu}(-t)} : \varphi_{\mu\mu}(t) \text{ は偶関数} \tag{3.1.17}$$

● (3.1.14) 式を t で微分

$$\left\langle \dot{X}_\mu(t)X_\nu(0)\right\rangle = -\left\langle X_\mu(0)\dot{X}_\nu(-t)\right\rangle \tag{3.1.18}$$

右辺の時間の原点を t だけずらす

$$\boxed{\left\langle \dot{X}_\mu(t) X_\nu(0) \right\rangle = -\left\langle X_\mu(t) \dot{X}_\nu(0) \right\rangle} \tag{3.1.19}$$

● 特に $\mu = \nu$ の時

$$\boxed{\dot{\varphi}_{\mu\mu}(0) = \left\langle \dot{X}_\mu(0) X_\mu(0) \right\rangle = 0} \tag{3.1.20}$$

○ 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、

$$\varphi_{11}(t) = \langle F_x(t) F_x(0) \rangle \tag{3.1.21}$$

$$\varphi_{12}(t) = \langle F_x(t) X(0) \rangle \tag{3.1.22}$$

等等。(3.1.15) 式は、

$$\langle F_x(t) X(0) \rangle = \langle X(-t) F_x(0) \rangle \tag{3.1.23}$$

(3.1.17) 式は、

$$\langle F_x(t) F_x(0) \rangle = \langle F_x(-t) F_x(0) \rangle \tag{3.1.24}$$

となり、偶関数を表す。

また、 $\ddot{X} = F_x$ だから、(3.1.19) 式を使うと、

$$\langle F_x(t) X(0) \rangle = \left\langle \ddot{X}(t) X(0) \right\rangle = -\left\langle \dot{X}(t) \dot{X}(0) \right\rangle \tag{3.1.25}$$

$\dot{X}$ 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う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、$\langle F_x(0) X(0) \rangle = -\left\langle \dot{X}(0) \dot{X}(0) \right\rangle = -k_\mathrm{B} T/m$ 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 (3.1.20) 式を使うと、

$$\left\langle F_x(0) \dot{X}(0) \right\rangle = \left\langle \ddot{X}(0) \dot{X}(0) \right\rangle = 0 \tag{3.1.26}$$

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、

$$\dot{X}(t) = -\gamma X(t) + R(t) \tag{3.1.27}$$

が成り立つとする。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、

$$\left\langle \dot{X}(t)X(0)\right\rangle = -\gamma \left\langle X(t)X(0)\right\rangle \tag{3.1.28}$$

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

$$\dot{\varphi}(t) = -\gamma\varphi(t) \tag{3.1.29}$$

これは簡単に解けて、

$$\varphi(t) = \varphi(0)e^{-\gamma t} \tag{3.1.30}$$

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

$$\boxed{\varphi(t) = \left\langle X^2\right\rangle e^{-\gamma t}} \qquad t \geq 0 \tag{3.1.31}$$

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、

$$\dot{V}(t) = -\gamma V(t) + R(t) \tag{3.1.32}$$

ここで、$\gamma = \lambda/m$((2.1.13) 式参照)。(3.1.31) 式から

$$\langle V(t)V(0)\rangle = \left\langle V^2\right\rangle e^{-\gamma t} \tag{3.1.33}$$

$\left\langle V^2\right\rangle = k_{\mathrm{B}}T/m$($k_{\mathrm{B}}$: ボルツマン定数、$T$: 温度) だから、

$$\langle V(t)V(0)\rangle = \frac{k_{\mathrm{B}}T}{m}e^{-\gamma t} \tag{3.1.34}$$

■例題の答え　$A(t) = \dot{V}(t)$ なので、

$$\langle A(t)A(0)\rangle = \left\langle \dot{V}(t)\dot{V}(0)\right\rangle \tag{3.1.35}$$

(3.1.19) 式より

$$= -\left\langle \ddot{V}(t)V(0)\right\rangle \tag{3.1.36}$$

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

$$= -\ddot{\varphi}(t) \tag{3.1.37}$$

(3.1.34) 式から、

$$= -\frac{k_{\mathrm{B}}T}{m}\gamma^2 e^{-\gamma t} \tag{3.1.38}$$

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、

$$\dot{Q}(t) = -\frac{Q(t)}{CR} + R(t) \tag{3.1.39}$$

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。(3.1.31) 式から

$$\langle Q(t)Q(0)\rangle = \left\langle Q^2\right\rangle \exp[-\frac{t}{CR}] \tag{3.1.40}$$

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

$$P_{\mathrm{eq}}(q) = A\exp[-\beta\frac{q^2}{2C}] \tag{3.1.41}$$

ここで、A は規格化定数で、$\beta = 1/k_{\mathrm{B}}T$ とした。したがって、

$$\left\langle Q^2\right\rangle = \int q^2 A\exp[-\beta\frac{q^2}{2C}]dq = Ck_{\mathrm{B}}T \tag{3.1.42}$$

となる。これを代入すると、

$$\langle Q(t)Q(0)\rangle = Ck_{\mathrm{B}}T\exp[-\frac{t}{CR}] \tag{3.1.43}$$

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: $\langle\cdots\rangle_0$ (**初期値による平均**)

時間相関関数をこれらで表すと、$\langle X(t)X(0)\rangle = \langle\langle X(t)\rangle_{x'}x'\rangle_0$ と書ける。

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

$$\left\langle \dot{X}(t)\right\rangle_{x'} = -\gamma\langle X(t)\rangle_{x'} + \langle R(t)\rangle_{x'} \tag{3.1.44}$$

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

$$\langle R(t)\rangle_{x'} = \langle R(t)\rangle = 0 \tag{3.1.45}$$

ゆえに $\left\langle \dot{X}(t)\right\rangle_{x'} = -\gamma\langle X(t)\rangle_{x'}$ 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、$\langle\cdots\rangle_{x'}$ は、$X(0)=x'$ という条件付きだから、

$$\langle X(t)\rangle_{x'} = x'\exp[-\gamma t] \tag{3.1.46}$$

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

$$\langle X(t)X(0)\rangle = \langle\langle X(t)\rangle_{x'}x'\rangle_0 = \left\langle x'^2\right\rangle e^{-\gamma t} \tag{3.1.47}$$

以上のように平均を 2 つに分けることが出来る。線形ランジュバンにしたがわない一般の場合については、平均を 2 つに分けることにより、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' に確定していると言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。

$$\langle X(t)\rangle_{x'} = \int_{-\infty}^{\infty} xT(x,x',t)dx \tag{3.1.48}$$

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 $P_{\mathrm{eq}}(x)$ の時、

$$\begin{aligned}
\langle X(t)X(0)\rangle &= \langle\langle X(t)\rangle_{x'}x'\rangle_0 && (3.1.49)\\
&= \int_{-\infty}^{\infty}\langle X(t)\rangle_{x'}x'P_{\mathrm{eq}}(x')dx' && (3.1.50)\\
&= \boxed{\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} xT(x,x',t)dxx'P_{\mathrm{eq}}(x')dx'} && (3.1.51)
\end{aligned}$$

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

2 $\varphi_{\mu\mu}(t) = \varphi_{\mu\mu}(-t)$: (3.1.17) 式

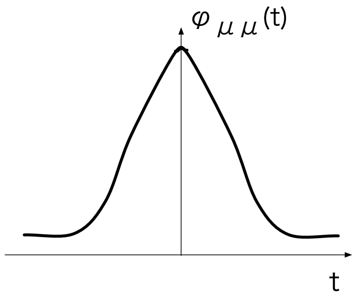


図 3.1.4

3 $\left\langle \dot{X}_\mu(t) X_\nu(0) \right\rangle = -\left\langle X_\mu(t) \dot{X}_\nu(0) \right\rangle$: (3.1.19) 式

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

これらは全て**定常過程**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: (3.1.31) 式。

○ 一般の時間相関関数は遷移確率で表せる: (3.1.51) 式。

宿題:

27 **(10 点)** 実際の拡散係数がストークス-アインシュタイン則からずれる例を文献から調べてレポートしなさい。自分で分子動力学シミュレーションを行った例でも良い。

28 **(30 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、

$$P_{\rm eq}(z) \propto \exp[-\beta mgz] \tag{3.1.52}$$

で与えられる。ここで、$\beta = 1/(k_{\rm B}T)$、g は重力加速度を示す。ランジュバン方程式を自分で考え、第 2 種揺動散逸定理を議論しなさい。

29 (35 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。

30 (30 点) P.44 にある時間相関関数の 2 つの定義の片方だけを満たして、もう片方を満たさない定常過程の例を挙げなさい。

31 (30 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。

32 (20 点) (2.3.57) 式、(2.3.58) 式で、$U(X) = kX^2/2$ とした時の $\langle X(t)X(0)\rangle$ を計算しなさい。過減衰の場合だけで良い。また、$\left\langle (X(0))^2 \right\rangle$ はカノニカル分布で計算しなさい。

3.2 Wiener-Khinchin の定理 (5 月 30 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。

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

結論 1. 無限時間の場合:

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

として、

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

ただし、

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

2. 有限時間の場合:

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

ここで

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

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

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

例題 時間相関関数を計算する事なく、時間相関関数のフーリエ変換を得る方法を考えなさい。

(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

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

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

$$X_\omega \underset{\text{等価な情報}}{\longleftrightarrow} \text{時間相関関数}$$

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

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

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、

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

これは計算すると、(宿題 34)

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

となる。(3.2.4) 式を使うと、

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

(3.2.12) 式は、$\langle X_\omega X_{\omega'} \rangle$ が $\omega' = -\omega$ 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、

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

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。

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

$X_\omega(T)^*$ 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。

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

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

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

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

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

$$I_\omega = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \iint_{0<t'<T, 0<t<T} dsdt\, e^{i\omega s} X(t)X(t-s) \tag{3.2.18}$$

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。

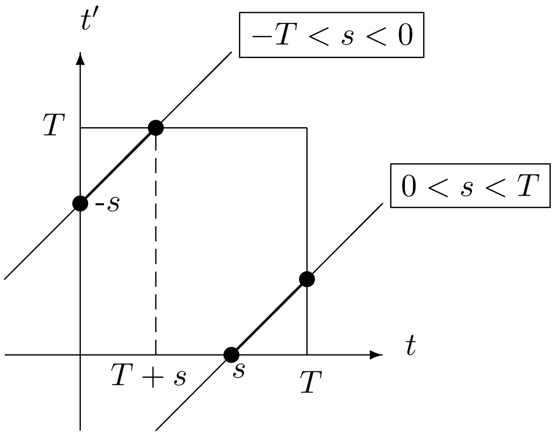


図 3.2.1

t の積分範囲は、s によって変る。s を固定して t で積分するということは、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、

$$0 < s < T \text{ の時は} \qquad s < t < T \tag{3.2.19}$$

$$-T < s < 0 \text{ の時は} \qquad 0 < t < T+s \tag{3.2.20}$$

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、

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

1 項目は、t を $\tau = t - s$ に変数変換すると、上限と下限の対応は

t	s	T
τ	0	$T-s$

となるから、

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

さらに書き換えて、

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

$\varphi(t)$ 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、$T\to\infty$ で、それぞれ $\varphi(s)$ と $\varphi(-s)$ となる。従って、

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

$$= \int_{-\infty}^\infty ds\ e^{i\omega s}\varphi(s) = \tilde{\varphi}(\omega) \quad (3.2.25)$$

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、

$$\varphi(t) \equiv \langle X(t)X(0)\rangle = \left\langle X^2\right\rangle e^{-\gamma t} \quad (3.2.26)$$

((3.1.31) 式参照)。ただし、$\boxed{t \geq 0}$

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

$$\varphi(t) = \left\langle X^2\right\rangle e^{-\gamma|t|} \quad (3.2.27)$$

これのフーリエ変換は簡単に計算できて、

$$I_\omega = \tilde{\varphi}(\omega) = \frac{2\left\langle X^2\right\rangle\gamma}{\omega^2+\gamma^2} \qquad : \boxed{\text{ローレンツ型}} \quad (3.2.28)$$

この関数は、ω の大きい所で ω^{-2} で減衰する。

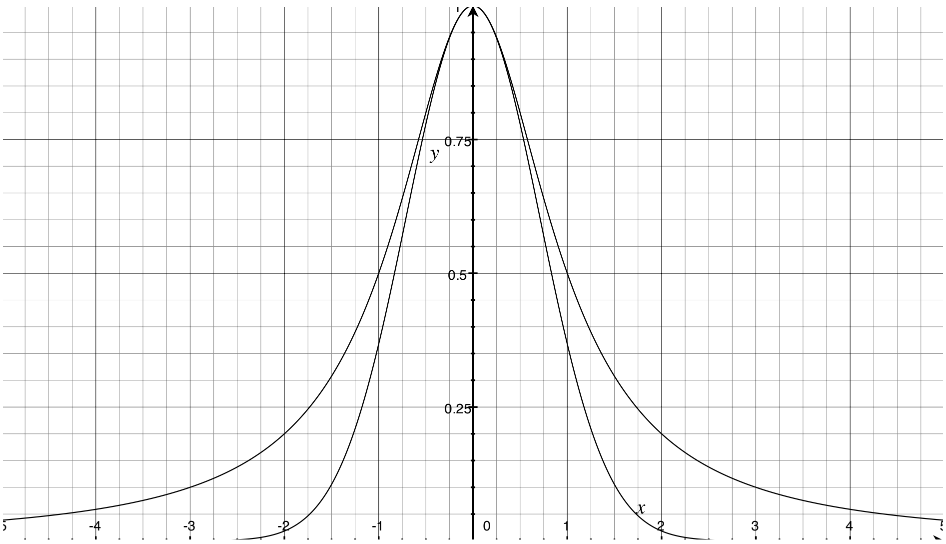


図 3.2.2: ローレンツ型とガウス関数との比較

■例　(3.1.34) 式に $t<0$ も含めると

$$\langle V(t)V(0)\rangle = \frac{k_{\mathrm{B}}T}{m}e^{-\gamma|t|} \tag{3.2.29}$$

フーリエ変換は、

$$I_\omega = \frac{2k_{\mathrm{B}}T\gamma}{m}\frac{1}{\omega^2+\gamma^2} \tag{3.2.30}$$

(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。

$$\varphi(t) = \left\langle X^2 \right\rangle e^{-|t|/\tau} \tag{3.2.31}$$

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。

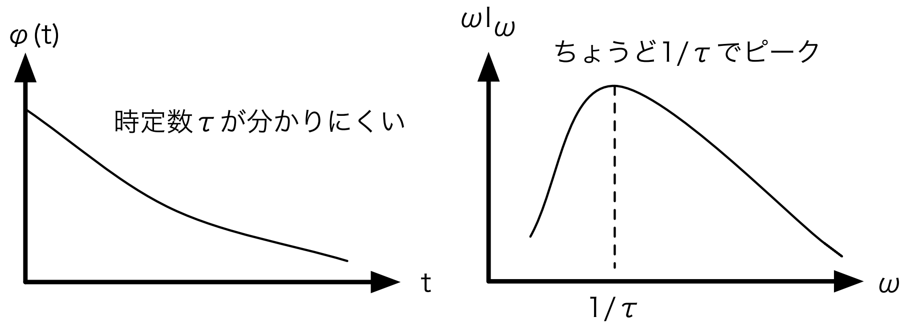


図 3.2.3

宿題:

33 (30 点) (3.1.31) 式は (3.1.20) 式を満たしていないように見えるが、実際は矛盾がない事を示しなさい。ただし、線形ランジュバン方程式 (3.1.27) 式は、$\langle R(t)R(t')\rangle = D\delta(t-t')$ とする時、$D = 2\gamma \left\langle X^2 \right\rangle$ が成り立っていて、$X(t)$ は定常過程とする。

34 (10 点) (3.2.11) 式を示しなさい。

35 (10 点) (3.2.5) 式の証明を授業に沿ってまとめなさい。

36 (10 点) 分子動力学シミュレーションにより、粒子の速度の時間相関関数を求め、それをフーリエ変換することで I_ω を求めなさい。

37 (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 (3.2.14) 式を使って数値的に求めなさい。T を有限の値に取って、それを大きくしていき、(3.2.14) 式の lim が収束することを確かめなさい。

38 (20 点)(3.2.13) 式で積分範囲の下限を $-T$ にした

$$X_\omega(T) = \int_{-T}^{T} X(t) e^{i\omega t} dt \tag{3.2.32}$$

を使って (3.2.7) 式を導きなさい。ただし、I_ω の定義と $\varphi(t)$ の定義 (3.2.1) 式を適当に変更して良い。

39 (25 点) $X(t)$ が線形ランジュバン方程式 (3.1.27) 式を満たしているとき、$\langle I_\omega \rangle$ が

$$\langle I_\omega \rangle \equiv \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \langle X_\omega(T)^* X_\omega(T) \rangle \tag{3.2.33}$$

で定義されている。右辺の $\langle \cdots \rangle$ は時間平均ではなく、ランダム力と初期値の平均を表す。時間相関関数 $\varphi(t)$ の定義もその平均を使う場合、$\langle I_\omega \rangle = \tilde{\varphi}(\omega)$ を示せ。ここで、(3.2.7) 式は時間相関関数が時間平均を仮定しているので使ってはいけない。また、$D = 2\gamma \left\langle X^2 \right\rangle$ で、$X(t)$ は定常過程だ。

40 (20 点) ローレンツ型の I_ω の例を授業で扱ったもの以外に挙げなさい。どういう物理現象のどういう量の I_ω か。なぜローレンツ型になるのか。

3.3　時間遅れの応答 (6 月 6 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。その時の式の形を概念的に理解する。
- 線形応答は、線形ランジュバン方程式が成り立つ時、指数関数で表される。
- 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 $X(t)$ が次の線形ランジュバン方程式

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

($R(t)$ はランダム力) にしたがい、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。

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

2.

$$\alpha(t) = e^{-\gamma t} \tag{3.3.3}$$

例題　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 (下図参照)。簡単のため 1 次元で考えて、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、$x_0(t)$ はレーザーの中心位置で $x_0(t) = A\cos\omega t$ とする。

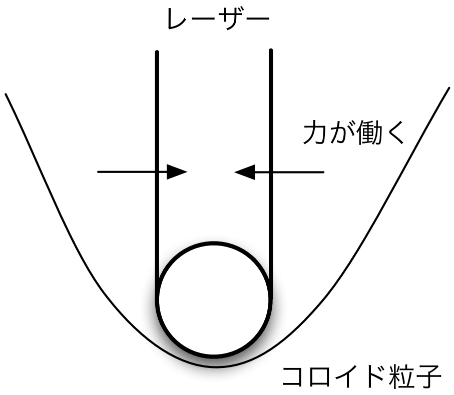
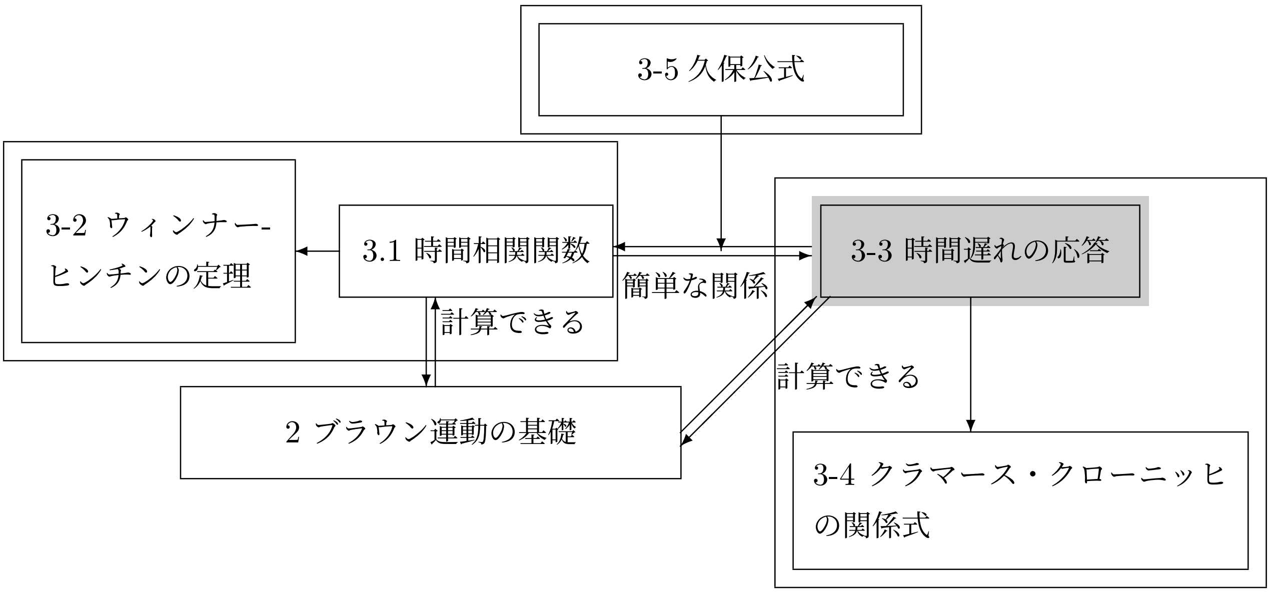


図 3.3.1

(1) はじめに

○ 流れ



○ オームの法則: 電流 I、電圧 V、抵抗 R とすると、

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

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、

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

$$I = \frac{V}{R} + \alpha_2 V^2 + \alpha_3 V^3 + \cdots \qquad : \text{テーラー展開} \tag{3.3.5}$$

ここで、α_2 や α_3 等は V によらない定数を表す。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。

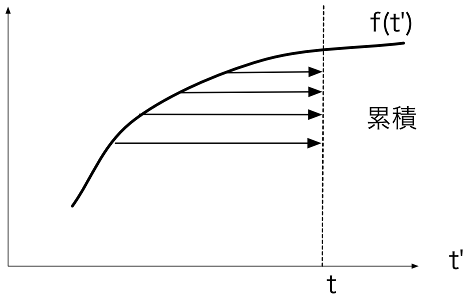


図 3.3.1

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、

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

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

$$x(t,t') = \alpha(t,t')f(t') \tag{3.3.7}$$

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)、

$$\alpha(t,t') = \alpha(t-t') \tag{3.3.8}$$

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、

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

$x(t) = \langle X(t) \rangle$ 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、

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

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

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

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

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

ここで、t_0 は外場をかけ始める時間とする。

$t_0 \to -\infty$ とすると、$e^{-\gamma(t-t_0)} = e^{-\gamma t + \gamma t_0} \to 0$ 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、

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

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。コンデンサーにたまる電荷を $Q(t)$、コンデンサーの容量を C とすると、コンデンサーにかかる電圧は、$Q(t)/C$ だから、電流を $I(t)$、抵抗を R、熱雑音の電圧を $V(t)$ とすると、(2.1.14) 式と同様に

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

$I(t) = \dot{Q}(t)$ で、

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

これは、(3.3.9) 式で、$X(t) = Q(t)$、

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

とおくのと同じ。したがって、(3.3.13) 式から

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

となる。

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

と書いて、$E(t)$ に対する応答を考えると、

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

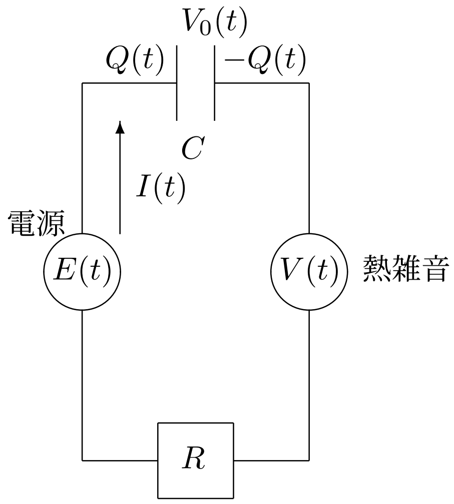


図 3.3.2

例 2．例題の答え

ランジュバン方程式は、(2.3.51) 式から

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

$u(X) = k(X - x_0(t))^2/2$ を代入すると

$$= -\gamma k(X(t) - x_0(t)) + R(t) \tag{3.3.21}$$

ここで、$\gamma = 1/\lambda$ とした。これは、(3.3.9) 式で、$\begin{cases} \gamma \to \gamma k \\ f \to \gamma k x_0(t) \end{cases}$ としたものと同じだから、

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

で、

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

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、(宿題 44 参照)

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

$$= \gamma k A \frac{\gamma k}{\gamma^2 k^2 + \omega^2}\cos\omega t + \gamma k A \frac{\omega}{\gamma^2 k^2 + \omega^2}\sin\omega t \tag{3.3.25}$$

$\sin\omega t$ 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、$\omega \to$ 大にすると、$x(t) \to 0$ 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: $\boxed{\alpha(t)\text{ は外場によらない}}$

$$\underbrace{x(t)}_{\text{外場に比例}} = \int_{-\infty}^{t} \underbrace{\alpha(t-t')}_{\boxed{\text{外場を含まない}}} \underbrace{f(t')}_{\text{外場}} dt' \tag{3.3.26}$$

$\alpha(t)$ 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。

宿題:

41 (5 点) (3.2.28) 式を導きなさい。

42 (30 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 どういう状況で、② 何の外場をかけると、③ どういう変数が、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応答に時間後れがある原因を論じなさい。

43 (30 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なるか。時間遅れを考慮して答えなさい。ただし、P61 の仮定は、すべて成り立っているとする。

44 (10 点)(3.3.25) 式を示しなさい。

45 (25 点) 熱雑音の回路やレーザーでトラップされたコロイド粒子のように、授業やプリントで説明した例以外に、線形ランジュバン方程式から $\alpha(t)$ が計算できる例を挙げ、具体的にどういう形になるか計算しなさい。

3.4 クラマース・クローニッヒの関係式 (6 月 13 日)

目標 パワーロスとクラマース・クローニッヒの関係式を理解する。具体的には以下のことを分かる。

- 外場が系にする仕事に対する線形応答の範囲の表式の概念的な理解。
- 仕事は α_ω((3.4.12) 式参照) の虚部にしかよらない。
- クラマース・クローニッヒの関係式は α_ω の実部と虚部の関係を与える公式で、その導出には因果律が重要。

目次 (1) フーリエ変換
(2) パワーロス
(3) クラマース・クローニッヒの関係式
(4) まとめ

仮定 1. 未来の時刻の外場は、現在の応答に影響しない。(因果律)
2. 外場が系にする仕事 W は、

$$W = \int_{-\infty}^{\infty} \left\langle \left(\frac{\partial H}{\partial f} \right)_X \right\rangle \dot{f}(t) dt \tag{3.4.1}$$

$$= -\int_{-\infty}^{\infty} x(t) \dot{f}(t) dt \tag{3.4.2}$$

で表される。ここで、H はエネルギー、$f = f(t)$ は外場で、エネルギーの外場依存性は

$$H = H_0(X) - Xf(t) \tag{3.4.3}$$

で与えられるとする。$H_0(X)$ はエネルギーの外場によらない部分、X は不規則に時間変化する物理量を表す。また、$x(t)$ は外場のもとでの X の平均。

結論
- α''_ω を感受率 α_ω ($\alpha(t)$ をフーリエ変換したもの) の虚部、f_ω を外場のフーリエ変換とすると、

$$W = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \omega \alpha''_\omega |f_\omega|^2 d\omega \tag{3.4.4}$$

- 感受率の実部を α'_ω、虚部を α''_ω とすると、α_∞ が実数ならば、

$$\alpha'_{\omega_0} = \alpha_\infty + \frac{1}{\pi} ⨍ \frac{\alpha''_x}{x - \omega_0} dx \tag{3.4.5}$$

$$\alpha''_{\omega_0} = -\frac{1}{\pi} ⨍ \frac{\alpha'_x - \alpha_\infty}{x - \omega_0} dx \tag{3.4.6}$$

ただし、

$$\fint \equiv \lim_{\rho\to 0}\{\int_{-\infty}^{\omega_0-\rho} + \int_{\omega_0+\rho}^{\infty}\} \tag{3.4.7}$$

で、これは、コーシーの主値 (principal value) と呼ばれる。

例題　誘電体に光をあて、吸収を測る実験から、誘電体の分極ベクトルに対する電場の感受率の実部を得る方法を考えよ。

(1) フーリエ変換

時間おくれのある線形応答の式 (3.3.2)

$$x(t) = \int_{-\infty}^{t} \alpha(t-t')f(t')dt' \tag{3.4.8}$$

をフーリエ変換すると、(宿題 47)

$$x_\omega = \alpha_\omega f_\omega \tag{3.4.9}$$

ただし、

$$x_\omega = \int_{-\infty}^{\infty} x(t)e^{i\omega t}dt, \tag{3.4.10}$$

$$f_\omega = \int_{-\infty}^{\infty} f(t)e^{i\omega t}dt, \tag{3.4.11}$$

$$\alpha_\omega = \int_{0}^{\infty} \alpha(t)e^{i\omega t}dt \tag{3.4.12}$$

α_ω の積分の下限が 0 になっているのは、**因果律 (仮定 1)** のため。

α_ω は複素数。$\alpha(t)$ は実数なので、$\alpha^*_\omega = \alpha_{-\omega}$ (ここで α^*_ω は α_ω の複素共役)
$\alpha_\omega = \alpha'_\omega + i\alpha''_\omega$ とすると、$\alpha^*_\omega = \alpha'_\omega - i\alpha''_\omega$ だから、
実部　虚部

$$\alpha'_{-\omega} = \alpha'_\omega \qquad \text{偶関数} \tag{3.4.13}$$

$$\alpha''_{-\omega} = -\alpha''_\omega \qquad \text{奇関数} \tag{3.4.14}$$

(2) パワーロス

エネルギー $H = H_0(X) - Xf(t)$ を考える。今、$t = \pm\infty$ で、$f(t) = 0$ として、t が $-\infty$ から ∞ まで経った時の外場が系にした仕事を計算する。

$$W = \int_{-\infty}^{\infty} \left\langle \left(\frac{\partial H}{\partial f} \right)_X \right\rangle \dot{f}(t)dt \tag{3.4.15}$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \langle -X \rangle \dot{f}(t)dt \tag{3.4.16}$$

$$= -\int_{-\infty}^{\infty} x(t)\dot{f}(t)dt \tag{3.4.17}$$

$$= \frac{-i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \omega x_\omega f_\omega^* d\omega \tag{3.4.18}$$

(宿題 47)。また、$x_\omega = \alpha_\omega f_\omega$ だから、

$$= \frac{-i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \omega \alpha_\omega |f_\omega|^2 d\omega \tag{3.4.19}$$

$\alpha_\omega = \alpha'_\omega + i\alpha''_\omega$ として、

$$= \frac{-1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} i\omega \alpha'_\omega |f_\omega|^2 d\omega + \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \omega \alpha''_\omega |f_\omega|^2 d\omega \tag{3.4.20}$$

α'_ω は偶関数で、$f_\omega^* = f_{-\omega}$ を使えば、**1 項目は 0** になるのが分かる。したがって、

$$W = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \omega \alpha''_\omega |f_\omega|^2 d\omega \tag{3.4.21}$$

(3) クラマース・クローニッヒの関係式

α_ω の ω を複素平面に拡張。$\omega = \omega' + i\omega''$ とすると、

$$\alpha_\omega = \int_0^{\infty} \alpha(t) e^{i\omega' t - \omega'' t} dt \tag{3.4.22}$$

$t > 0$ だから、$\omega'' > 0$ で積分は必ず収束する。これは、α_ω **は** $\omega'' > 0$ **で解析的**である事を示す。

積分路 C を下図の様に取ると、

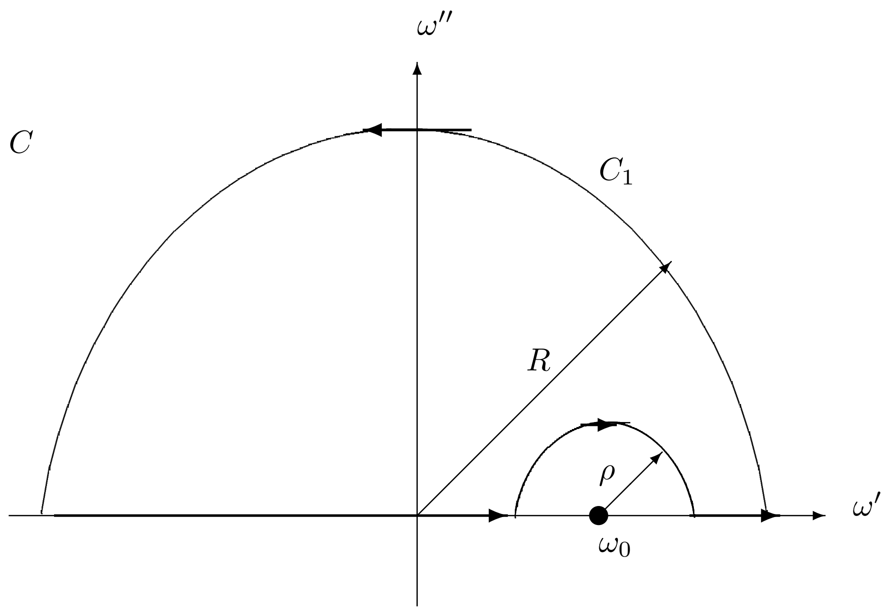


図 3.4.1

上半面 ($\omega'' > 0$) で解析的だからコーシーの定理が使えて、任意の実数 ω_0 に対して、

$$\int_C \frac{\alpha_\omega - \alpha_\infty}{\omega - \omega_0} d\omega = 0 \tag{3.4.23}$$

C のうち半径 R の円弧に沿っての積分は、$R \to \infty$ で 0。つまり、

$$\int_{C_1} \frac{\alpha_\omega - \alpha_\infty}{\omega - \omega_0} d\omega \stackrel{R\to\infty}{\longrightarrow} 0 \tag{3.4.24}$$

したがって、

$$\lim_{\rho\to 0}\{\int_{-\infty}^{\omega_0-\rho} \frac{\alpha_\omega - \alpha_\infty}{\omega - \omega_0} d\omega + \int_{|\omega-\omega_0|=\rho} \frac{\alpha_\omega - \alpha_\infty}{\omega - \omega_0} d\omega + \int_{\omega_0+\rho}^{\infty} \frac{\alpha_\omega - \alpha_\infty}{\omega - \omega_0} d\omega\} = 0 \tag{3.4.25}$$

左辺の 2 項目は、$\omega = \rho e^{i\theta} + \omega_0$ と変数変換すると、

$$\int_{|\omega-\omega_0|=\rho} \frac{\alpha_\omega - \alpha_\infty}{\omega - \omega_0} d\omega \stackrel{\rho\to 0}{\longrightarrow} -i\pi(\alpha_{\omega_0} - \alpha_\infty) \tag{3.4.26}$$

が示せる。結局

$$i\pi(\alpha_{\omega_0} - \alpha_\infty) = ⨍ \frac{\alpha_\omega - \alpha_\infty}{\omega - \omega_0} d\omega \tag{3.4.27}$$

$\alpha_\omega = \alpha'_\omega + i\alpha''_\omega$ を (3.4.27) 式に代入、

$$i\pi(\alpha'_{\omega_0} + i\alpha''_{\omega_0} - \alpha_\infty) = ⨍ \frac{\alpha'_\omega + i\alpha''_\omega - \alpha_\infty}{\omega - \omega_0} d\omega \tag{3.4.28}$$

左辺の括弧を外すと

$$i\pi\alpha'_{\omega_0} - \pi\alpha''_{\omega_0} - i\pi\alpha_\infty = \fint \frac{\alpha'_\omega + i\alpha''_\omega - \alpha_\infty}{\omega - \omega_0} d\omega \tag{3.4.29}$$

α_∞ を実数と仮定して、(3.4.29) 式の両辺の虚部を取ると、

$$\pi\alpha'_{\omega_0} - \pi\alpha_\infty = \fint \frac{\alpha''_\omega}{\omega - \omega_0} d\omega \tag{3.4.30}$$

(3.4.29) 式の両辺の実部は、

$$-\pi\alpha''_{\omega_0} = \fint \frac{\alpha'_\omega - \alpha_\infty}{\omega - \omega_0} d\omega \tag{3.4.31}$$

これらから、(3.4.5) 式と (3.4.6) 式が得られる。

(4) まとめ

■例題の解答　吸収の実験から分るのは、(3.4.21) 式から α''_ω なので、クラマース・クローニッヒの関係式 (3.4.5) 式と (3.4.6) 式から実部を求める。

宿題:

46 (10 点) 時間遅れの応答を表す式 (3.3.2) 式の導出を授業の説明に沿ってまとめなさい。

47 (5 点) (3.4.9) 式と (3.4.18) 式を導きなさい。

48 (10 点) 外場が系にする仕事が (3.4.1) 式で表される明らかな例を熱の出入りがない場合に示しなさい。授業で説明した例でも良い。

49 (15 点) クラマース・クローニッヒの関係式 (3.4.5) と (3.4.6) の導出に、因果律がどう使われているか説明しなさい。

50 (30 点) もし、さかさまの世界があり、未来の外場だけが現在に影響してくる、つまり、

$$x(t) = \int_t^\infty \alpha(t - t') f(t') dt' \tag{3.4.32}$$

が成り立つ時、クラマース・クローニッヒの関係式 (3.4.5) と (3.4.6) が、どうなるか論じなさい。

51 (30 点) パワーロスの公式とクラマース・クローニッヒの関係式を使って、どんな外場であっても、散逸が無い ($W = 0$) 時、応答に時間おくれも無い事を示しなさい。

宿題の訂正: 宿題 17 の「$\lambda_\mu > 0$」は、「$\lambda_\mu < 0$」の間違えです。謹んでお詫びするとともに訂正致します。

3.5　久保公式 (6 月 20 日)

目標　久保公式とその導出の概要を理解する。具体的には以下のことを分かる。

- 久保公式の形を覚える。何と何を結ぶ公式か。
- 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 $\langle \cdots \rangle_{\mathrm{neq}}$ とすると、$x(t) = \langle X(t) \rangle_{\mathrm{neq}}$ が成り立つ。遷移確率は $t < 0$ の外場に影響されない (有る無しによらない)。

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、$\beta = 1/(k_{\mathrm{B}}T)$

4　$E(x) = E_0(x) - xf(t)$ 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

$$x(t) = \int_{-\infty}^{t} \alpha(t-t') f(t') dt' \tag{3.5.1}$$

で定義される $\alpha(t)$ に対して

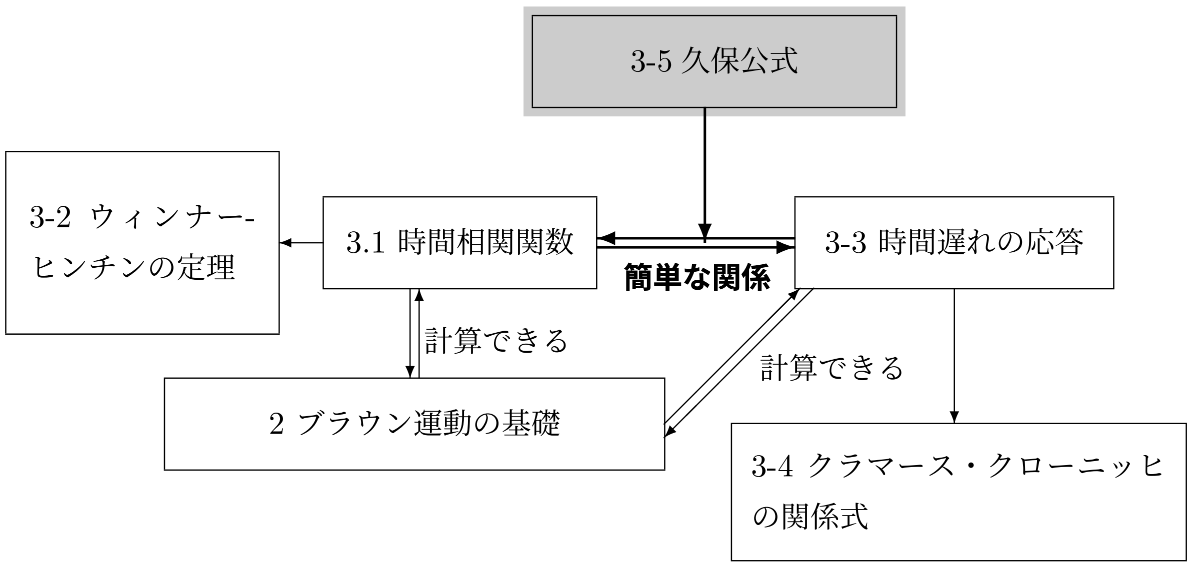
$$\text{久保公式} \qquad \boxed{\alpha(t) = -\beta \left\langle \dot{X}(t) X(0) \right\rangle} \tag{3.5.2}$$

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

例題　双極子モーメントを持った分子に電場をかける。双極子モーメントの電場方向の成分を $\mu = \mu(t)$ として、μ の時間相関関数を、電場 $\mathcal{E}$ 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:

$$\varphi(t) = \langle X(t)X(0) \rangle \tag{3.5.3}$$

($X(t)$ は不規則に時間変化する変数)、3.3 で線形応答:

$$x(t) = \int_{-\infty}^{t} \alpha(t-t')f(t')dt' \tag{3.5.4}$$

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　具体的に求められた例で (3.5.2) 式を調べる。

- (3.1.43) 式

$$\varphi(t) = \langle Q(t)Q(0) \rangle = Ck_{\mathrm{B}}T\exp[-\frac{t}{CR}] \tag{3.5.5}$$

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

$$\alpha_E(t) = \frac{1}{R}\exp[-\frac{t}{CR}] \tag{3.5.6}$$

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、

$$\dot{\varphi}(t) = \left\langle \dot{Q}(t)Q(0) \right\rangle = -\frac{Ck_{\mathrm{B}}T}{CR}\exp[-\frac{t}{CR}] = -k_{\mathrm{B}}T\alpha_E(t) \tag{3.5.7}$$

だから、$\beta = 1/(k_{\mathrm{B}}T)$ とすると、

$$\alpha_E(t) = -\beta\dot{\varphi}(t) \tag{3.5.8}$$

(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(66 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[*2]

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。

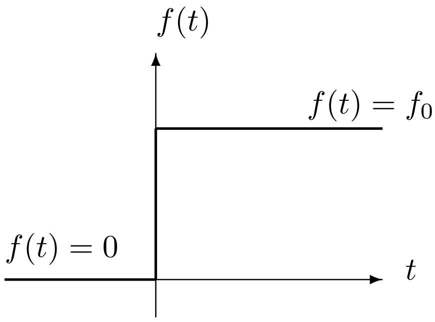


図 3.5.1

$$f(t) = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ f_0 & t \geq 0 \end{cases} \tag{3.5.9}$$

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

$$x(t) = \Psi(t)f_0 + \Psi_2(t)f_0^2 + \Psi_3(t)f_0^3 + \cdots \tag{3.5.10}$$

ここで、$f = 0$ で $x(t) = 0$ とした (仮定)。また、$\Psi_n(t)$ は n 番目の展開係数を表す。特に $\Psi(t) = \Psi_1(t)$ としてある。この時、$\Psi(t)$ と $\alpha(t)$ は次に説明する簡単な関係が成り立つ。

[*2] 京都大学の佐々先生に教えて頂きました。

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

$$x(t) = \int_{-\infty}^{t} \alpha(t-t')f(t')dt' + \Psi_2(t)f_0^2 + \Psi_3(t)f_0^3 + \cdots \tag{3.5.11}$$

(3.5.9) 式を代入すると、

$$= \int_0^t \alpha(t-t')f_0 dt' + \Psi_2(t)f_0^2 + \Psi_3(t)f_0^3 + \cdots \tag{3.5.12}$$

$\tau = t - t'$ 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、

$$= \int_0^t \alpha(\tau)d\tau f_0 + \Psi_2(t)f_0^2 + \Psi_3(t)f_0^3 + \cdots \tag{3.5.13}$$

したがって、(3.5.10) 式と比べれば、

$$\Psi(t) = \int_0^t \alpha(\tau)d\tau \tag{3.5.14}$$

となっていることがわかる。$\Psi(t)$ は、**緩和関数**と呼ばれ、(3.5.14) 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
外場あり	$f(t) = f_0$	$T(x, x', t; f_0)$
外場なし	$f(t) = 0$	$T(x, x', t; 0)$

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	
$f(t) = f_0$	$P_{\mathrm{eq}}(x; f_0) \propto \exp[-\beta E(x)] = \exp[-\beta E_0(x) + \beta x f_0]$	(3.5.15)
$f(t) = 0$	$P_{\mathrm{eq}}(x; 0) \propto \exp[-\beta E_0(x)]$	(3.5.16)

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。$P(x,t)$ を時刻 t での分布関数とすると、

$$\text{(2.4.5) 式} \qquad P(x,t) = \int_{-\infty}^{\infty} T(x,x',t;f_0)P_{\mathrm{eq}}(x';0)dx' \tag{3.5.17}$$

$$\text{(2.4.6) 式} \qquad P_{\mathrm{eq}}(x;f_0) = \int_{-\infty}^{\infty} T(x,x',t;f_0)P_{\mathrm{eq}}(x';f_0)dx' \tag{3.5.18}$$

$$\text{(3.1.51) 式} \qquad \langle X(t)X(0)\rangle = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} xT(x,x',t;0)dxx'P_{\mathrm{eq}}(x';0)dx' \tag{3.5.19}$$

ここで、(3.5.17) 式は、**仮定 2** から $P_0(X) = P_{\mathrm{eq}}(x;0)$ とし**仮定 1** を使った。

また、

$$x(t) = \langle X(t)\rangle_{\mathrm{neq}} = \int_{-\infty}^{\infty} xP(x,t)dx \tag{3.5.20}$$

だから、(3.5.17) 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

(3.5.17) 式を f_0 で展開して f_0^2 以上を無視する。(3.5.17) 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。(3.5.18) 式を使う。$P_{\mathrm{eq}}(x;f_0)$ 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、(3.5.18) 式から $T(x,x',t;f_0)$ の f_0 依存性を $P_{\mathrm{eq}}(x;f_0)$ の f_0 依存性に移す。そのために (3.5.17) 式を変形して $P_{\mathrm{eq}}(x';f_0)$ を無理矢理つくる。

(3.5.15) 式と (3.5.16) 式から

$$P_{\mathrm{eq}}(x;0) = \exp[-\beta x f_0]P_{\mathrm{eq}}(x;f_0)C(f_0) \tag{3.5.21}$$

$C(f_0)$ は規格化因子。ここでは、$C(f_0) = 1$ として証明する (宿題 54 参照)。これを (3.5.17) 式に代入すると、

$$P(x,t) = \int_{-\infty}^{\infty} T(x,x',t;f_0)\exp[-\beta x' f_0]P_{\mathrm{eq}}(x';f_0)dx' \tag{3.5.22}$$

$\exp[-\beta x' f_0]$ がなければ、(3.5.18) 式が使える。そこで、$\exp[-\beta x' f_0]$ を f_0 で展開する。

$$\exp[-\beta x' f_0] = 1 - \beta x' f_0 + (f_0 \text{ の 2 次以上の項}) \tag{3.5.23}$$

これを (3.5.22) に代入

$$\begin{aligned} P(x,t) = &\int_{-\infty}^{\infty} T(x,x',t;f_0)P_{\mathrm{eq}}(x';f_0)dx' + \int_{-\infty}^{\infty} T(x,x',t;f_0)(-\beta x' f_0)P_{\mathrm{eq}}(x';f_0)dx' \\ &+ (f_0 \text{ の 2 次以上の項}) \end{aligned} \tag{3.5.24}$$

(3.5.18) から

$$= P_{\mathrm{eq}}(x;f_0) + \int_{-\infty}^{\infty} T(x,x',t;f_0)(-\beta x' f_0)P_{\mathrm{eq}}(x';f_0)dx' + (f_0 \text{ の 2 次以上の項}) \tag{3.5.25}$$

後はひたすら f_0 で展開する。$P_{\mathrm{eq}}(x;f_0)$ は、(3.5.15) 式と (3.5.16) 式から

$$P_{\mathrm{eq}}(x;f_0) = \exp[\beta x f_0]P_{\mathrm{eq}}(x;0) \tag{3.5.26}$$

指数関数を f_0 で展開して

$$= P_{\mathrm{eq}}(x;0)(1 + \beta x f_0 + f_0 \text{ の 2 次以上の項}) \tag{3.5.27}$$

次に、(3.5.25) 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、$P_{\mathrm{eq}}(x';f_0)$ が f_0 の 1 次以上の項を含むから、

$$\begin{aligned} &T(x,x',t;f_0)(-\beta x' f_0)P_{\mathrm{eq}}(x';f_0) \\ &\qquad = T(x,x',t;0)(-\beta x' f_0)P_{\mathrm{eq}}(x';0) + (f_0 \text{ の 2 次以上の項}) \end{aligned} \tag{3.5.28}$$

(3.5.27) 式と (3.5.28) 式をあわせると、

$$\begin{aligned} P(x,t) = P_{\mathrm{eq}}(x;0) + \beta x f_0 P_{\mathrm{eq}}(x;0) - \int_{-\infty}^{\infty} T(x,x',t;0)\beta x' f_0 P_{\mathrm{eq}}(x';0)dx' \\ + (f_0 \text{ の 2 次以上の項}) \end{aligned} \tag{3.5.29}$$

これで、$P(x,t)$ を f_0 で展開出来た。

(3.5.29) 式を (3.5.20) 式に代入すると、

$$\begin{aligned} x(t) = &\int_{-\infty}^{\infty} x P_{\mathrm{eq}}(x;0)dx + \int_{-\infty}^{\infty} x\beta x f_0 P_{\mathrm{eq}}(x;0)dx \\ &- \int_{-\infty}^{\infty} x \int_{-\infty}^{\infty} T(x,x',t;0)\beta x' f_0 P_{\mathrm{eq}}(x';0)dx'dx + (f_0 \text{ の 2 次以上の項}) \end{aligned} \tag{3.5.30}$$

$$\begin{aligned} &= \langle X \rangle + \beta \left\langle X^2 \right\rangle f_0 - \int_{-\infty}^{\infty} x \int_{-\infty}^{\infty} T(x,x',t;0)\beta x' f_0 P_{\mathrm{eq}}(x';0)dx'dx \\ &\quad + (f_0 \text{ の 2 次以上の項}) \end{aligned} \tag{3.5.31}$$

3 項目は (3.5.19) 式を使うと

$$= \langle X \rangle + \beta \left\langle X^2 \right\rangle f_0 - \beta \langle X(t)X(0) \rangle f_0 + (f_0 \text{ の 2 次以上の項}) \tag{3.5.32}$$

$\langle X\rangle = 0$ を仮定して

$$x(t) = \beta \left\langle X^2 \right\rangle f_0 - \beta \left\langle X(t)X(0)\right\rangle f_0 + (f_0 \text{ の 2 次以上の項}) \tag{3.5.33}$$

(3.5.10) 式と比べると、

$$\Psi(t) = \beta \left\langle X^2 \right\rangle - \beta \left\langle X(t)X(0)\right\rangle \tag{3.5.34}$$

したがって、

$$\alpha(t) = \dot{\Psi}(t) = -\beta \left\langle \dot{X}(t)X(0)\right\rangle \tag{3.5.35}$$

(3) 応用例 (例題の解答)

双極子モーメントを持った分子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、

$$E(\mu) = E_0(\mu) - \mu\mathcal{E}(t) \tag{3.5.36}$$

$$\tag{3.5.37}$$

と書ける。$\mathcal{E}(t) = f(t)$ だから、**仮定** 4 を満たす。

したがって、

$$x(t) = \langle \mu(t)\rangle = \int_{-\infty}^{t} \alpha(t-t')\mathcal{E}(t')dt', \tag{3.5.38}$$

この $\alpha(t)$ に久保公式を当てはめる。

$$\alpha(t) = -\beta \left\langle \dot{\mu}(t)\mu(0)\right\rangle \tag{3.5.39}$$

今、(3.5.9) 式のように電場を変動させると、

$$\mathcal{E}(t) = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ \mathcal{E}_0 & t \geq 0 \end{cases} \tag{3.5.40}$$

$x(t)$ は、

$$x(t) = \Psi(t)\mathcal{E}_0 \tag{3.5.41}$$

$$\tag{3.5.42}$$

と書けるから、(3.5.34) 式を使って、

$$x(t) = \beta \left\langle \mu^2 \right\rangle \mathcal{E}_0 - \beta \left\langle \mu(t)\mu(0)\right\rangle \mathcal{E}_0 \tag{3.5.43}$$

となり、$\langle\mu(t)\mu(0)\rangle$ について解くと、

$$\langle\mu(t)\mu(0)\rangle = \frac{\beta\left\langle\mu^2\right\rangle\mathcal{E}_0 - x(t)}{\beta\mathcal{E}_0} = \left\langle\mu^2\right\rangle\left\{1 - \frac{x(t)}{\beta\mathcal{E}_0}\right\} \tag{3.5.44}$$

これで、電場を時間変化させたときの応答 $x(t)$ から相関関数 $\langle\mu(t)\mu(0)\rangle$ がわかる。

緩和関数 $\Psi(t)$ は、電場を急にかけたときに、双極子モーメントが緩和する時間変化を表す。また、(3.5.44) 式の導出には久保公式しか使っていないので、双極子モーメントの運動運動方程式が分かっていなくても、例えばランジュバン方程式にしたがっていなくても成り立つ。P.73 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。

特別な外場 (3.5.9) 式を考える。($\alpha(t)$ は外場によらない)

↓

遷移確率 $\boxed{\textbf{仮定}\ 1}$

↓

(3.5.17) 式を f_0 で展開 (初期分布が $P_{\mathrm{eq}}(x';0)$ なのは $\boxed{\textbf{仮定}\ 2}$)

↓

$T(x,x',t;f_0)$ を展開 ((3.5.17) 式で f_0 があるのは $T(x,x',t;f_0)$ だけ)

↓

f_0 依存性がわからないので、(3.5.17) 式に (3.5.18) 式を使う。

(3.5.21) 式 $\boxed{\textbf{仮定}\ 3、4}$
↓
(3.5.17) 式に代入
↓
$\exp[-\beta x f_0]$ を f_0 で展開、代入
↓
公式 (3.5.18)

↓

$P_{\mathrm{eq}}(x';f_0)$ の展開

↓

(3.5.20) 式に代入して緩和関数

↓

久保公式

○ 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 が成り立たない系が盛んに研究されている。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、(3.5.34) 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 は満たさないので、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: 標準的な問題には*をつけた。

52 (5 点) (3.4.24) 式と (3.4.26) 式を導きなさい。

53 (10 点) 授業では仕事 W を $-\infty < t < \infty$ で考えた ((3.4.1) 式)。ここでは、$-T < t < T$ で考える。

$$W = \int_{-T}^{T} \left\langle \left(\frac{\partial H}{\partial f} \right)_X \right\rangle \dot{f}(t) dt \tag{3.5.45}$$

$$= -\int_{-T}^{T} x(t) \dot{f}(t) dt \tag{3.5.46}$$

$f(t) = f_0 \cos \omega t$ のとき、(3.5.45) 式で定義される W を (3.4.12) 式で与えられる α_ω の虚部で表しなさい。ただし、$\omega = 2\pi/T$ である。

54 (20 点) 授業では、(3.5.21) 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。

55 (10 点)* §3.3 の例題 (P.61) において、$f(t) = kx_0(t)$ としたとき、(3.5.1) 式で定義される $\alpha(t)$ と、時間相関関数 $\langle X(t)X(0) \rangle$ を実際に計算して久保公式が成り立っていることを確かめよ。

56 (30 点) N 個の変数 ($\{X_\mu(t)\} = X_1(t), X_2(t), \ldots, X_N(t)$) と外場 ($\{f_\mu(t)\} = f_1(t), f_2(t), \ldots, f_N(t)$) があるときの久保公式を考えよう。P73 の仮定はすべて 1 個の変数の時と同様に成り立っている。ただし、エネルギーは、

$$E(\{x_\mu\}) = E_0(\{x_\mu\}) - \sum_{\mu}^{N} x_\mu f_\mu(t) \tag{3.5.47}$$

と表される。このとき、多変数の久保公式

$$\alpha_{\mu,\nu}(t) = -\beta \left\langle \dot{X}_\mu(t) X_\nu(0) \right\rangle \tag{3.5.48}$$

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

$$\langle X_\mu(t) \rangle = \sum_{\nu}^{N} \int_{-\infty}^{t} \alpha_{\mu,\nu}(t-t') f_\nu(t') dt' \tag{3.5.49}$$

で、定義されている。

57 **(30 点)** **第 1 種揺動散逸定理**について調べなさい。ここで説明した久保公式との違いを議論しなさい。

58 **(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。

59 **(30 点)** §2.1 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。

60 **(30 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) $X_\mu = X_\mu(t), \mu = 1, \ldots, n$ 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) $f_\mu(t), \mu = 1, \ldots, n$ 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。

61 **(30 点)** 久保公式の例を挙げなさい。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を書き、説明しなさい。また、P.73 の仮定 4 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 (42 を含む) を除く。参照した文献は名前を明らかにすること。

62 **(30 点)** 久保公式の仮定 (P.73) 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 (6 月 27 日)

目標　緩和現象を表す共通の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ことと、その証明の概念的な理解。

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　時刻 t に依存するある量 $x = x(t)$ が次の式にしたがう。

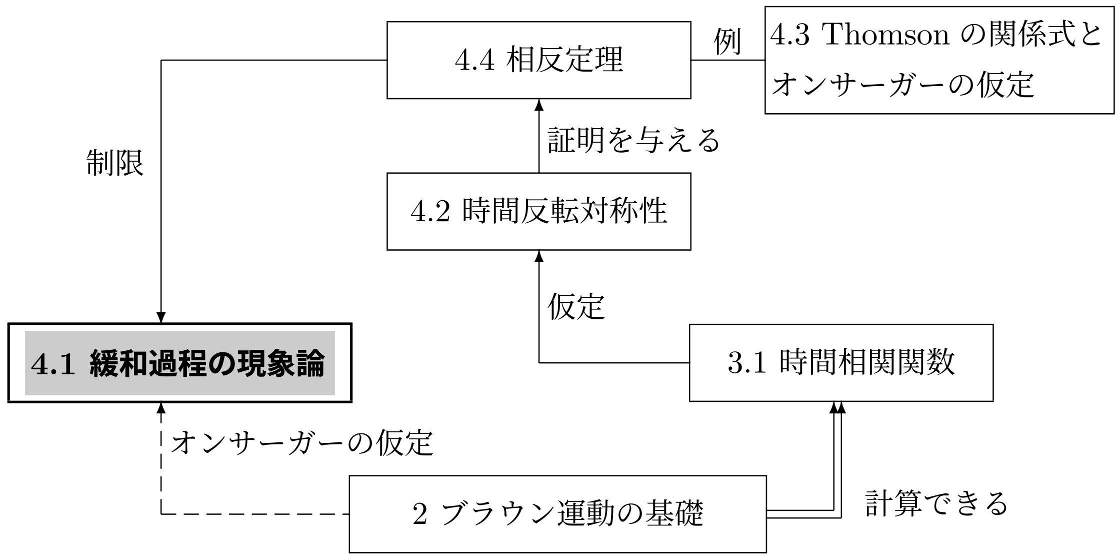
$$\boxed{\dot{x}(t) = L' \frac{dS'(x)}{dx}} \tag{4.1.1}$$

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、$t \to \infty$ で、必ず平衡値 x_{eq} に達する。さらに、$|x(t) - x_{eq}|$ は単純減少。

例題　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。飽和水蒸気量が外の方が高いとき、(4.1.1) 式を使って、窓を開けるのが良いか悪いか議論できる。(宿題 65)

(1) 4 の流れ



(2) 緩和過程

○ 1 はじめにで、「ゆらぎ」と「緩和」を中心に講義をすると言った。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。

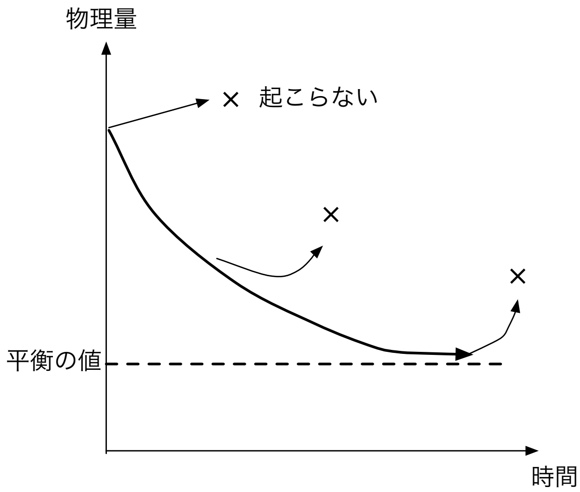


図 4.1.1

(3) 緩和過程を表す一般式

緩和過程は**共通の式** (4.1.1) **で書かれる**事が多い。

- 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.84 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
(4.1.1) 式 — 決定論

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

$$\dot{x}_\mu(t) = \sum_\nu^n L'_{\mu\nu} \frac{\partial S'(\{x_\mu(t)\})}{\partial x_\nu} \tag{4.1.2}$$

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。

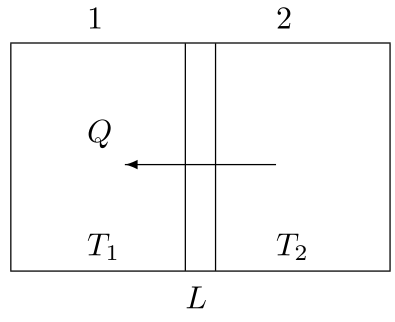


図 4.1.2

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、

$$Q = \kappa S \frac{\Delta T}{L} \tag{4.1.3}$$

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、

$$\dot{E}_1 = Q \tag{4.1.4}$$

(4.1.3) 式を代入すると、

$$\dot{E}_1 = \kappa S \frac{\Delta T}{L} \tag{4.1.5}$$

(4.1.5) 式から、

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

つまり、高温から低温に熱が流れる。**逆は起こらない。**

(4.1.5) 式は、(4.1.1) 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.84 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、

$$S_1 = S_1(E_1), \qquad S_2 = S_2(E_2), \qquad S' = S_1(E_1) + S_2(E_2) \tag{4.1.6}$$

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

$$S'(x) = S'(E_1) = S_1(E_1) + S_2(E - E_1) \tag{4.1.7}$$

両辺を $x = E_1$ で微分すると

$$\frac{dS'(x)}{dx} = \frac{dS'(E_1)}{dE_1} = \frac{dS_1(E_1)}{dE_1} - \left.\frac{dS_2(E_2)}{dE_2}\right|_{E_2 = E - E_1} \tag{4.1.8}$$

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

$$= \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \approx \frac{1}{T^2}(T_2 - T_1) \tag{4.1.9}$$

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 (4.1.5) 式に代入すると、

$$\dot{x} = \dot{E}_1 = \frac{\kappa S}{L} T^2 \frac{dS'(x)}{dx} \tag{4.1.10}$$

(4.1.10) 式は、$L' = \kappa S T^2 / L$ とすると、(4.1.5) 式が (4.1.1) **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。

$$\dot{E}_1 = \frac{L_{11}}{T^2}(T_2 - T_1) \tag{4.1.11}$$

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。それぞれの箱の電位を ϕ_1、ϕ_2 とする。

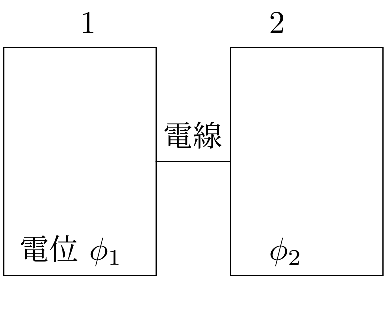


図 4.1.3

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

$$I = \frac{1}{R}(\phi_2 - \phi_1) \tag{4.1.12}$$

箱 1 の電荷を q_1 とすると、$\dot{q}_1 = I$ だから

$$\dot{q}_1 = \frac{1}{R}(\phi_2 - \phi_1) \tag{4.1.13}$$

(4.1.13) 式から、

$\phi_2 > \phi_1 \quad \dot{q}_1 > 0$ 箱 2 から箱 1 へ電流が流れる。

$\phi_1 > \phi_2 \quad \dot{q}_1 < 0$ 箱 1 から箱 2 へ電流が流れる。

つまり、電位の高い方から低い方に電流が流れる。**逆は起こらない。**

次に (4.1.13) 式も (4.1.1) 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、エネルギー E、エントロピー S、電荷 q の関係は、T と ϕ を温度と電位として、

$$dE = TdS + \phi dq \tag{4.1.14}$$

ϕdq は、断熱準静的に電荷を dq 増やすのに必要な仕事。ゆえに

$$\left(\frac{\partial S}{\partial q}\right)_E = -\frac{\phi}{T} \tag{4.1.15}$$

2 つの箱で考えると電荷は保存するので、$q_1 + q_2 = q$ が成り立ち、エントロピーはエネルギーだけでなく電荷にも依存するので、2 変数関数とすると、

$$S'(E_1, q_1) = S_1(E_1, q_1) + S_2(E - E_1, q - q_1) \tag{4.1.16}$$

ゆえに

$$\left(\frac{\partial S'}{\partial q_1}\right)_{E_1} = -\frac{\phi_1}{T} + \frac{\phi_2}{T} = \frac{\phi_2 - \phi_1}{T} \tag{4.1.17}$$

ここで、T は 2 つの箱の温度。(4.1.13) 式に代入すると、

$$\dot{x} = \dot{q}_1 = \frac{T}{R}\left(\frac{\partial S'}{\partial q_1}\right)_{E_1} = \frac{T}{R}\frac{dS'(x)}{dx} \tag{4.1.18}$$

$L' = T/R$ とすれば、この場合も (4.1.1) **式と対応** する。ただし、$L' = L_{22}$ とする。

$$\dot{q}_1 = L_{22}\frac{\phi_2 - \phi_1}{T} \tag{4.1.19}$$

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 (4.1.2) 式を出発点にする。

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

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

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

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

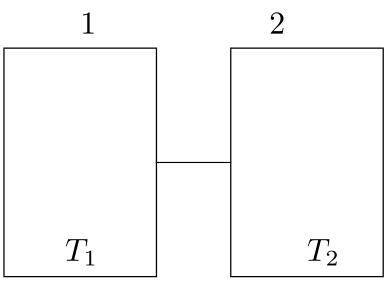
簡単のために $L'_{\mu\nu}$ を $L_{\mu\nu}$ と書いた。

① $T_1 = T_2$ にして電圧をかける。(4.1.21) 式から

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

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、



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

したがって、

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

の電圧が生じる。

(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 (4.1.1) 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.84 の**仮定**が成り立っているとき、$x(t)$ は、$t \to \infty$ で、必ず平衡値に達する。**逆は起こらない。**

宿題:

63 (10 点)* 久保公式 (3.5.2) 式の導出をまとめなさい。そのとき、仮定をどこに使ったかをはっきりさせること。

64 (10 点)* (4.1.1) 式で $S'(x) = kx^2/2$ のとき、$x(t)$ を $x(0) = x_0$ の条件で求めよ。

65 (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。(4.1.1) 式を使って、窓を開けるのが良いか悪いか議論しなさい。ただし、外より部屋の方が温度が高く、飽和水蒸気量は部屋の方が大きいとする。

66 (10 点)* P.84 の**結論**を授業の説明に沿って、証明しなさい。

67 (15 点) 2 つ以上の変数、$x_\mu, \mu = 1, \ldots, n$ が

$$\dot{x}_\mu = \sum_\nu L'_{\mu\nu} \frac{\partial S'}{\partial x_\nu} \tag{4.1.26}$$

の方程式にしたがう時、時間無限大で $x_\mu = x_\mu^{eq}$ となる事を示せ。ただし、$L'_{\mu\nu} = L'_{\nu\mu}$ を要素に持つ対称行列は正値 (正定値) で、S' は最大値を 1 つだけ持ち、その時の x_μ を x_μ^{eq} とする。

68 (20 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

$$\frac{\partial T(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \kappa \nabla^2 T(\mathbf{r}, t) \tag{4.1.27}$$

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、$t \to \infty$ で $T(\mathbf{r}, t) \to T_0$ を示しなさい。

69 (30 点) 2 つ以上の変数、$x_\mu, \mu = 1, \ldots, n$ が

$$\dot{x}_\mu = \sum_\nu \{x_\mu, x_\nu\} \frac{\partial S'}{\partial x_\nu} + \sum_\nu L'_{\mu\nu} \frac{\partial S'}{\partial x_\nu} \tag{4.1.28}$$

の方程式にしたがう時 (宮崎ら 1996)、時間無限大で $x_\mu = x_\mu^{eq}$ となる事を示せ。ただし、$L'_{\mu\nu} + L'_{\nu\mu}$ を要素に持つ行列が正値 (正定値) で、S' は最大値を 1 つだけ持ち、その時の x_μ を x_μ^{eq} とする。さらに、$\{x_\mu, x_\nu\} = -\{x_\nu, x_\mu\}$ を仮定する。

70 (30 点) 授業で扱ったものと宿題 65 以外について、(4.1.1) 式や (4.1.2) 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。

宿題の締め切り: 単位の必要な人は宿題を

8 月 1 日 (水) 午後 5:00

までに出して下さい。

4.2 時間反転対称性 (7 月 4 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。
- 時間反転対称性の物理的な意味と概念的な理解。
- 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 $\{X_\mu\} = \{X_1, X_2, \ldots\}$ を考え、それらの量は孤立系を構成する粒子の正準変数 q_l の関数とする。$X_\mu = X_\mu(\{q_l\})$。ここで、q_l は粒子の位置を表す。

結論 時間相関関数について、次の事が成り立つ。

$$\langle X_\mu(t) X_\nu(0)\rangle = \langle X_\mu(-t) X_\nu(0)\rangle \tag{4.2.1}$$

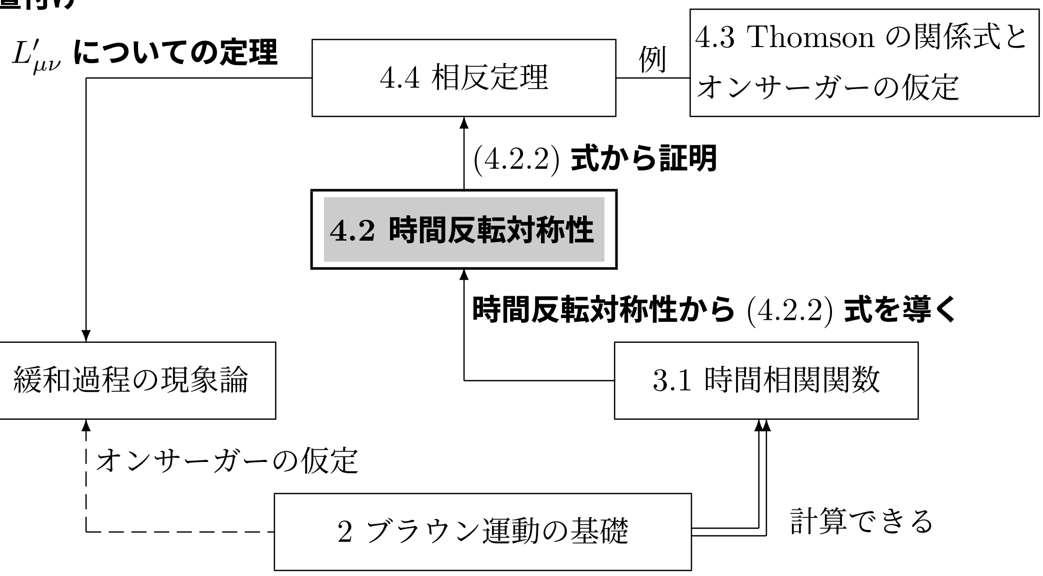
さらに、定常過程から $\langle X_\mu(-t) X_\nu(0)\rangle = \langle X_\nu(t) X_\mu(0)\rangle$ なので、

$$\langle X_\mu(t) X_\nu(0)\rangle = \langle X_\nu(t) X_\mu(0)\rangle \tag{4.2.2}$$

例題 結晶中に双極子モーメントを持った分子がある。双極子モーメントの x 方向と y 方向の成分を $\mu_x(t)$(t は時間)、$\mu_y(t)$ としたとき、相関関数 $\langle \mu_x(t)\mu_y(0)\rangle$ と $\langle \mu_y(t)\mu_x(0)\rangle$ は、結晶が異方的であっても、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、

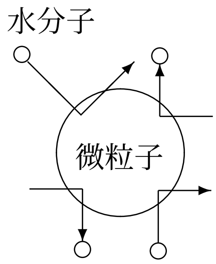


図 4.2.1

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。

$\updownarrow$

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: $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \ldots$
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**。

(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 $\{X_1, X_2, \ldots, X_n\} = \{X_\mu\}$ に対する常微分方程式を考える。

$$\dot{X}_\mu(t) = F(\{X_\mu(t)\}), \qquad \mu = 1, \ldots, n \tag{4.2.3}$$

一般に次の定理が証明できる。(宿題 71)

定理　$X_\mu(t)$ から $X'_\mu(t')$ に変数変換しても (4.2.3) 式の形が変わらない時、

$X_\mu(t)$ が (4.2.3) 式の解であれば、$X'_\mu(t)$ も (4.2.3) 式の解。

$X'_\mu(t')$ はある変数変換 $t \to t' = h(t), X_\mu \to X'_\mu = g_\mu(\{X_\mu\})$ に対して、

$$X'_\mu(t') \equiv X_\mu(t), \qquad \mu = 1, \ldots, n \tag{4.2.4}$$

で定義する。また、「形が変わらない」とは、新しい関数 $X'_\mu(t')$ が

$$\dot{X}'_\mu(t') = F(\{X'_\mu(t')\}), \qquad \mu = 1, \ldots, n \tag{4.2.5}$$

を満たしていることを言う。

○ 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、

$$\dot{q}_l(t) = \frac{p_l(t)}{m} \tag{4.2.6}$$

$$\dot{p}_l(t) = -\frac{\partial V(\{q_l(t)\})}{\partial q_l(t)}, \qquad l = 1, \ldots, n \tag{4.2.7}$$

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**)

$$t \to t' = -t, \tag{4.2.8}$$

$$q_l \to q'_l = q_l, \qquad p_l \to p'_l = -p_l \tag{4.2.9}$$

なぜなら、

$$q'_l(t') \equiv q_l(t), \qquad p'_l(t') \equiv -p_l(t) \tag{4.2.10}$$

として、両辺を t で微分すると、$t' = -t$ だから、右辺と左辺を入れ替えて

$$\dot{q}_l(t) = -\dot{q}'_l(t'), \qquad \dot{p}_l(t) = \dot{p}'_l(t') \tag{4.2.11}$$

(4.2.10) 式と (4.2.11) 式を (4.2.6) 式と (4.2.7) 式に代入、$-t = t'$ だから、

$$-\dot{q}'_l(t') = \frac{-p'_l(t')}{m} \tag{4.2.12}$$

$$\dot{p}'_l(t') = -\frac{\partial V(\{q'_l(t')\})}{\partial q'_l(t')} \tag{4.2.13}$$

これらの式は、(4.2.6) 式と (4.2.7) 式と同じ形をしている。したがって、**定理**から

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

だと分る。

例: 自由粒子 (1 次元)

$$\dot{q}(t) = \frac{p(t)}{m} \tag{4.2.14}$$

$$\dot{p}(t) = 0 \tag{4.2.15}$$

は、

$$q(t) = vt + c \tag{4.2.16}$$

$$p(t) = mv \tag{4.2.17}$$

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、

$$q'(t') = q(-t') = -vt' + c \tag{4.2.18}$$

$$p'(t') = -p(-t') = -mv \tag{4.2.19}$$

これにより、$q(-t), -p(-t)$ が (4.2.14) 式と (4.2.15) 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、$q_l(t), p_l(t)$ の初期値を q_l^0, p_l^0 とすると、$q_l(0) = q_l^0, p_l(0) = p_l^0$ となる。新しい解 $q_l(-t), -p_l(-t)$ の初期値は、$q_l(0), -p_l(0)$ だから、これは $q_l^0, -p_l^0$ と表せる。

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

$$\boxed{q_l(-t, \{q_l^0, p_l^0\}) = q_l(t, \{q_l^0, -p_l^0\})} \tag{4.2.20}$$

(3) 時間相関関数の性質

○ 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。

$$X(t) = X(\{q_l(t), p_l(t)\}) \tag{4.2.21}$$

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。

$$X(t) = X(\{q_l(t), p_l(t)\}) = f(t, \{q_l(0), p_l(0)\}) \tag{4.2.22}$$

$q_l(0), p_l(0)$ 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、

$$\langle X(t)\rangle = \int d\Gamma f(t, \{q_l, p_l\})\rho(\{q_l, p_l\}) \tag{4.2.23}$$

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 $\rho_{\mathrm{eq}}(\{q_l, p_l\})$ 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出来る。

$$\langle X(t)X(0)\rangle = \int d\Gamma \underset{\substack{\uparrow \\ X(t)}}{f(t, \{q_l, p_l\})} \underset{\substack{\uparrow \\ \text{初期} \\ \text{(t=0)} \\ \text{の X}}}{X(\{q_l, p_l\})} \underset{\substack{\uparrow \\ \boxed{\text{初期値で平均}}}}{\rho_{\mathrm{eq}}(\{q_l, p_l\})} \tag{4.2.24}$$

X が 2 個以上ある時も同様に

$$\langle X_\mu(t)X_\nu(0)\rangle = \int d\Gamma f_\mu(t, \{q_l, p_l\})X_\nu(\{q_l, p_l\})\rho_{\mathrm{eq}}(\{q_l, p_l\}) \tag{4.2.25}$$

○ 今、$X_\mu = X_\mu(t), \mu = 1, \ldots, n$ 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、(4.2.22) 式の様に書くことが出来て、$\boxed{\text{初期値を } q_l, p_l \text{ と書くと}}$、

$$X_\mu(t) = X_\mu(\{q_l(t)\}) = f_\mu(t, \{q_l, p_l\}) \tag{4.2.26}$$

と表せる。

(4.2.26) 式から

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

一方、(4.2.20) 式から

$$q_l(-t) = q_l(-t, \{q_l, p_l\}) = q_l(t, \{q_l, -p_l\}) \tag{4.2.28}$$

これを $X_\mu(\{q_l(-t)\})$ に代入して、

$$X_\mu(-t) = X_\mu(\{q_l(-t)\}) = X_\mu(\{q_l(t, \{q_l, -p_l\})\}) = f_\mu(t, \{q_l, -p_l\}) \tag{4.2.29}$$

(4.2.27) 式と (4.2.29) 式から、

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

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、(4.2.25) 式から

$$\langle X_\mu(-t) X_\nu(0)\rangle = \int d\Gamma f_\mu(-t, \{q_l, p_l\}) X_\nu(\{q_l\}) \rho_{\text{eq}}(\{q_l, p_l\}) \tag{4.2.31}$$

(4.2.30) 式から

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

$p_l \to p'_l = -p_l$ に変数変換して、

$$\langle X_\mu(-t) X_\nu(0)\rangle = \int \prod_l dq_l dp'_l f_\mu(t, \{q_l, p'_l\}) X_\nu(\{q_l\}) \rho_{\text{eq}}(\{q_l, -p'_l\}) \tag{4.2.33}$$

ここで、

$$\rho_{\text{eq}}(\{q_l, -p_l\}) = \rho_{\text{eq}}(\{q_l, p_l\}) \tag{4.2.34}$$

つまり、初期値 p_l と $-p_l$ は同じ重み (宿題 78) ということを考慮すると、

$$\begin{aligned}\langle X_\mu(-t) X_\nu(0)\rangle &= \int \prod_l dq_l dp'_l f_\mu(t, \{q_l, p'_l\}) X_\nu(\{q_l\}) \rho_{\text{eq}}(\{q_l, p'_l\}) \\ &= \langle X_\mu(t) X_\nu(0)\rangle\end{aligned} \tag{4.2.35}$$

(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** →(4.2.1) 式
     ただし、$\mu = \nu$ は定常過程からだけで導ける。

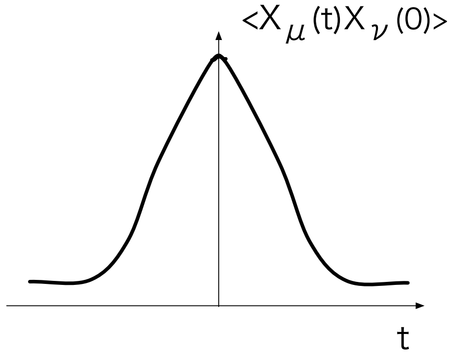


図 4.2.2: $\langle X_\mu(t)X_\nu(0)\rangle$ は偶関数

  2. 定常過程 → $\langle X_\mu(-t)X_\nu(0)\rangle = \langle X_\nu(t)X_\mu(0)\rangle$

  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 $\{X_\mu\} = \{X_1, X_2, \ldots\}$ を考え、これは q_l, p_l の関数とする。
$X_\mu = X_\mu(\{q_l, p_l\})$。

$$X_\mu(\{q_l, -p_l\}) = \epsilon_\mu X_\mu(\{q_l, p_l\}) \qquad ; \epsilon_\mu = \pm 1 \tag{4.2.36}$$

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。

$$\langle X_\mu(t)X_\nu(0)\rangle = \epsilon_\mu \epsilon_\nu \langle X_\mu(-t)X_\nu(0)\rangle \tag{4.2.37}$$

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、

$$\langle X_\mu(t)X_\nu(0)\rangle = \epsilon_\mu \epsilon_\nu \langle X_\nu(t)X_\mu(0)\rangle \tag{4.2.38}$$

を示す。

■仮定の例　水中の微粒子 (1 次元)、$\{q_l, p_l\} = \{R, r_1, r_2, \ldots, P, p_1, \ldots\}$: 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。

微粒子の位置、	$X_1(\{q_l, p_l\}) = q_1 = R$、	$\epsilon_1 = 1$。
微粒子の速度、	$X_2(\{q_l, p_l\}) = p_1/M = P/M$、	$\epsilon_2 = -1$。
水分子の運動エネルギー、	$X_3(\{q_l, p_l\}) = \sum_i p_i^2/(2m)$、	$\epsilon_3 = 1$。

■運動量に対する (4.2.20) **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、(4.2.20) 式とまったく同じようにして

$$p_l(-t, \{q_l^0, p_l^0\}) = -p_l(t, \{q_l^0, -p_l^0\}) \tag{4.2.39}$$

が示せる。

○ **証明**

まず、(4.2.22) 式で t を $-t$ にすると、

$$X_\mu(-t) = X_\mu(\{q_l(-t), p_l(-t)\}) = f_\mu(-t, \{q_l, p_l\}) \tag{4.2.40}$$

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。

$$X_\mu(\{q_l(-t), p_l(-t)\}) = X_\mu(\{q_l(-t, \{q_l^0, p_l^0\}), p_l(-t, \{q_l^0, p_l^0\})\}) \tag{4.2.41}$$

(4.2.20) 式と (4.2.39) 式を使って、

$$X_\mu(\{q_l(-t), p_l(-t)\}) = X_\mu(\{q_l(t, \{q_l^0, -p_l^0\}), -p_l(t, \{q_l^0, -p_l^0\})\}) \tag{4.2.42}$$

(4.2.42) 式の右辺に**仮定** (4.2.36) 式を代入して、

$$X_\mu(\{q_l(-t), p_l(-t)\}) = \epsilon_\mu X_\mu(\{q_l(t, \{q_l^0, -p_l^0\}), p_l(t, \{q_l^0, -p_l^0\})\}) \tag{4.2.43}$$

$f_\mu(t, \{q_l, p_l\})$ の定義 (4.2.22) 式から

$$= \epsilon_\mu f_\mu(t, \{q_l^0, -p_l^0\}) \tag{4.2.44}$$

結局

$$f_\mu(-t, \{q_l^0, p_l^0\}) = \epsilon_\mu f_\mu(t, \{q_l^0, -p_l^0\}) \tag{4.2.45}$$

が示せた。

これを使って、(4.2.25) 式から、

$$\langle X_\mu(-t) X_\nu \rangle = \int d\Gamma f_\mu(-t, \{q_l, p_l\}) X_\nu(\{q_l, p_l\}) \rho_{\mathrm{eq}}(\{q_l, p_l\}) \tag{4.2.46}$$

$$= \int d\Gamma \epsilon_\mu f_\mu(t, \{q_l, -p_l\}) X_\nu(\{q_l, p_l\}) \rho_{\mathrm{eq}}(\{q_l, p_l\}) \tag{4.2.47}$$

$p'_l = -p_l$ として、積分変数を変換すると、

$$= \int \prod_l dq_l dp'_l \epsilon_\mu f_\mu(t, \{q_l, p'_l\}) X_\nu(\{q_l, -p'_l\}) \rho_{\mathrm{eq}}(\{q_l, -p'_l\}) \tag{4.2.48}$$

仮定 (4.2.36) 式から

$$= \int \prod_l dq_l dp'_l \epsilon_\mu f_\mu(t, \{q_l, p'_l\}) \epsilon_\nu X_\nu(\{q_l, p'_l\}) \rho_{\mathrm{eq}}(\{q_l, -p'_l\}) \tag{4.2.49}$$

さらに、(4.2.34) 式から、

$$= \int \prod_l dq_l dp'_l \epsilon_\mu f_\mu(t, \{q_l, p'_l\}) \epsilon_\nu X_\nu(\{q_l, p'_l\}) \rho_{\mathrm{eq}}(\{q_l, p'_l\}) \tag{4.2.50}$$

$$= \epsilon_\mu \epsilon_\nu \langle X_\mu(t) X_\nu \rangle \tag{4.2.51}$$

宿題:

71 (10 点) P.94 の定理を証明しなさい。

72 (15 点) 次の偏微分方程式

$$u_t + 6uu_x + u_{xxx} = 0 \tag{4.2.52}$$

について、形を変えない変数変換を考え、ある特殊解から具体的に新しい解をつくりなさい。ただし、$u = u(x,t)$ は変数 x と t の実数値関数で、右下の添え字は各変数に対する偏微分を表し、特殊解を $u = u_0(x,t)$ とする。

73 (15 点) 授業で扱ったものと宿題 72 以外に、P.94 の定理の例を挙げなさい。自分で微分方程式をつくり、対称性を見つけて、一つの特殊解から別の特殊解を具体的に構成しなさい。特殊解は具体的な関数形を書くこと。例を 1 つ挙げるごとに 15 点とする。

74 (10 点)* 時間反転対称性とは何か、授業の説明に沿ってまとめなさい。

75 (10 点)* 1 次元 1 粒子の調和振動子の運動方程式の解は、時刻 t の粒子の位置を $x(t)$ とすると、

$$x(t) = x_0 \cos\omega t + \frac{v_0}{\omega} \sin\omega t \tag{4.2.53}$$

で与えられる。ここで、x_0、v_0 は初期値で、この分布 $\rho(x_0, v_0)$ がカノニカル分布

$$\rho(x_0, v_0) \propto \exp[-\frac{mv_0^2}{2k_{\mathrm{B}}T} + \frac{kx_0^2}{2k_{\mathrm{B}}T}] \tag{4.2.54}$$

で与えられる時、$\langle x(t)x(0) \rangle$ を求めなさい。ただし、$\omega = \sqrt{k/m}$ とする。

76 (30 点) 孤立系の平均 (4.2.23) 式と時間相関関数 (4.2.24) 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、

$$f(t,\{q_l^0,p_l^0\})=\int U(\{q_l^0,p_l^0\},\{q_l,p_l\},t)X(\{q_l,p_l\})d\Gamma \tag{4.2.55}$$

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、

$$U(\{q_l^0,p_l^0\},\{q_l,p_l\},t)=T(\{q_l,p_l\},\{q_l^0,p_l^0\},t) \tag{4.2.56}$$

とすれば、遷移確率を使った平均と時間相関関数の式が (4.2.23) 式と (4.2.24) 式に等しくなることを示しなさい。

77 (30 点) 宿題 76 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。

78 (30 点) (4.2.34) 式を示しなさい。ただし、任意の物理量を平衡分布 $\rho_{\mathrm{eq}}(\{q_l,p_l\})$ で平均すると、時間変化しないということを使え。

79 (15 点) **宿題** 75 で、$\left\langle x(t)(x(0))^3\right\rangle$ と $\left\langle x(-t)(x(0))^3\right\rangle$ を具体的に計算して、実際に等しいことを示せ。また、$\left\langle x(t)(x(0))^3\right\rangle$ と $\left\langle (x(t))^3x(0)\right\rangle$ も計算して等しいことを示せ。

80 (30 点) P.92 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。

81 (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、詳細釣合の式 (2.3.59) を仮定して、時間相関関数を (3.1.1) 式のように与えた時、(4.2.1) 式を証明しなさい。