

2017 年度 統計物理学 III(3. と 4.) 授業ノート

吉森 明

2017 年 7 月 26 日

目次

3	ブラウン運動	1
3.1	ランジュバン方程式 (5 月 18 日)	1
3.2	フォッカー・プランク (FP) 方程式 (6 月 1 日)	10
3.3	第 2 種揺動散逸定理 (6 月 8 日)	21
4	線形応答理論	31
4.1	時間相関関数 (6 月 22 日)	31
4.2	時間遅れの応答 (7 月 6 日)	41
4.3	久保公式 (7 月 27 日)	48

3 ブラウン運動

3.1 ランジュバン方程式 (5 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。

$$\text{線形: } \dot{X}(t) = -\gamma X(t) + R(t) \quad (3.1.1)$$

$$\text{非線形: } \dot{X}(t) = F(X(t)) + R(t) \quad (3.1.2)$$

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

$$\langle R(t) \rangle = 0 \quad (3.1.3)$$

$$\langle R(t_1)R(t_2) \rangle = D\delta(t_1 - t_2) \quad (3.1.4)$$

(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、

$$\text{線形: } \langle X(0)R(t) \rangle = 0 \quad t \geq 0 \quad (3.1.5)$$

$$\text{非線形: } \langle g(X(0))R(t) \rangle = 0 \quad t \geq 0 \quad (3.1.6)$$

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 (この subsection が終わった段階で解けるようになる問題。宿題ではない。) 水の中でブラウン運動する微粒子の運動を表す式を「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: 

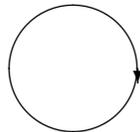


図 3.1.1

(2) ブラウン運動のモデル

1908年、ランジュバンは、ブラウン運動を表す数式をつくった。

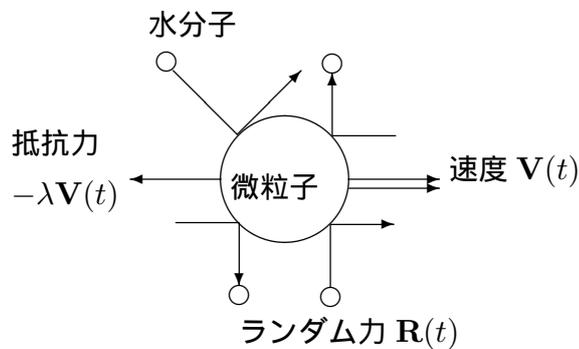


図 3.1.2

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、

$$m\dot{\mathbf{V}}(t) = -\lambda\mathbf{V}(t) + \mathbf{R}(t) \quad (3.1.7)$$

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 Δp とすると、

$$\Delta p = \mathbf{R}\Delta t \quad (3.1.8)$$

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、 $\Delta t \rightarrow 0$ で $\Delta p \neq 0$ でなければならない。これは、(3.1.8) 式より $\mathbf{R} \rightarrow \infty$

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。

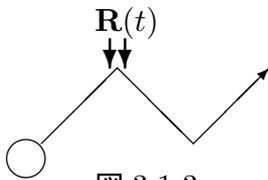


図 3.1.3

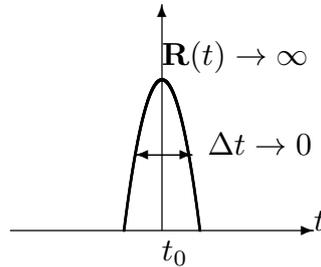


図 3.1.4

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。

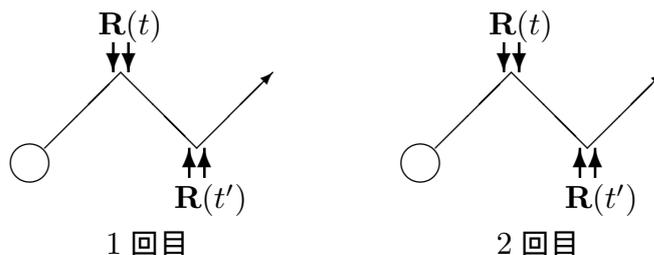


図 3.1.5

不規則な運動は測るたびに $\mathbf{R}(t)$ 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。

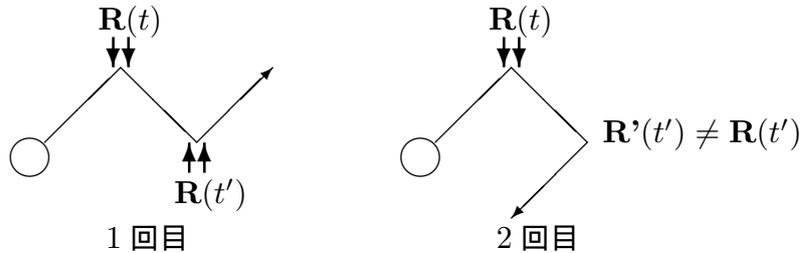


図 3.1.6

確率変数なので、平均 $\langle \mathbf{R}(t) \rangle$ や相関 $\langle \mathbf{R}(t_1)\mathbf{R}(t_2) \rangle$ 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 15 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。

$$\langle \mathbf{R}(t) \rangle = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \mathbf{R}_i(t) \quad (3.1.9)$$

$$\langle \mathbf{R}(t)\mathbf{R}(t') \rangle = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \mathbf{R}_i(t)\mathbf{R}_i(t') \quad (3.1.10)$$

$$\langle f(\mathbf{R}(t), \mathbf{R}(t'), \dots) \rangle = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n f(\mathbf{R}_i(t), \mathbf{R}_i(t'), \dots) \quad (3.1.11)$$

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 (3.1.3) 式と (3.1.4) 式を仮定する。(3.1.3) 式は全ての時刻で平均が 0 を表す。(3.1.4) 式は、他の時刻との相関が無い事を表す。

(3) ランジュバン方程式

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

(3.1.5) 式の条件: $t > 0$ で

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

$$\langle R(t)X(0) \rangle = \langle R(t) \rangle \langle X(0) \rangle = 0 \quad (3.1.12)$$

(4) 具体例

① 水中の微粒子 (1次元)

(3.1.7) 式から

$$\dot{V}(t) = -\gamma V(t) + \frac{R(t)}{m}, \quad \gamma = \frac{\lambda}{m} \quad (3.1.13)$$

$X(t) = V(t)$ すれば、線形ランジュバン方程式を表す (3.1.1) 式に対応する。

② 熱雑音の回路

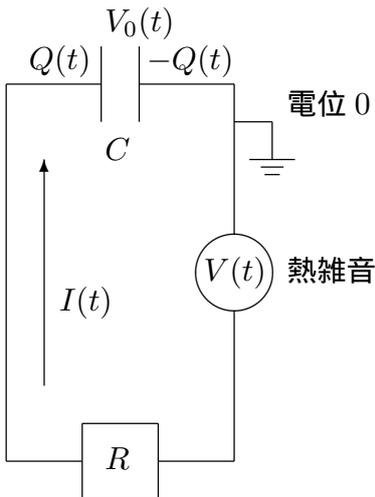


図 3.1.7

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 $I(t)$ の向きを図の様にとると、熱雑音の電圧 $V(t) = 0$ のとき、コンデンサーにかかる電圧 $V_0(t) > 0$ ならば $I(t) < 0$ なので、

$$-V_0(t) = RI(t) \quad (3.1.14)$$

$V(t) = 0$ でなければ、熱雑音とコンデンサーの間を接地しているので、

$$-V_0(t) + V(t) = RI(t) \quad (3.1.15)$$

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

$$V_0(t) = \frac{Q(t)}{C} \quad (3.1.16)$$

および、 $I(t) = \dot{Q}(t)$ を (3.1.15) 式に代入して

$$R\dot{Q}(t) = -\frac{Q(t)}{C} + V(t) \quad (3.1.17)$$

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

③ レーザーにトラップされたコロイド粒子

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

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

$$m\ddot{\mathbf{X}}(t) = -\lambda\dot{\mathbf{X}}(t) - \nabla u(\mathbf{X}) + \mathbf{R}'(t) \quad (3.1.18)$$

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

$$\dot{\mathbf{X}}(t) = -\frac{1}{\lambda}\nabla u(\mathbf{X}) + \frac{\mathbf{R}'(t)}{\lambda} \quad (3.1.19)$$

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

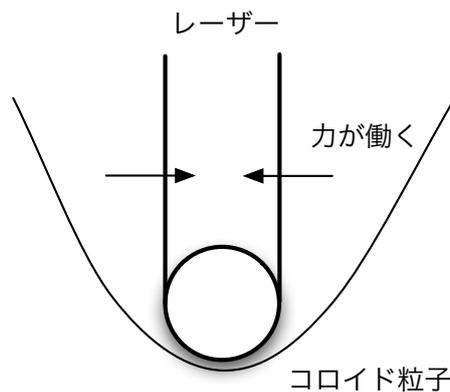


図 3.1.8

④ 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 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$ で表される炭化水素の1種で、クラマースの理論を実験的に検証するためにその異性化反応が多く研究された。炭素の2重結合は1重結合に比べ回転しにくい、安定な位置が2つあることが知られている。溶液中では、液体分子がぶつかってエネルギーを得ることができるので、片方の安定な所からもう片方の安定な所に回転する。これが異性化反応と考えられる。クラマースの理論にしたがえば、2重結合のまわりの回転角を時刻 t の関数として $\Theta = \Theta(t)$ と書くと、

$$\dot{\Theta}(t) = -\gamma \frac{du(\Theta(t))}{d\Theta(t)} + R(t) \quad (3.1.20)$$

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

$$\boxed{\dot{X}(t) = -\gamma X(t) + R(t)} : \quad \text{線形ランジュバン方程式} \quad (3.1.21)$$

$$\boxed{\dot{X}(t) = F(X(t)) + R(t)} : \quad \text{非線形ランジュバン方程式} \quad (3.1.22)$$

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。

(3.1.4) 式の条件

(3.1.4) 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:

11 (8 点) 講義では不規則な運動として、次の 2 点の性質を挙げた。

(a) 軌道がガタガタしている。(いたるところ微分不能)

(b) 同じ初期条件から始めても違う運動。つまり予測できない。

上の 2 つの性質を満たすのに、規則的な感じがしてしまう例を挙げなさい。

12 (8 点) (3.1.1) 式と (3.1.3)-(3.1.5) 式で計算される $X(t)$ が不規則な時間変化をすることを数値的に確かめよ。ただし、時刻 t を $t_i (i = 1, \dots, n)$ のように離散化し、(3.1.1) 式を

$$X(t_{i+1}) - X(t_i) = -\gamma X(t_i)\Delta t + W(t_i) \quad (3.1.23)$$

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わるか調べよ。

13 (8点) 1次元の微粒子のブラウン運動が

$$m\dot{V}(t) = -\lambda V(t) + R(t) \quad (3.1.24)$$

で表されているとする。ただし、 $V(t)$ は微粒子の速度を表す。 $R(t)$ はランダム力で、(3.1.3)、(3.1.4)、(3.1.5)式を満たす。 $t=0$ で、 $V(0)=0$ が分かっている場合に、分散 $\langle \{V(t)\}^2 \rangle - \langle V(t) \rangle^2$ を求めなさい。また、 $X(t)$ を微粒子の位置を表すとする、 $X(0)=0$ が分かっている場合に、 $\langle \{X(t)\}^2 \rangle - \langle X(t) \rangle^2$ を求めなさい。

14 (10点) 線形ランジュバン方程式 (3.1.1)式で、(3.1.3)式、(3.1.4)式、(3.1.5)式が成り立っているとき、 $\langle X(t)X(t') \rangle = 0$ ($t < t'$) を計算しなさい。

15 (10点) $R(t) \propto \delta(t-t_0)$ という性質から、 $R(t)$ は一般に $R(t) = \sum_i d_i \delta(t-t_i)$ と書くことが出来る。この場合、 $R(t)$ が確率変数という事は、 $\{d_1, d_2, \dots\}$ と $\{t_1, t_2, \dots\}$ が確率変数となることと等価になっている。 $\{d_1, d_2, \dots\}$ と $\{t_1, t_2, \dots\}$ に対してどのような確率分布 $\rho(d_1, d_2, \dots, t_1, t_2, \dots)$ を考えれば、(3.1.3)式と(3.1.4)式を満たすか、具体的な $\rho(d_1, d_2, \dots, t_1, t_2, \dots)$ の式の形を1つ以上書きなさい。

16 (15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、P2の仮定(3.1.3)、(3.1.4)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、P2の仮定に書いてある式を指す。配点は、例1つにつき15点とし、いくつ答えても良い。その場合は、15点を超えて採点される。

お知らせ: 授業のホームページをつくりました。

<http://bussei.gs.niigata-u.ac.jp/~yoshimori/tk317.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。

宿題の訂正: 宿題 14 の「 $\langle X(t)X(t') \rangle = 0$ ($t < t'$) を計算しなさい。」は、「 $\langle X(t)X(t') \rangle$ ($t < t'$) を計算しなさい。」の間違えです。謹んでお詫びするとともに訂正致します。

3.2 フォッカー・プランク (FP) 方程式 (6月1日)

目標 FP 方程式とランジュバン方程式が等価であることを理解し、ランジュバン方程式から FP 方程式を自分でつくれるようにする。具体的には以下のことを分かる。

- 分布関数 $P(x, t)$ は時刻 t に不規則な変数 X が $x \sim x + dx$ にある確率と関係し、FP 方程式は、その時間変化を表す。
- 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) 具体例
(3) まとめ

仮定 (参考)

- 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、 $x \rightarrow \pm\infty$ で、

$$P(x, t) \rightarrow 0, \quad \frac{\partial P(x, t)}{\partial x} \rightarrow 0 \quad (3.2.1)$$

結論 非線形ランジュバン方程式

$$\dot{X}(t) = F(X(t)) + R(t) \quad (3.2.2)$$

と FP 方程式

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = \left\{ -\frac{\partial}{\partial x} F(x) + \frac{\partial^2}{\partial x^2} \frac{D}{2} \right\} P(x,t) \quad (3.2.3)$$

は、等価。

例題 (宿題 22 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。

(1) 分布関数と FP 方程式

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

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

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

分布関数は時間変化する。

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

この $P(x,t)$ の時間変化は FP 方程式によって表せる。

平均

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

$$\langle f(X) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) P(x,t) dx \quad (3.2.4)$$

(2) 具体例

① ブラウン粒子

ランジュバン方程式は、線形で (3.1.7) 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、

$$\frac{\partial P(v,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial v} \{ \gamma v P(v,t) \} + \frac{D'}{2} \frac{\partial^2 P(v,t)}{\partial v^2} \quad (3.2.5)$$

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 (3.1.17) 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、

$$\frac{\partial P(q,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial q} \left\{ \frac{q}{CR} P(q,t) \right\} + \frac{D}{2} \frac{\partial^2 P(q,t)}{\partial q^2} \quad (3.2.6)$$

ここで、 $D = D_V/R^2$ とした。

③ レーザーにトラップされたコロイド粒子 (1次元)

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

$$\dot{X}(t) = -\frac{u'(X(t))}{\lambda} + R(t) \quad (3.2.7)$$

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

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \frac{u'(x)}{\lambda} P(x,t) \right\} + \frac{D}{2} \frac{\partial^2 P(x,t)}{\partial x^2} \quad (3.2.8)$$

④ 高分子

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

$$X_{i+1} - X_i = \Delta W \quad (3.2.9)$$

$t = i\Delta t$, $X(t) = X_i$ 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, (3.2.18) 式で $F(X) = 0$ としたもの一致する。したがって, $\Delta t \rightarrow 0$ の極限で, 分布関数 $P(x, t)$ は,

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = \frac{D}{2} \frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial x^2} \quad (3.2.10)$$

にしたがう。ここで, D は $\langle \Delta W^2 \rangle = D\Delta t$ で定義し, 仮定はいつものようにすべて満たされているとする。また, t は時刻ではなく, 高分子の端からの長さを表す。(3.2.10) 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 22 参照)。

⑤ スチルベンの異性化反応

ランジュバン方程式が (3.1.20) 式で与えられるとき, $R(t)$ が仮定 1, 2, 3 を全て満たし, 分布関数 $P(\theta, t)$ が周期的な境界条件 $P(\theta + 2\pi, t) = P(\theta, t)$ を満たすと, FP 方程式

$$\frac{\partial P(\theta, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \theta} \left\{ \gamma \frac{u(\theta)}{d\theta} P(\theta, t) \right\} + \frac{D}{2} \frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial \theta^2} \quad (3.2.11)$$

が成り立つことが簡単に示せる。

(3) まとめ

ランジュバン方程式と FP 方程式の対応

$$\dot{X}(t) = \boxed{F(X(t))} + R(t), \quad \langle R(t)R(t') \rangle = \boxed{D}\delta(t - t') \quad (3.2.12)$$

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = \left\{ -\frac{\partial}{\partial x} \boxed{F(x)} + \frac{\partial^2}{\partial x^2} \frac{\boxed{D}}{2} \right\} P(x, t) \quad (3.2.13)$$

参考: 以下は授業では説明しない。

(1) $X(t)$ 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 $\dot{X}(t) = F(X(t)) + R(t)$ ((3.2.2) 式) を t から $t + \Delta t$ 間で積分する (差分化)。

$$\int_t^{t+\Delta t} \dot{X}(t') dt' = \int_t^{t+\Delta t} F(X(t')) dt' + \int_t^{t+\Delta t} R(t') dt' \quad (3.2.14)$$

左辺は,

$$\int_t^{t+\Delta t} \dot{X}(t') dt' = X(t + \Delta t) - X(t) \quad (3.2.15)$$

右辺第 1 項は、 Δt が充分小さいと仮定すれば、

$$\int_t^{t+\Delta t} F(X(t')) dt' \approx F(X(t)) \Delta t \quad (3.2.16)$$

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、(3.2.16) 式のように近似できない。

そこで、

$$\Delta W \equiv \int_t^{t+\Delta t} R(t_1) dt_1 \quad (3.2.17)$$

とすると、結局、(3.2.14) 式は

$$\Delta X(t) = F(X(t)) \Delta t + \Delta W \quad (3.2.18)$$

と書くことが出来る。ここで、

$$\Delta X(t) \equiv X(t + \Delta t) - X(t) \quad (3.2.19)$$

とした。

ΔW については、仮定 1 から

$$\langle \Delta W \rangle = 0 \quad (3.2.20)$$

$$\langle \Delta W^2 \rangle = D \Delta t \quad (3.2.21)$$

(3.2.21) 式は、次のように示せる。(3.2.17) 式を代入して

$$\langle \Delta W^2 \rangle = \left\langle \int_t^{t+\Delta t} R(t_1) dt_1 \int_t^{t+\Delta t} R(t_2) dt_2 \right\rangle \quad (3.2.22)$$

積分と平均の順番を変えて

$$= \int_t^{t+\Delta t} \int_t^{t+\Delta t} \langle R(t_1) R(t_2) \rangle dt_1 dt_2 \quad (3.2.23)$$

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

$$= \int_t^{t+\Delta t} \int_t^{t+\Delta t} D \delta(t_1 - t_2) dt_1 dt_2 \quad (3.2.24)$$

t_1 について積分を実行して

$$= \int_t^{t+\Delta t} D dt_2 = D \Delta t \quad (3.2.25)$$

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。

$$f(X(t + \Delta t)) = f(X(t)) + \frac{df}{dt} \Delta t + \frac{1}{2} \frac{d^2 f}{dt^2} \Delta t^2 + \dots \quad (3.2.26)$$

合成関数の微分法から

$$= f(X(t)) + \frac{df}{dX} \frac{dX}{dt} \Delta t + \Delta t \text{ の 2 次以上} \quad (3.2.27)$$

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

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

$$f(X(t + \Delta t)) = f(X(t)) + \left. \frac{df}{dX} \right|_{X=X(t)} \Delta X(t) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2 f}{dX^2} \right|_{X=X(t)} \Delta X(t)^2 + \dots \quad (3.2.28)$$

(3.2.18) 式を代入すると、

$$\begin{aligned} f(X(t + \Delta t)) &= f(X(t)) + \left. \frac{df}{dX} \right|_{X=X(t)} \{F(X(t))\Delta t + \Delta W\} \\ &\quad + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2 f}{dX^2} \right|_{X=X(t)} \{F(X(t))\Delta t + \Delta W\}^2 + \Delta X \text{ の 3 次以上の項} \end{aligned} \quad (3.2.29)$$

両辺の平均を考える。

$$\begin{aligned} \langle f(X(t + \Delta t)) \rangle &= \langle f(X(t)) \rangle + \left\langle \left. \frac{df}{dX} \right|_{X=X(t)} \{F(X(t))\Delta t + \Delta W\} \right\rangle \\ &\quad + \frac{1}{2} \left\langle \left. \frac{d^2 f}{dX^2} \right|_{X=X(t)} \{F(X(t))\Delta t + \Delta W\}^2 \right\rangle + \langle \Delta X \text{ の 3 次以上の項} \rangle \end{aligned} \quad (3.2.30)$$

Δt のオーダーでも (3.2.30) 式の右辺に $d^2 f/dx^2$ が残ることを示す。

怪しいのは、右辺 3 項目から出る ΔW^2 の項、つまり

$$\left\langle \frac{1}{2} \left. \frac{d^2 f}{dX^2} \right|_{X=X(t)} \Delta W^2 \right\rangle \quad (3.2.31)$$

$\Delta W \equiv \int_t^{t+\Delta t} R(t_1) dt_1$ だから、 ΔW 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、

$$\left\langle \frac{1}{2} \frac{d^2 f}{dX^2} \Big|_{X=X(t)} \Delta W^2 \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} \frac{d^2 f}{dX^2} \Big|_{X=X(t)} \right\rangle \langle \Delta W^2 \rangle \quad (3.2.32)$$

(3.2.21) 式から

$$= \left\langle \frac{1}{2} \frac{d^2 f}{dX^2} \Big|_{X=X(t)} \right\rangle D\Delta t \quad (3.2.33)$$

これは、 Δt のオーダーになっている。

ここまでで、仮定 1 と 2 を使った。特に仮定 1 が重要。

(2) 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 \rightarrow 平均値 $\langle f(X) \rangle$ の時間変化を表す方程式
- ② 平均値の方程式 \rightarrow FP 方程式

① 平均値の方程式

(3.2.30) の他の項を計算する。

まず、(3.2.30) 式右辺の 2 項目は、

$$\begin{aligned} & \left\langle \frac{df}{dX} \Big|_{X=X(t)} \{F(X(t))\Delta t + \Delta W\} \right\rangle \\ &= \left\langle \frac{df}{dX} \Big|_{X=X(t)} F(X(t))\Delta t \right\rangle + \left\langle \frac{df}{dX} \Big|_{X=X(t)} \Delta W \right\rangle \end{aligned} \quad (3.2.34)$$

(3.2.34) 式の右辺 2 項目は、(3.2.32) 式と同様に仮定 2 から、

$$\left\langle \frac{df}{dX} \Big|_{X=X(t)} \Delta W \right\rangle = \left\langle \frac{df}{dX} \Big|_{X=X(t)} \right\rangle \langle \Delta W \rangle = 0 \quad (3.2.35)$$

*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、(3.2.32) 式が成り立つのがわかる。

ここで、(3.2.20) 式 $\langle \Delta W \rangle = 0$ を使った。したがって、

$$\left\langle \left. \frac{df}{dX} \right|_{X=X(t)} \{F(X(t))\Delta t + \Delta W\} \right\rangle = \left\langle \left. \frac{df}{dX} \right|_{X=X(t)} F(X(t))\Delta t \right\rangle \quad (3.2.36)$$

次に (3.2.30) 式の右辺 3 項目は、

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \left\langle \left. \frac{d^2 f}{dX^2} \right|_{X=X(t)} \{F(X(t))\Delta t + \Delta W\}^2 \right\rangle \\ &= \left\langle \left. \frac{1}{2} \frac{d^2 f}{dX^2} \right|_{X=X(t)} F(X(t))^2 \Delta t^2 \right\rangle + \left\langle \left. \frac{1}{2} \frac{d^2 f}{dX^2} \right|_{X=X(t)} 2F(X(t))\Delta t \Delta W \right\rangle \\ & \quad + \left\langle \left. \frac{1}{2} \frac{d^2 f}{dX^2} \right|_{X=X(t)} (\Delta W)^2 \right\rangle \quad (3.2.37) \end{aligned}$$

右辺 2 項目は仮定 2 から (3.2.35) 式と同じように 0 になることが分る。また、3 項目に (3.2.33) 式を使えば、結局 (3.2.37) 式は

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \left\langle \left. \frac{d^2 f}{dX^2} \right|_{X=X(t)} \{F(X(t))\Delta t + \Delta W\}^2 \right\rangle \\ &= \left\langle \left. \frac{1}{2} \frac{d^2 f}{dX^2} \right|_{X=X(t)} F(X(t))^2 \Delta t^2 \right\rangle + \left\langle \left. \frac{1}{2} \frac{d^2 f}{dX^2} \right|_{X=X(t)} \right\rangle D \Delta t \quad (3.2.38) \end{aligned}$$

(3.2.30) 式に (3.2.36) 式と (3.2.38) 式を代入

$$\begin{aligned} & \langle f(X(t + \Delta t)) \rangle \\ &= \langle f(X(t)) \rangle + \left\langle \left. \frac{df}{dX} \right|_{X=X(t)} F(X(t))\Delta t \right\rangle + \left\langle \left. \frac{1}{2} \frac{d^2 f}{dX^2} \right|_{X=X(t)} F(X(t))^2 \Delta t^2 \right\rangle \\ & \quad + \left\langle \left. \frac{1}{2} \frac{d^2 f}{dX^2} \right|_{X=X(t)} \right\rangle D \Delta t + \langle \Delta X \text{ の 3 次以上の項} \rangle \quad (3.2.39) \end{aligned}$$

ここで、仮定 3 を使う。 $R(t)$ がガウス過程というのは、ここでは 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、

$$\langle \Delta X \text{ の 3 次以上の項} \rangle \propto \Delta t^2 \text{以上} \quad (3.2.40)$$

を示すことが出来る (宿題 24 参照)。したがって、

$$\frac{d}{dt} \langle f(X(t)) \rangle \equiv \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\langle f(X(t + \Delta t)) \rangle - \langle f(X(t)) \rangle}{\Delta t} \quad (3.2.41)$$

$$= \left\langle \left. \frac{df}{dX} F(X(t)) \right\rangle + \frac{D}{2} \left\langle \left. \frac{d^2 f}{dX^2} \right\rangle \right. \quad (3.2.42)$$

$f = f(X)$ の微分は、微分した後に $X = X(t)$ を代入する。(3.2.42) 式は、任意関数 $f(X)$ の平均値の方程式を表している。

② FP 方程式

平均値は、分布関数を使い、

$$\langle f(X(t)) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} f(x)P(x,t)dx \quad (3.2.43)$$

と表せる。したがって、

$$\frac{d}{dt} \langle f(X(t)) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \frac{\partial P(x,t)}{\partial t} dx \quad (3.2.44)$$

また、(3.2.42) 式の右辺も分布関数で表せて、1 項目は、

$$\left\langle \frac{df}{dX} F(X(t)) \right\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{df}{dx} F(x)P(x,t)dx \quad (3.2.45)$$

部分積分すると、

$$\left\langle \frac{df}{dX} F(X(t)) \right\rangle = [f(x)F(x)P(x,t)]_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \frac{\partial}{\partial x} \{F(x)P(x,t)\} dx \quad (3.2.46)$$

仮定 4 から、

$$\left\langle \frac{df}{dX} F(X(t)) \right\rangle = - \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \frac{\partial}{\partial x} \{F(x)P(x,t)\} dx \quad (3.2.47)$$

平均値の方程式の 2 項目は、

$$\frac{D}{2} \left\langle \frac{d^2 f}{dX^2} \right\rangle = \frac{D}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d^2 f}{dx^2} P(x,t) dx \quad (3.2.48)$$

これも部分積分すると、

$$= \frac{D}{2} \left[\frac{df}{dx} P(x,t) \right]_{-\infty}^{\infty} - \frac{D}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{df}{dx} \frac{\partial}{\partial x} P(x,t) dx \quad (3.2.49)$$

仮定 4 から、

$$= - \frac{D}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{df}{dx} \frac{\partial}{\partial x} P(x,t) dx \quad (3.2.50)$$

もう1度部分積分

$$= -\frac{D}{2} \left[f(x) \frac{\partial P(x,t)}{\partial x} \right]_{-\infty}^{\infty} + \frac{D}{2} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \frac{\partial^2 P(x,t)}{\partial x^2} dx \quad (3.2.51)$$

仮定 4

$$= \frac{D}{2} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \frac{\partial^2 P(x,t)}{\partial x^2} dx \quad (3.2.52)$$

結局

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \frac{\partial P(x,t)}{\partial t} dx = - \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \frac{\partial}{\partial x} \{F(x)P(x,t)\} dx + \frac{D}{2} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \frac{\partial^2 P(x,t)}{\partial x^2} dx \quad (3.2.53)$$

これは移項すると

$$\int_{-\infty}^{\infty} \left[f(x) \frac{\partial P(x,t)}{\partial t} dx + f(x) \frac{\partial}{\partial x} \{F(x)P(x,t)\} - \frac{D}{2} f(x) \frac{\partial^2 P(x,t)}{\partial x^2} \right] = 0 \quad (3.2.54)$$

これが、任意の $f(x)$ で成り立つためには、

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \{F(x)P(x,t)\} + \frac{D}{2} \frac{\partial^2 P(x,t)}{\partial x^2} \quad (3.2.55)$$

つまり、FP 方程式が導けた。

参考文献: 宗像豊哲著「物理統計学」朝倉書店 P89-98

宿題: 最初の3問は2章の (e) の問題

- 17 (10点) N_0 を基底状態にある粒子の数とすると、BEC が起こる時、 $n = N_0/N$ と $n_0 = N_0/V$ が0にならないことを使って、授業で省略した計算を補って、 $\mu = 0$ と $P_0 = 0$ なることを示しなさい。ただし、 N と V は系の粒子数と体積、 P_0 は基底状態の粒子の圧力に対する寄与を表す。
- 18 (10点) BEC を起こす理想ボース気体で $D(\epsilon) = D_0 V \epsilon^{1/2}$ ($\epsilon \geq 0$)、 $D(\epsilon) = 0$ ($\epsilon < 0$) の時、BEC が起こると圧力が T^n に比例することを示し、 n を求めなさい。
- 19 (10点) 理想ボース気体が BEC を起こす時、圧力に $\epsilon = 0$ の項が寄与しないことを、宿題 18 と同じ $D(\epsilon)$ で、授業と別の方法で示せ。エネルギーの温度依存性と比熱から圧力を求めよ。

- 20 (5 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 16 で挙げたものでも、それ以外でも良いが、授業で扱ったものと、このノートに載せてあるものは除く。FP 方程式 1 つにつき 5 点とし、いくつ答えても良い。 n 個答えれば、 $5n$ 点となる。
- 21 (5 点) (3.2.5) 式で時間微分が 0 になる定常解を求めよ。
- 22 (10 点) $\gamma = \lambda/m$ が十分に大きい 3 次元のブラウン運動は、

$$\dot{\mathbf{X}}(t) = \mathbf{R}(t) \quad (3.2.56)$$

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。これに対応する FP 方程式を答えよ。導出仮定は必要ない。また、答えた FP 方程式の解を、 $t = 0$ で $P(\mathbf{X}, 0) = \delta(\mathbf{X})$ の初期条件で求めなさい。それを使って、時刻 t に微粒子が $r \sim r + \Delta r$ にある確率を求めなさい。ただし、 $r = |\mathbf{X}|$ で、 Δr は充分小さいとする。

- 23 (15 点) 伊藤積分について調べてレポートにきなさい。定義を説明し、普通の積分との違いを答えなさい。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。
- 24 (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、(3.2.40) 式を ΔW の確率 $P(\Delta W)$ が次のガウス分布

$$P(\Delta W) \propto \exp\left[-\frac{\Delta W^2}{2D\Delta t}\right] \quad (3.2.57)$$

と従うとして導きなさい。ただし、(3.2.57) 式は (3.2.21) 式を使っていることに注意すること。つまり、ここでも P10 の仮定 1 を使っている。

3.3 第2種揺動散逸定理 (6月8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 をブラウン運動に応用して関係式を導くこと、熱雑音の回路に応用してナイキストの定理が得られること。

- 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

$$\dot{X}(t) = F(X(t)) + R(t) \quad (3.3.1)$$

$$\langle R(t) \rangle = 0 \quad (3.3.2)$$

$$\langle R(t)R(t') \rangle = D\delta(t - t') \quad (3.3.3)$$

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

$$\left\{ -\frac{\partial}{\partial x} F(x) + \frac{\partial^2}{\partial x^2} \frac{D}{2} \right\} P_{\text{eq}}(x) = 0 \quad (3.3.4)$$

を満たすだけでなく、

$$J_{\text{eq}}(x) = - \left\{ -F(x) + \frac{D}{2} \frac{\partial}{\partial x} \right\} P_{\text{eq}}(x) \quad (3.3.5)$$

とすると、系が閉じているという条件

$$x \rightarrow \pm\infty \quad J_{\text{eq}}(x) = 0 \quad (3.3.6)$$

も成り立つ。

結論

$$P_{\text{eq}}(x) = e^{S(x)} \quad (3.3.7)$$

とすると、

$$F(x) = \frac{D}{2} \frac{dS(x)}{dx} \quad (3.3.8)$$

特に $F(x) = LdS(x)/dx$ と書ける時、

$$L = \frac{D}{2} \quad (3.3.9)$$

例題 (3.3 が終わった段階で解ける様になる問題。宿題ではない。) ブラウン粒子の運動から (3.1.7) 式の λ とランダム力の大きさ D を測って、アボガドロ数 N_A を求める方法を考えなさい。気体定数 R と温度 T を使っても良い。

(1) はじめに

緩和過程を表す式をつくりたい。ここで緩和過程とは、

$$\text{非平衡状態} \xrightarrow[\text{緩和}]{t \rightarrow \infty} \text{平衡状態} \quad (3.3.10)$$

これまで、説明したランジュバン方程式や FP 方程式は使えそうだ。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

↑
↓

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_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 $t \rightarrow \infty$ でマクスウェル分布になる。

$$P_{\text{eq}}(v) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left[-\frac{m}{2k_B T} v^2\right] \quad (3.3.11)$$

$F(x)$ や D を決めるのに平衡状態の情報を使う。

2nd FDT: $F(x)$ 、 D 、 $P_{\text{eq}}(x)$ の関係を与える

2nd 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 $F(x)$ 、 $P_{\text{eq}}(x)$ が分っている。 — D がわかる。
 D 、 $P_{\text{eq}}(x)$ が分っている。 — $F(x)$ がわかる。

(2) 第2種揺動散逸定理の導出

$P(x, t)$ は分布関数なので、確率が保存することから、連続の式

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial J(x, t)}{\partial x} \quad (3.3.12)$$

を満たす。ここで流れ $J(x, t)$ は単位時間あたりに x を横切る量で、(3.3.12) 式は、 x から $x + dx$ の中の増減が流れ $J(x, t)$ と $J(x + dx, t)$ で決まることから導ける。 $J(x)$ はFP方程式

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = \left\{ -\frac{\partial}{\partial x} F(x) + \frac{\partial^2}{\partial x^2} \frac{D}{2} \right\} P(x, t) \quad (3.3.13)$$

から

$$J(x, t) = - \left\{ -F(x) + \frac{D}{2} \frac{\partial}{\partial x} \right\} P(x, t) \quad (3.3.14)$$

で与えられる。また、この流れという考えで、「系が閉じているという条件」(3.3.6) 式を説明すると、両端に流れが無いということになる。

今、仮定から平衡解 $P_{\text{eq}}(x)$ が存在して、(3.3.4) 式を (3.3.5) 式で与えられる $J_{\text{eq}}(x)$ で書き換えると、

$$-\frac{\partial J_{\text{eq}}(x)}{\partial x} = 0 \quad (3.3.15)$$

(3.3.15) 式を積分すると、

$$J_{\text{eq}}(x) = C \quad : x \text{ によらない定数} \quad (3.3.16)$$

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

$$J_{\text{eq}}(x) = 0 \quad (3.3.17)$$

(3.3.14) 式から

$$J_{\text{eq}}(x) = - \left\{ -F(x) + \frac{D}{2} \frac{\partial}{\partial x} \right\} P_{\text{eq}}(x) \quad (3.3.18)$$

$$= F(x)P_{\text{eq}}(x) - \frac{D}{2} \frac{\partial P_{\text{eq}}(x)}{\partial x} \quad (3.3.19)$$

ここで、後の式変形を簡単にするために、 $P_{\text{eq}}(x) = e^{S(x)}$ とする。 $S(x) \equiv \ln P_{\text{eq}}(x)$ だから、これを、(3.3.19) 式に代入する。2項目は、

$$\frac{D}{2} \frac{\partial P_{\text{eq}}(x)}{\partial x} = \frac{D}{2} \frac{d}{dx} e^{S(x)} = \frac{D}{2} \frac{dS(x)}{dx} e^{S(x)} = \frac{D}{2} \frac{dS(x)}{dx} P_{\text{eq}}(x) \quad (3.3.20)$$

だから、

$$J_{\text{eq}}(x) = F(x)P_{\text{eq}}(x) - \frac{D}{2} \frac{dS(x)}{dx} P_{\text{eq}}(x) = \left\{ F(x) - \frac{D}{2} \frac{dS(x)}{dx} \right\} P_{\text{eq}}(x) = 0 \quad (3.3.21)$$

$P_{\text{eq}}(x) > 0$ だから、

$$\boxed{F(x) = \frac{D}{2} \frac{dS(x)}{dx}} \quad (3.3.22)$$

$F(x)$ の形が $S(x)$ により、完全に決まる。

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

$$\boxed{L = \frac{D}{2}} \quad (3.3.23)$$

これが、第2種揺動散逸定理 (FDT) だ。

(3) 具体例

① 微粒子 (1次元)

$P_{\text{eq}}(v)$ は (3.3.11) 式のマクスウェル分布になるので、

$$S(v) = -\frac{m}{2k_{\text{B}}T} v^2 + \ln \sqrt{\frac{m}{2\pi k_{\text{B}}T}} \quad (3.3.24)$$

と書ける。微分すると、

$$\frac{dS(v)}{dv} = -\frac{m}{k_{\text{B}}T} v \quad (3.3.25)$$

一方、ランジュバン方程式は、(3.1.13) 式から

$$\dot{V}(t) = -\gamma V(t) + R'(t) \quad (3.3.26)$$

ここで、

$$\gamma = \frac{\lambda}{m}, \quad R'(t) = \frac{R(t)}{m}, \quad \langle R'(t)R'(t') \rangle = D'\delta(t-t'), \quad D' = \frac{D}{m^2} \quad (3.3.27)$$

第2種揺動散逸定理 (3.3.8) 式あるいは (3.3.22) から

$$-\gamma v = \frac{D'}{2} \left(-\frac{m}{k_B T} v \right) \quad (3.3.28)$$

これは、

$$\gamma = \frac{D' m}{2 k_B T} \quad (3.3.29)$$

γ 、 D' に (3.3.27) を代入すると、

$$\frac{\lambda}{m} = \frac{D}{2 m k_B T} \quad (3.3.30)$$

最終的に、

$$\boxed{\lambda k_B T = \frac{D}{2}} \quad (3.3.31)$$

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 $k_B T$ 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、 $k_B T$ 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、(3.3.31) 式は平衡を保つために、揺動と散逸がつり合っていることを表している。

例題の答え アボガドロ数は $N_A = R/k_B$ から求まるが、 k_B は (3.3.31) 式から $k_B = D/(2\lambda T)$ だから、結局

$$N_A = \frac{2\lambda R T}{D} \quad (3.3.32)$$

②熱雑音の回路

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

$$E(q) = \frac{q^2}{2C} \quad (3.3.33)$$

だから

$$S(q) = -\frac{\beta q^2}{2C} + \text{定数}, \quad (3.3.34)$$

$$\frac{dS(q)}{dq} = -\frac{\beta}{C} q \quad (3.3.35)$$

一方ランジュバン方程式は、(3.1.17) 式の両辺を R で割って

$$\dot{Q}(t) = -\frac{Q(t)}{CR} + R(t), \quad (3.3.36)$$

ここで、

$$R(t) = \frac{V(t)}{R} \quad (3.3.37)$$

だから、 $F(q) = -q/(CR)$ で、第2種揺動散逸定理 (3.3.8) 式にこの式と (3.3.35) 式を代入すると、 $\langle R(t)R(t') \rangle = D\delta(t-t')$ として、

$$\frac{-q}{CR} = \frac{D}{2} \left\{ -\frac{\beta}{C} q \right\} \quad (3.3.38)$$

両辺を $-q$ で割って、

$$\frac{1}{CR} = \frac{D\beta}{2C} \quad (3.3.39)$$

または、

$$\frac{k_B T}{R} = \frac{D}{2} \quad (3.3.40)$$

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

$$D = \frac{D_V}{R^2} \quad (3.3.41)$$

ゆえに、

$$\frac{k_B T}{R} = \frac{D_V}{2R^2} \quad (3.3.42)$$

さらに、

$$\boxed{2Rk_B T = D_V} \quad (3.3.43)$$

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、 $k_B T$ は平衡分布、 D_V は電圧のゆらぎなので揺動に対応し、(3.3.43) 式は揺動と散逸と平衡分布の関係を表す。

③ レーザーにトラップされたコロイド粒子 (1次元)

ランジュバン方程式は (3.1.19) 式を 1次元にした (3.2.7) 式を考える。平衡分布は、

$$P_{\text{eq}}(x) \propto e^{-\beta u(x)} \quad (3.3.44)$$

だから、

$$\frac{dS(x)}{dx} = -\beta \frac{du(x)}{dx} \quad (3.3.45)$$

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

$$-\frac{1}{\lambda} \frac{du(x)}{dx} = \frac{D}{2} \left(-\beta \frac{du(x)}{dx} \right) \quad (3.3.46)$$

これは、

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{D\beta}{2} \quad (3.3.47)$$

(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 22、27、28 参照)、 $\{X_1, X_2, \dots, X_n\} = \{X_\alpha\}$ として、

$$\dot{X}_\alpha(t) = F(\{X_\alpha\}) + R_\alpha(t) \quad (3.3.48)$$

$$\langle R_\alpha(t) \rangle = 0 \quad (3.3.49)$$

$$\langle R_\alpha(t)R_\beta(t') \rangle = D_{\alpha\beta}\delta(t-t') \quad (3.3.50)$$

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

$$\dot{X}_\alpha(t) = \sum_{\beta=1}^n L_{\alpha\beta} \frac{\partial S(\{X_\alpha\})}{\partial X_\beta} + R_\alpha(t) \quad (3.3.51)$$

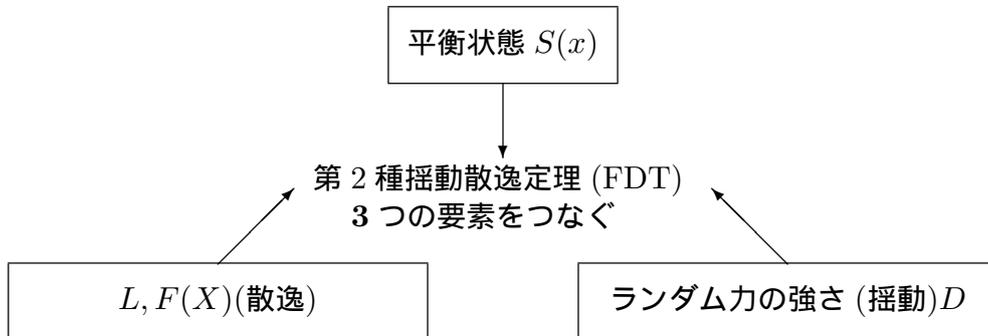
と書ける時、同じように

$$L_{\alpha\beta} = \frac{D_{\alpha\beta}}{2} \quad (3.3.52)$$

が証明できるが、今回仮定した別の仮定が必要 (宿題 29 参照)。

今回、新しい仮定として $P_{\text{eq}}(x)$ の存在を仮定したが、 $P_{\text{eq}}(x)$ が存在しない場合もある (宿題 26 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:

- 25 (10 点) 物理系や化学系以外の系、つまり、平衡系の統計力学が使えない系における「平衡分布」の例を挙げなさい。ただし、ここでいう「平衡分布」は P. 21 の仮定を満たすものとする。
- 26 (20 点) FP 方程式

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ -L \frac{dU(x)}{dx} - f(x) + \frac{D}{2} \frac{\partial}{\partial x} \right\} P(x, t) \quad (3.3.53)$$

で、分布関数 $P(x, t)$ と $U(x)$ が周期的境界条件 $P(x, t) = P(x + L, t)$ 、 $U(x) = U(x + L)$ を満たしている時、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、(3.3.14) 式に $F(x) = LdU(x)/dx + f$ を代入して定義される $J(x)$ が 0 になる分布関数の解のことをいう。さらに、 $f(x)$ が x によらない定数 $f(\neq 0)$ のとき、平衡でない定常解 $P_{st}(x)$ を

$$\int_0^L P_{st}(x) dx = 1 \quad (3.3.54)$$

という条件で求めなさい。

- 27 (30 点) 変数が 2 個以上ある線形ランジュバン方程式

$$\dot{X}_\alpha = \sum_{\beta}^n \gamma_{\alpha\beta} X_\beta + R_\alpha(t) \quad (3.3.55)$$

を考える。ここで、ランダム力は、 $\langle R_\alpha(t) \rangle = 0$ 、 $\langle R_\alpha(t) R_\beta(t') \rangle = D_{\alpha\beta} \delta(t - t')$ 、

$\langle X_\alpha(0)R_\beta(t) \rangle = 0 (t \geq 0)$ をみたま。 (3.3.55) 式を直交化して、

$$\dot{X}'_\mu = \lambda_\mu X'_\mu + R'_\mu(t) \quad (3.3.56)$$

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

$$\langle X'_\mu X'_\nu \rangle_{\text{eq}} (\lambda_\mu + \lambda_\nu) = -D'_{\mu\nu} \quad (3.3.57)$$

を証明しなさい。

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

$$\sum_\gamma \{ \gamma_{\alpha\gamma} \langle X_\gamma X_\beta \rangle_{\text{eq}} + \gamma_{\beta\gamma} \langle X_\gamma X_\alpha \rangle_{\text{eq}} \} = -D_{\alpha\beta} \quad (3.3.58)$$

となる事を示せ。

- 28 (10点) 1次元のブラウン運動に対し、授業では微粒子の速度 $V(t)$ しか考えなかったが、位置 $X(t)$ を考えた次のランジュバン方程式

$$\dot{X}(t) = V(t) \quad (3.3.59)$$

$$m\dot{V}(t) = -\lambda V - \frac{dU(X(t))}{dX(t)} + R(t) \quad (3.3.60)$$

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。分布関数 $P(x, v, t)$ がしたがう FP 方程式を求めなさい。ただし、導出の過程は書かなくて良い。また、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。3.3 と同じように、まず $P_{\text{eq}}(x, v)$ 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、(3.3.22) 式は使えない。

- 29 (45点) (3.3.48) 式から (3.3.50) 式で表される多変数のランジュバン方程式で、 $F_\mu(\{x_\mu\}) = \sum_\nu^n L_{\mu\nu} \partial S(\{x_\mu\}) / \partial x_\nu$ の時、次の詳細釣り合いの条件

$$P_{\text{eq}}(\{x_\mu\}) T(\{x_\mu\}, \{x'_\mu\}; t) = P_{\text{eq}}(\{x'_\mu\}) T(\{x'_\mu\}, \{x_\mu\}; t) \quad (3.3.61)$$

が成り立てば、

$$L_{\mu\nu} = \frac{D_{\mu\nu}}{2} \quad (3.3.62)$$

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

$$T(\{x_\mu\}, \{x'_\mu\}; 0) = \prod_{\mu} \delta(x_\mu - x'_\mu) \quad (3.3.63)$$

を満たす FP 方程式の解になっている。ここでは、

$$S(\{x_\mu\}) = - \sum_{\mu} \frac{k_{\mu}}{2} x_{\mu}^2 \quad (3.3.64)$$

で、 $\sum_{\mu'}^n L_{\mu\mu'} k_{\mu'}$ が対角化出来る時に、(3.3.62) 式を証明しなさい。この場合は、

$$T(\{x_\mu\}, \{x'_\mu\}; t) = C(t) \exp\left[- \sum_{\mu\nu} \frac{1}{2} \sigma_{\mu\nu}(t) (x_\mu - x_\mu(t))(x_\nu - x_\nu(t))\right] \quad (3.3.65)$$

となることを使っても良い。ここで、 $C(t)$ は

$$\int_{-\infty}^{\infty} \prod_{\mu} dx_{\mu} T(\{x_{\mu}\}, \{x'_{\mu}\}; t) = 1 \quad (3.3.66)$$

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 27 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。

- 30 (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。

4 線形応答理論

4.1 時間相関関数 (6月22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。

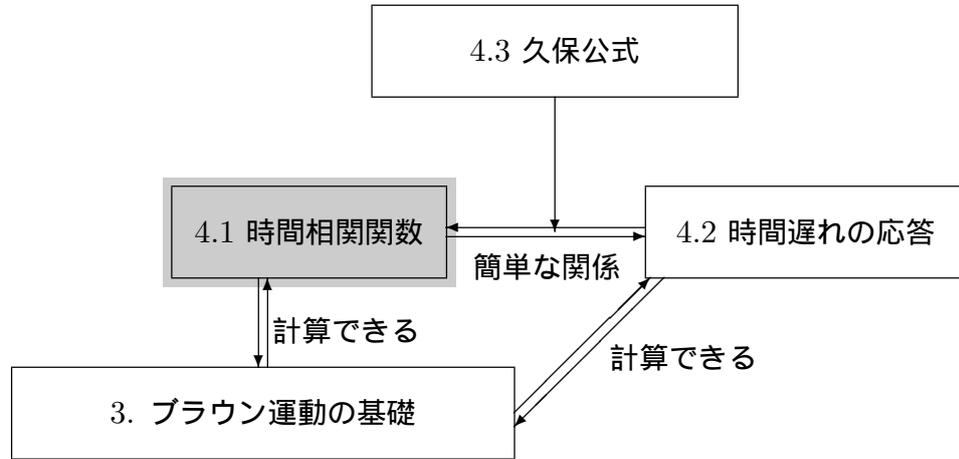
- 目次**
- (1) 4章全体の流れ
 - (2) 定義と物理的な意味
 - (3) 基本的な性質
 - (4) ランジュバン方程式との関係
 - (5) まとめ

仮定 $X_\mu = X_\mu(t)$ ($\mu = 1, \dots, n$) は、不規則に時間変化する定常過程 (時間の原点をずらしても、平均量は変わらない)。

- 結論**
- 1 $\varphi_{\mu\nu}(t) \equiv \langle X_\mu(t)X_\nu(0) \rangle$ として、 $\varphi_{\mu\nu}(t) = \varphi_{\nu\mu}(-t)$ 。特に $\mu = \nu$ の時、時間相関関数は、偶関数。
 - 2 $\langle \dot{X}_\mu(t)X_\nu(0) \rangle = -\langle X_\mu(t)\dot{X}_\nu(0) \rangle$ 。特に $\mu = \nu$ の時、 $\dot{\varphi}_{\mu\mu}(0) = 0$ 。ここで、 $\dot{}$ は時間微分を表す。

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) 4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

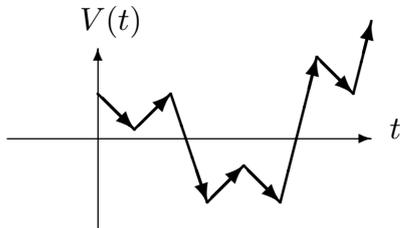


図 4.1.1a: 1 回目の測定

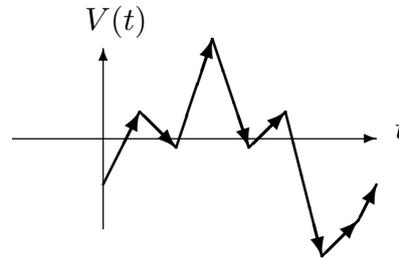


図 4.1.1b: 2 回目 (1 回目と似ている。)

ところが別の液体 B に微粒子を溶かして測ると、

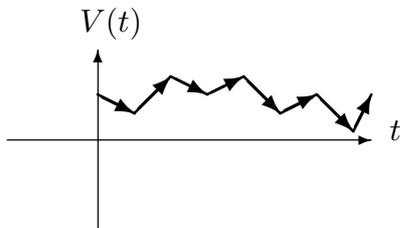


図 4.1.2a: 1 回目

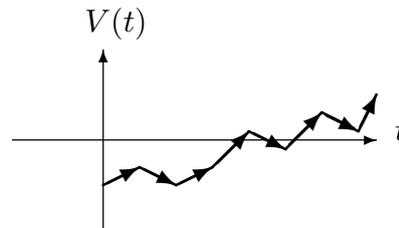


図 4.1.2b: 2 回目 (1 回目と似ている。)

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も 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 ((3.1.10) 式参照)。概念的には、何回も測定して平均を取るのと同じだと考えて良い。つまり、 i 番目の測定で得られた値を $X_i(t)$ とすると、

$$\langle X(t)X(t') \rangle \equiv \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_i^N X_i(t)X_i(t') \quad (4.1.1)$$

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

②時間平均による定義

定常過程 (後述) の時だけ使える定義

$$\langle X(t)X(t') \rangle \equiv \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T X(t+\tau)X(t'+\tau)d\tau \quad (4.1.2)$$

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、(4.1.2) 式を計算することで得られる。

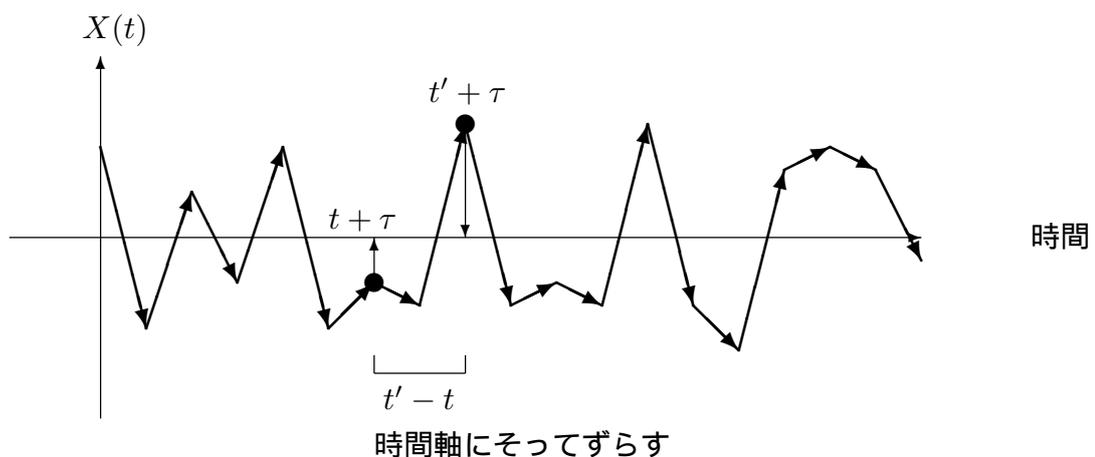


図 4.1.3:

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 35 参照)

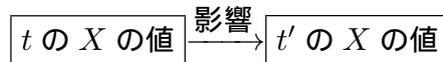
記憶

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

$$\langle X(t)X(t') \rangle = \langle X(t) \rangle \langle X(t') \rangle = 0 \quad (4.1.3)$$

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、



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

(3) 基本的な性質

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

* 「時刻の原点をずらす」: 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、

$$\langle X(t) \rangle = \langle X(t+a) \rangle \quad (4.1.4)$$

が成り立つ。したがって、 $\langle X(t) \rangle = \text{定数}$ となり、 t によらない。

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

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

$$\langle X(t)X(t') \rangle = \langle X(t+a)X(t'+a) \rangle \quad (4.1.5)$$

$a = -t'$ とすると、

$$\langle X(t)X(t') \rangle = \langle X(t-t')X(0) \rangle \quad (4.1.6)$$

左辺は $t-t'$ にしかよらないので、

$$\varphi(t-t') \equiv \langle X(t-t')X(0) \rangle = \langle X(t)X(t') \rangle \quad (4.1.7)$$

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

$$\boxed{\varphi_{\mu\nu}(t) \equiv \langle X_\mu(t)X_\nu(0) \rangle} \quad (4.1.8)$$

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

$$\varphi_{11}(t) = \langle V_x(t)V_x(0) \rangle \quad (4.1.9)$$

$$\varphi_{12}(t) = \langle V_x(t)V_y(0) \rangle \quad (4.1.10)$$

$$\varphi_{31}(t) = \langle V_z(t)V_x(0) \rangle \quad (4.1.11)$$

$\varphi_{\mu\nu}(t)$ の基本的な性質

定常過程から (仮定)

$$\langle X_\mu(t)X_\nu(t') \rangle = \langle X_\mu(t-t')X_\nu(0) \rangle = \langle X_\mu(0)X_\nu(t'-t) \rangle \quad (4.1.12)$$

$t' = 0$ にすると、

$$\langle X_\mu(t)X_\nu(0) \rangle = \langle X_\mu(0)X_\nu(-t) \rangle \quad (4.1.13)$$

$$= \langle X_\nu(-t)X_\mu(0) \rangle \quad (4.1.14)$$

したがって、

$$\boxed{\varphi_{\mu\nu}(t) = \varphi_{\nu\mu}(-t)} \quad (4.1.15)$$

特に $\mu = \nu$ の時

$$\boxed{\varphi_{\mu\mu}(t) = \varphi_{\mu\mu}(-t)} : \varphi_{\mu\mu}(t) \text{ は偶関数} \quad (4.1.16)$$

(4.1.13) 式を t で微分

$$\langle \dot{X}_\mu(t)X_\nu(0) \rangle = -\langle X_\mu(0)\dot{X}_\nu(-t) \rangle \quad (4.1.17)$$

右辺の時間の原点を t だけずらす

$$\langle \dot{X}_\mu(t) X_\nu(0) \rangle = - \langle X_\mu(t) \dot{X}_\nu(0) \rangle \quad (4.1.18)$$

特に $\mu = \nu$ の時

$$\dot{\phi}_{\mu\mu}(0) = \langle \dot{X}_\mu(0) X_\mu(0) \rangle = 0 \quad (4.1.19)$$

具体例

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

$$\varphi_{11}(t) = \langle F_x(t) F_x(0) \rangle \quad (4.1.20)$$

$$\varphi_{12}(t) = \langle F_x(t) X(0) \rangle \quad (4.1.21)$$

等等。(4.1.14) 式は、

$$\langle F_x(t) X(0) \rangle = \langle X(-t) F_x(0) \rangle \quad (4.1.22)$$

(4.1.16) 式は、

$$\langle F_x(t) F_x(0) \rangle = \langle F_x(-t) F_x(0) \rangle \quad (4.1.23)$$

となり、偶関数を表す。

また、 $\ddot{X} = F_x$ だから、(4.1.18) 式を使うと、

$$\langle F_x(t) X(0) \rangle = \langle \ddot{X}(t) X(0) \rangle = - \langle \dot{X}(t) \dot{X}(0) \rangle \quad (4.1.24)$$

\dot{X} は速度を表すので、力と位置の相関関数は速度相関関数と符号が違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、 $\langle F_x(0) X(0) \rangle = - \langle \dot{X}(0) \dot{X}(0) \rangle = -k_B T/m$ と計算できる。ただし、 m は液体粒子の質量、 k_B はボルツマン定数を表す。

最後に (4.1.19) 式を使うと、

$$\langle F_x(0) \dot{X}(0) \rangle = \langle \ddot{X}(0) \dot{X}(0) \rangle = 0 \quad (4.1.25)$$

つまり、加速度と速度の同時刻の相関は無い。

(4) ランジュバン方程式との関係

線形ランジュバン方程式

$X(t)$ を不規則に変動する変数として、

$$\dot{X}(t) = -\gamma X(t) + R(t) \quad (4.1.26)$$

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、

$$\langle \dot{X}(t)X(0) \rangle = -\gamma \langle X(t)X(0) \rangle \quad (4.1.27)$$

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

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

これは簡単に解けて、

$$\varphi(t) = \varphi(0)e^{-\gamma t} \quad (4.1.29)$$

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

$$\boxed{\varphi(t) = \langle X^2 \rangle e^{-\gamma t}} \quad t \geq 0 \quad (4.1.30)$$

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

例 1. ブラウン運動

ブラウン粒子の速度を $V(t)$ とすると、ランジュバン方程式は、

$$\dot{V}(t) = -\gamma V(t) + R(t) \quad (4.1.31)$$

ここで、 $\gamma = \lambda/m$ ((3.1.13) 式参照)。 (4.1.30) 式から

$$\langle V(t)V(0) \rangle = \langle V^2 \rangle e^{-\gamma t} \quad (4.1.32)$$

$\langle V^2 \rangle = k_B T/m$ (k_B : ボルツマン定数、 T : 温度) だから、

$$\langle V(t)V(0) \rangle = \frac{k_B T}{m} e^{-\gamma t} \quad (4.1.33)$$

例題の答え $A(t) = \dot{V}(t)$ なので、

$$\langle A(t)A(0) \rangle = \langle \dot{V}(t)\dot{V}(0) \rangle \quad (4.1.34)$$

(4.1.18) 式より

$$= -\langle \ddot{V}(t)V(0) \rangle \quad (4.1.35)$$

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

$$= -\ddot{\varphi}(t) \quad (4.1.36)$$

(4.1.33) 式から、

$$= -\frac{k_B T}{m} \gamma^2 e^{-\gamma t} \quad (4.1.37)$$

例 2. 熱雑音の回路

コンデンサーにたまる電荷を $Q(t)$ とすると、

$$\dot{Q}(t) = -\frac{Q(t)}{CR} + R(t) \quad (4.1.38)$$

ここで、 C はコンデンサーの容量、 R は抵抗を表す。ランダム力 $R(t)$ は熱雑音による電圧を $V(t)$ とすると、 $R(t) = V(t)/R$ という関係がある。(4.1.30) 式から

$$\langle Q(t)Q(0) \rangle = \langle Q^2 \rangle \exp\left[-\frac{t}{CR}\right] \quad (4.1.39)$$

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

$$P_{\text{eq}}(q) = A \exp\left[-\beta \frac{q^2}{2C}\right] \quad (4.1.40)$$

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

$$\langle Q^2 \rangle = \int q^2 A \exp\left[-\beta \frac{q^2}{2C}\right] dq = C k_B T \quad (4.1.41)$$

となる。これを代入すると、

$$\langle Q(t)Q(0) \rangle = C k_B T \exp\left[-\frac{t}{CR}\right] \quad (4.1.42)$$

(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 $\varphi_{\mu\nu}(t) = \varphi_{\nu\mu}(-t)$: (4.1.15) 式
- 2 $\varphi_{\mu\mu}(t) = \varphi_{\mu\mu}(-t)$: (4.1.16) 式

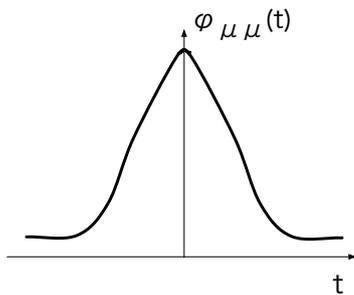


図 4.1.4

- 3 $\langle \dot{X}_\mu(t) X_\nu(0) \rangle = -\langle X_\mu(t) \dot{X}_\nu(0) \rangle$: (4.1.18) 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:
(4.1.30) 式。

宿題:

- 31 (10点)(アインシュタインの関係式) 1次元のブラウン運動で、微粒子の質量 m が十分小さい時、ランジュバン方程式 (3.1.7) の第一項は無視できて、

$$-\lambda V(t) + R(t) = 0 \quad (4.1.43)$$

と書ける。ここで、 $V(t)$ は1次元の微粒子の速度、 $R(t)$ は1次元のランダム力で、 $\langle R(t) \rangle = 0$ 、 $\langle R(t)R(t') \rangle = D\delta(t-t')$ を満たす。その他、P. 10の仮定がすべて満たされる時、(3.2.12) 式と (3.2.13) 式の対応を使って、FP方程式を導きなさい。さらに、そのFP方程式から拡散係数 D_{diff} を定義し、(3.3.31) 式からアインシュタインの関係式

$$D_{diff} = \frac{k_B T}{\lambda} \quad (4.1.44)$$

を導きなさい。

32 (10 点) レーザーにトラップされたコロイド粒子 (1 次元) の FP 方程式が (3.2.7) 式で与えられている時、その平衡分布が $P_{eq}(x) \propto e^{-u(x)/(k_B T)}$ となることを使って、2ndFDT を議論しなさい。ここで、 k_B はボルツマン定数で、 T は絶対温度を表す。

33 (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、

$$P_{eq}(z) \propto \exp[-\beta mgz] \quad (4.1.45)$$

で与えられる。ここで、 $\beta = 1/(k_B T)$ 、 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。

34 (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。

35 (25 点) P.33 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。

36 (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。

37 (20 点) (3.3.59) 式、(3.3.60) 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。臨界減衰の場合だけで良い。また、 $\langle (X(0))^2 \rangle$ はカノニカル分布で計算しなさい。

38 (30 点) (4.1.30) 式は (4.1.19) 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 (4.1.26) 式は、 $\langle R(t)R(t') \rangle = D\delta(t-t')$ とする時、 $D = 2\gamma \langle X^2 \rangle$ が成り立っていて、 $X(t)$ は定常過程とする。

39 (15 点) 線形ランジュバン方程式 (4.1.26) 式が成り立っているとき、 $\langle X(t)X(t') \rangle$ を計算して、定常過程になるためには、 $D = 2\gamma \langle X^2 \rangle$ となることを示しなさい。

4.2 時間遅れの応答 (7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 $\alpha(t)$ ((4.2.2) 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

$$\dot{X}(t) = -\gamma X(t) + R(t) + f(t) \quad (4.2.1)$$

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

結論 1 時間おくれの線形応答は一般的に次の式で書ける。

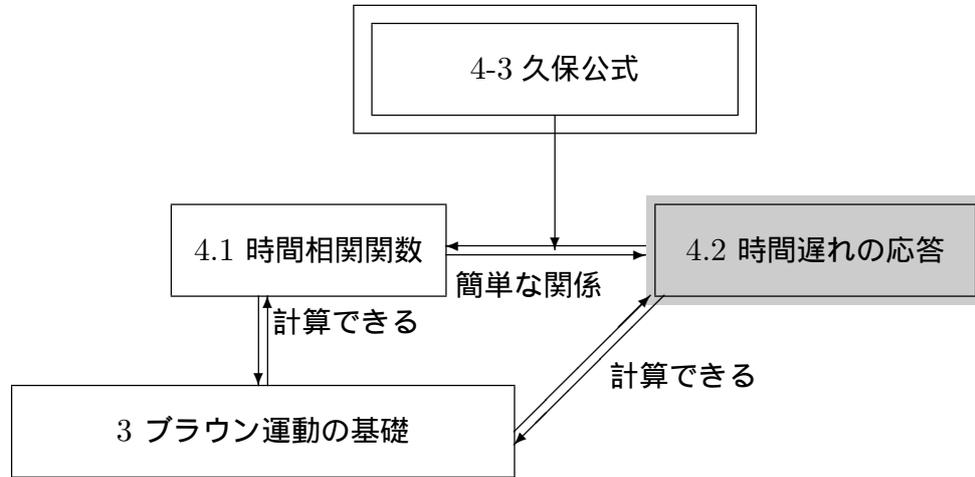
$$x(t) = \int_{-\infty}^t \alpha(t-t') f(t') dt' \quad (4.2.2)$$

2

$$\alpha(t) = e^{-\gamma t} \quad (4.2.3)$$

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

(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、

$$I = \frac{V}{R} \quad : \text{電圧 } V \text{ を外場と見ると電流 } I(\text{応答}) \text{ が外場に比例} \quad (4.2.4)$$

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、

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

$$I = \frac{V}{R} + \alpha_2 V^2 + \alpha_3 V^3 + \dots \quad : \text{テーラー展開} \quad (4.2.5)$$

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。

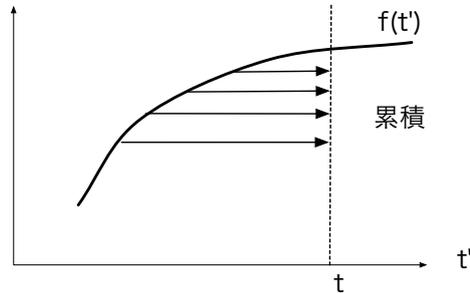


図 4.2.1

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、

$$x(t) = \int_{-\infty}^t x(t, t') dt' \quad (4.2.6)$$

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

$$x(t, t') = \alpha(t, t') f(t') \quad (4.2.7)$$

例 日射の例で考えると

$f(t')$ 時刻 t' の単位時間あたりの日射量。

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

外場が無いとき定常過程とすると (仮定 1b)、

$$\alpha(t, t') = \alpha(t - t') \quad (4.2.8)$$

以上より (4.2.2) が導ける。ただし、積分の上限は t になっている。これは、未来の外場は影響しないという仮定 1c から来ている。

(3) 線形ランジュバン方程式による例

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

$$\dot{X}(t) = -\gamma X(t) + R(t) + f(t) \quad (4.2.9)$$

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

$$\langle \dot{X}(t) \rangle = -\gamma \langle X(t) \rangle + f(t) \quad (4.2.10)$$

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

$$\dot{x}(t) = -\gamma x(t) + f(t) \quad (4.2.11)$$

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

$$x(t) = e^{-\gamma(t-t_0)} x(t_0) + \int_{t_0}^t e^{-\gamma(t-t')} f(t') dt' \quad (4.2.12)$$

ここで、 t_0 は外場をかけ始める時間とする。

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

$$x(t) = \int_{-\infty}^t e^{-\gamma(t-t')} f(t') dt' \quad (4.2.13)$$

つまり、 $\alpha(t) = \exp[-\gamma t]$

例 1. 熱雑音の回路

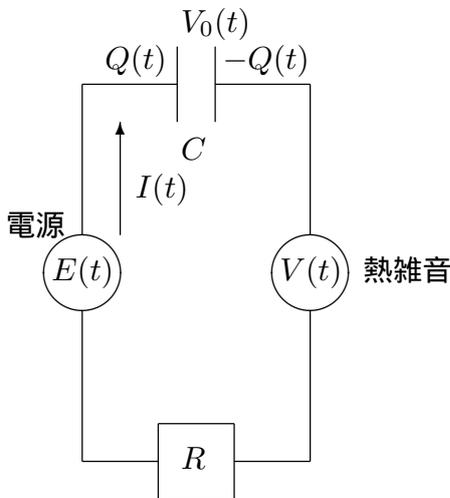


図 4.2.2

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、(3.1.15) 式と同様に

$$\frac{Q(t)}{C} + RI(t) = V(t) + E(t) \quad (4.2.14)$$

$I(t) = \dot{Q}(t)$ で、

$$\dot{Q}(t) = -\frac{Q(t)}{RC} + \frac{V(t)}{R} + \frac{E(t)}{R} \quad (4.2.15)$$

これは、(4.2.9) 式で、 $X(t) = Q(t)$ 、

$$\gamma = \frac{1}{RC}, \quad f(t) = \frac{E(t)}{R} \quad (4.2.16)$$

とおくのとおり。したがって、(4.2.13) 式から

$$q(t) = \langle Q(t) \rangle = \int_{-\infty}^t e^{-\frac{(t-t')}{CR}} \frac{E(t')}{R} dt' \quad (4.2.17)$$

となる。

$$q(t) = \int_{-\infty}^t \alpha_E(t-t')E(t')dt' \quad (4.2.18)$$

と書いて、 $E(t)$ に対する応答を考えると、

$$\alpha_E(t) = \frac{1}{R} \exp\left[-\frac{t}{CR}\right] \quad (4.2.19)$$

例 2. 例題の答え

ランジュバン方程式は、(3.2.7) 式から

$$\dot{X}(t) = -\gamma \frac{du(X(t))}{dX} + R(t) \quad (4.2.20)$$

$u(X) = k(X - x_0(t))^2/2$ を代入すると

$$= -\gamma k(X(t) - x_0(t)) + R(t) \quad (4.2.21)$$

ここで、 $\gamma = 1/\lambda$ とした。これは、(4.2.9) 式で、 $\left\{ \begin{array}{l} \gamma \rightarrow \gamma k \\ f \rightarrow \gamma k x_0(t) \end{array} \right.$ としたものと同じだから、

$$x(t) = \langle X(t) \rangle = \int_{-\infty}^t \alpha(t-t')\gamma k x_0(t')dt' \quad (4.2.22)$$

で、

$$\alpha(t) = e^{-\gamma k t} \quad (4.2.23)$$

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、(4.2.23) 式とともに、(4.2.22) 式に代入すると、(宿題 36 参照)

$$x(t) = \Re \int_{-\infty}^t e^{-\gamma k(t-t')} \gamma k A e^{i\omega t'} dt' \quad (4.2.24)$$

$$= \gamma k A \frac{\gamma k}{\gamma^2 k^2 + \omega^2} \cos \omega t + \gamma k A \frac{\omega}{\gamma^2 k^2 + \omega^2} \sin \omega t \quad (4.2.25)$$

$\sin \omega t$ 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、 $\omega \rightarrow$ 大にすると、 $x(t) \rightarrow 0$ となるが、これはレーザーの振動が速過ぎて、コロイドが動かないことを表している。

(4) まとめと補足

まとめ

- 線形応答: 物理量 (応答) $x \propto$ 外場 f
- 線形応答はいろいろな現象で見られる。
- 時間遅れがあると、(4.2.2) 式が成り立つ。
- 線形ランジュバン方程式の場合、 $\alpha(t)$ は (4.2.3) 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、(4.2.19) 式で表される。

補足: $\alpha(t)$ は外場によらない

$$\underbrace{x(t)}_{\text{外場に比例}} = \int_{-\infty}^t \underbrace{\alpha(t-t')}_{\text{外場を含まない}} \underbrace{f(t')}_{\text{外場}} dt' \quad (4.2.26)$$

$\alpha(t)$ 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。

付録: (4.2.11) 式を解いて、(4.2.12) 式を導く。

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

$$x(t) = C e^{-\gamma t} \quad (4.2.27)$$

C は、時間によらない定数だが、本当に解きたいのは、(4.2.11) 式だから、 $C = C(t)$ としてみる。 $x(t) = C(t) \exp[-\gamma t]$ を (4.2.11) 式に代入すると、 $\dot{x}(t) = \dot{C}(t) \exp[-\gamma t] - \gamma C(t) \exp[-\gamma t]$ だから、

$$\dot{C}(t) e^{-\gamma t} = f(t) \quad (4.2.28)$$

$$\dot{C}(t) = f(t) e^{\gamma t} \quad (4.2.29)$$

$$C(t) = \int^t f(t') e^{\gamma t'} dt' \quad (4.2.30)$$

積分は不定積分で、これから

$$x(t) = e^{-\gamma t} \int^t f(t') e^{\gamma t'} dt' \quad (4.2.31)$$

(4.2.31) 式は、特殊解で一般解は

$$x(t) = Ae^{-\gamma t} + \int^t e^{-\gamma(t-t')} f(t') dt' \quad (4.2.32)$$

A は、 $t = t_0$ の $x(t)$ の値から決まる定数で、 $t = t_0$ のとき $x = x(t_0)$ としたから、(4.2.12) 式が求まる。

宿題:

- 31 (10 点) 時間反転対称性を調べてレポートし、時間反転対称性が仮定されている時、時間相関関数 $\varphi_{\mu\nu}(t)$ に関する新しい関係式を導きなさい。
- 32 (10 点) 時間相関関数について、Wiener-Khinchin の定理を調べ、レポートしなさい。
- 33 (10 点) 外場が

$$f(t) = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ f_0 & t \geq 0 \end{cases} \quad (4.2.33)$$

で表される場合に、ある系の応答が $x(t) = A(1 - e^{-\alpha t})$ となった。 $\alpha(t)$ を求めなさい。

- 34 (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 どのような状況で、② 何の外場をかけると、③ どのような変数が、④ どう応答するか、⑤ 線形応答の式を書いて具体的に説明しなさい。また、⑥ 応答に時間遅れがある原因を論じなさい。
- 35 (30 点) (4.2.2) 式は、線形応答の場合の一般的な式を表すが、応答 $x(t)$ が外場の 2 乗に比例する非線形応答の一般的な式はどうか。時間遅れを考慮して答えなさい。ただし、P41 の仮定は、すべて成り立っているとする。
- 36 (5 点) (4.2.25) 式を示しなさい。
- 37 (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、具体的にどのような形になるか計算しなさい。

宿題の締め切り: 単位の必要な人は宿題を

8月10日(木) 午後 4:30

までに物理事務室に出して下さい。

4.3 久保公式 (7月27日)

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

- 久保公式の形を覚える。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、それぞれの仮定について、概念的に理解し、イメージできるようにする。
- 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) 仮定について
 - (3) 久保公式の証明 (線型ランジュバン方程式)
 - (4) 応用例
 - (5) まとめと補足

仮定 4.2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 は、不規則に時間変化する変数で、 X の分布は、外場をかける前は、外場0の平衡状態。
2. 外場が時間変化しない時、平衡状態はカノニカル分布になる。つまり、 $E(x)$ をエネルギーとすると、平衡分布は $\exp[-\beta E(x)]$ に比例する。ここで、 $\beta = 1/(k_B T)$
3. $E(x) = E_0(x) - x f(t)$ が成り立つ。ただし、 $E_0(x)$ は外場が0の時のエネルギーを表す。

結論

$$x(t) = \int_{-\infty}^t \alpha(t-t')f(t')dt' \quad (4.3.1)$$

で定義される $\alpha(t)$ に対して

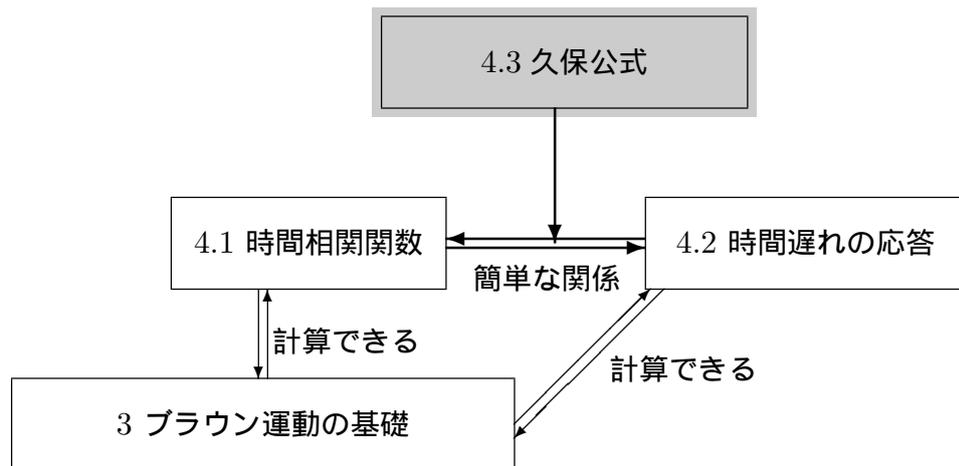
$$\text{久保公式} \quad \alpha(t) = -\beta \langle \dot{X}(t)X(0) \rangle \quad (4.3.2)$$

ここで、 $\langle \dots \rangle$ 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 4.1 では、時間相関関数:

$$\varphi(t) = \langle X(t)X(0) \rangle \quad (4.3.3)$$

($X(t)$ は不規則に時間変化する変数)、4.2 で線形応答:

$$x(t) = \int_{-\infty}^t \alpha(t-t')f(t')dt' \quad (4.3.4)$$

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 (4.3.2) 式を調べる。

- (4.1.42) 式

$$\varphi(t) = \langle Q(t)Q(0) \rangle = Ck_B T \exp\left[-\frac{t}{CR}\right] \quad (4.3.5)$$

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

$$\alpha_E(t) = \frac{1}{R} \exp\left[-\frac{t}{CR}\right] \quad (4.3.6)$$

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、

$$\dot{\varphi}(t) = \langle \dot{Q}(t)Q(0) \rangle = -\frac{Ck_B T}{CR} \exp\left[-\frac{t}{CR}\right] = -k_B T \alpha_E(t) \quad (4.3.7)$$

だから、 $\beta = 1/(k_B T)$ とすると、

$$\alpha_E(t) = -\beta \dot{\varphi}(t) \quad (4.3.8)$$

(2) 仮定について

仮定 1 について

最近、仮定 1 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、(??) 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 1 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 2 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 2 は、「外場が変化しない」場合についての仮定だが、「仮定??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 3 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 3 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 3 は満たさないなので、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。

(4) 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 3 を確かめる為に、今、運動エネルギーを無視すると、

$$E(\mu) = E_0(\mu) - \mu\mathcal{E}(t) \quad (4.3.9)$$

$$(4.3.10)$$

と書ける。 $\mathcal{E}(t) = f(t)$ だから、仮定 3 を満たす。

したがって、

$$x(t) = \langle \mu(t) \rangle = \int_{-\infty}^t \alpha(t-t')\mathcal{E}(t')dt', \quad (4.3.11)$$

この $\alpha(t)$ に久保公式を当てはめる。

$$\alpha(t) = -\beta \langle \dot{\mu}(t)\mu(0) \rangle \quad (4.3.12)$$

今、次のように電場を変動させると、

$$\mathcal{E}(t) = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ \mathcal{E}_0 & t \geq 0 \end{cases} \quad (4.3.13)$$

$x(t)$ は、

$$x(t) = \Psi(t)\mathcal{E}_0 \quad (4.3.14)$$

$$(4.3.15)$$

と書けるから、(4.3.12) 式を使って、

$$x(t) = \beta \langle \mu^2 \rangle \mathcal{E}_0 - \beta \langle \mu(t)\mu(0) \rangle \mathcal{E}_0 \quad (4.3.16)$$

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

$$\langle \mu(t)\mu(0) \rangle = \frac{\beta \langle \mu^2 \rangle \mathcal{E}_0 - x(t)}{\beta \mathcal{E}_0} = \langle \mu^2 \rangle \left\{ 1 - \frac{x(t)}{\beta \mathcal{E}_0} \right\} \quad (4.3.17)$$

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、(4.3.17) 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ても成り立つ。P.48 の仮定さえ成り立っていればよい。

(5) まとめと補足

緩和関数

$\alpha(t)$ 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。

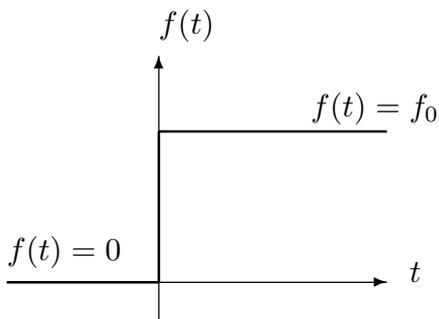


図 4.3.1

$$f(t) = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ f_0 & t \geq 0 \end{cases} \quad (4.3.18)$$

この外場の場合、 $x(t) = \langle X(t) \rangle_{\text{neq}}$ 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、

$$x(t) = \Psi(t)f_0 + \Psi_2(t)f_0^2 + \Psi_3(t)f_0^3 + \dots \quad (4.3.19)$$

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。

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

$$x(t) = \int_{-\infty}^t \alpha(t-t')f(t')dt' + \Psi_2(t)f_0^2 + \Psi_3(t)f_0^3 + \dots \quad (4.3.20)$$

(4.3.18) 式を代入すると、

$$= \int_0^t \alpha(t-t')f_0 dt' + \Psi_2(t)f_0^2 + \Psi_3(t)f_0^3 + \dots \quad (4.3.21)$$

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

$$= \int_0^t \alpha(\tau)d\tau f_0 + \Psi_2(t)f_0^2 + \Psi_3(t)f_0^3 + \dots \quad (4.3.22)$$

したがって、(4.3.19) 式と比べれば、

$$\Psi(t) = \int_0^t \alpha(\tau) d\tau \quad (4.3.23)$$

となっていることがわかる。 $\Psi(t)$ は、緩和関数と呼ばれ、(4.3.23) 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。

久保公式が成り立つ力学について

今回は、線型ランジュバン方程式について証明したが、久保公式はもっと広く成り立つ。

1. 久保 (1956 年): ブラウン運動でなく、量子力学。
 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. 最近、確率過程を含む場合について証明された。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。

宿題:

38 (10 点) P.41 の仮定 1b が、成り立たない時、つまり線形応答の式が

$$x(t) = \int_{-\infty}^t \alpha(t, t') f(t') dt' \quad (4.3.24)$$

で表されるとき、両辺をフーリエ変換して、

$$x_\omega = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\alpha}(\omega, \omega') f_{\omega'} d\omega' \quad (4.3.25)$$

を導きなさい。ただし、

$$x_\omega = \int_{-\infty}^{\infty} x(t) e^{i\omega t} dt, \quad (4.3.26)$$

$$f_\omega = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{i\omega t} dt \quad (4.3.27)$$

とし、 $\tilde{\alpha}(\omega, \omega')$ を求めなさい。また、仮定 1b が成り立っていて、(4.2.2) 式が導けるときは、

$$x_\omega = \alpha_\omega f_\omega \quad (4.3.28)$$

が成り立つ事を示し、 α_ω を求めなさい。

- 39 (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。
- 40 (10 点) P.41 の例題において、久保公式の左辺と右辺を具体的に計算して、等しくなる事を示しなさい。ただし、左辺の $\alpha(t)$ は、(4.2.23) 式ではなく、外場の定義を仮定 3. にしたがって定義した $\alpha(t)$ とする。
- 41 (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。
- 42 (30 点) §3.1 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。
- 43 (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) $X_\mu = X_\mu(t), \mu = 1, \dots, n$ は、不規則に時間変化する物理量。その分布は、フォッカー・プランク (FP) 方程式にしたがう。
 (b) X_μ の分布は、外場をかける前は、外場 0 の平衡状態。
 (c) 外場が時間変化しない時、平衡状態はカノニカル分布になる。
 (d) $f_\mu(t), \mu = 1, \dots, n$ を外場とすると、 $E(\{x_\mu\}) = E_0(\{x_\mu\}) - \sum_\mu^N x_\mu f_\mu(t)$
 電荷を持った粒子が電場の中でブラウン運動する時、上の仮定は成り立たない。どの仮定が成り立たないか答えなさい。 X_1 を荷電粒子の位置、 X_2 を速度と考えよ。
- 44 (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.48 の仮定 3 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 (34 を含む) を除く。参照した文献は名前を明らかにすること。
- 45 (30 点) 久保公式の仮定 (P.48) 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。