2004 年度非平衡物理学 授業ノート 5

2004.11.9 担当 吉森 明

訂正: 授業ノート 4 の (13) 式の上、$k \geq n$ とありますが、$k \leq n$ の誤りです。申し訳ありません。

§2-3. 第 2 種揺動散逸定理

目標 第 2 種揺動散逸定理 (2nd FDT) の理解。つまり、ランジュバン方程式の $F(X)$ と D に関係が付く事を理解する。具体的には以下のことを分かる。

- 第 2 種揺動散逸定理 (2nd FDT) は、平衡解が分かっている時、そこからくる FP 方程式の制限を表すこと。
- 結論の具体的な形。(結論参照)
- 第 2 種揺動散逸定理 (2nd FDT) をブラウン運動に応用するとアインシュタインの関係式が、熱雑音の回路に応用するとナイキストの定理が得られる。

目次 (1) はじめに

(2) 第 2 種揺動散逸定理 (2nd FDT) の導出

(3) 具体例

(4) まとめ

仮定 ランジュバン方程式

$$\dot{X}(t) = F(X(t)) + R(t) \tag{1}$$

$$\langle R(t) \rangle = 0 \tag{2}$$

$$\langle R(t)R(t') \rangle = D\delta(t - t') \tag{3}$$

が、FP 方程式と等価である条件を満たしている。かつ、**FP 方程式の平衡解 $P_{\mathbf{eq}}(x) = e^{S(x)}$ が分かっている。**

結論

$$F(x) = \frac{D}{2}\frac{dS(x)}{dx} \tag{4}$$

特に $F(x) = LdS(x)/dx$ と書ける時、

$$L = \frac{D}{2} \tag{5}$$

(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

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial J(x,t)}{\partial x} \tag{6}$$

を満たす。ここで流れ $J(x)$ は FP 方程式から

$$J(x,t) = -\left\{-F(x) + \frac{D}{2}\frac{\partial}{\partial x}\right\} P(x,t) \tag{7}$$

で与えられる。

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

$$\frac{\partial P_{\mathrm{eq}}(x)}{\partial t} = 0 \tag{8}$$

だけでなく、系が閉じているという条件

$$x \to \pm\infty \qquad J(x) = -\left\{-F(x) + \frac{D}{2}\frac{\partial}{\partial x}\right\} P_{\mathrm{eq}}(x) = 0 \tag{9}$$

を満たす。

(6) 式と (8) 式から

$$\frac{\partial P_{\mathrm{eq}}(x)}{\partial t} = -\frac{\partial J(x)}{\partial x} = 0 \tag{10}$$

積分すると、

$$J(x) = C \tag{11}$$

ところが、$x \to \pm\infty$ で、$J(x) = 0$ だから $C = 0$。

$P_{\mathrm{eq}}(x) = e^{S(x)}$ とする。ただし、$S(x) \equiv \ln P_{\mathrm{eq}}(x)$ となる。これを、(7) 式に代入

$$J(x) = -\left\{-F(x) + \frac{D}{2}\frac{\partial}{\partial x}\right\} P_{\mathrm{eq}}(x) = F(x)P_{\mathrm{eq}}(x) - \frac{D}{2}\frac{\partial P_{\mathrm{eq}}(x)}{\partial x} \tag{12}$$

2 項目は、

$$\frac{D}{2}\frac{\partial P_{\mathrm{eq}}(x)}{\partial x} = \frac{D}{2}\frac{d}{dx}e^{S(x)} = \frac{D}{2}\frac{dS(x)}{dx}e^{S(x)} = \frac{D}{2}\frac{dS(x)}{dx}P_{\mathrm{eq}}(x) \tag{13}$$

だから、

$$J(x) = F(x)P_{\mathrm{eq}}(x) - \frac{D}{2}\frac{dS(x)}{dx}P_{\mathrm{eq}}(x) = \left\{F(x) - \frac{D}{2}\frac{dS(x)}{dx}\right\} P_{\mathrm{eq}}(x) = 0 \tag{14}$$

つまり

$$\boxed{F(x) = \frac{D}{2}\frac{dS(x)}{dx}} \tag{15}$$

$F(x)$ の形が $S(x)$ により、完全に与えられる。

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

$$\boxed{L = \frac{D}{2}} \tag{16}$$

これが、第 2 種揺動散逸定理 (FDT) である。

(3) 具体例

① 微粒子

$P_{\mathrm{eq}}(v)$ はマクスウェル分布になるので、$S(v) = -(m/2k_{\mathrm{B}}T)v^2 + \ln\sqrt{k_{\mathrm{B}}T/2\pi m}$ と書ける。一方、ランジュバン方程式は、

$$\dot{V}(t) = -\gamma V(t) + R'(t) \tag{17}$$

ここで、

$$\gamma = \frac{\lambda}{m}, \qquad R'(t) = \frac{R(t)}{m}, \qquad \langle R'(t)R'(t')\rangle = D'\delta(t-t'), \qquad D' = \frac{D}{m^2} \tag{18}$$

$dS(v)/dv = -(m/k_{\mathrm{B}}T)v$ だから、$(k_{\mathrm{B}}T/m)dS(V)/dV = -V$ となり、

$$\dot{V}(t) = \gamma\frac{k_{\mathrm{B}}T}{m}\frac{dS(V)}{dV} + R'(t) = L\frac{dS(V)}{dV} + R'(t) \tag{19}$$

とすると、

$$L = \gamma\frac{k_{\mathrm{B}}T}{m} \tag{20}$$

第 2 種揺動散逸定理 (5) 式から、

$$\gamma\frac{k_{\mathrm{B}}T}{m} = \frac{D'}{2} = \frac{D}{2m^2} \tag{21}$$

$\gamma = \lambda/m$ だから、

$$\frac{\lambda k_{\mathrm{B}}T}{m^2} = \frac{D}{2m^2} \text{ となり } \qquad \boxed{\lambda k_{\mathrm{B}}T = \frac{D}{2}} \tag{22}$$

これは、アインシュタインの関係式と呼ばれる。

②熱雑音の回路

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

$$E(q) = \frac{q^2}{2C} \text{ だから} \qquad S(q) = -\frac{\beta q^2}{2C}, \qquad \frac{dS(q)}{dq} = -\frac{\beta}{C}q \tag{23}$$

一方ランジュバン方程式は、

$$\dot{Q}(t) = -\frac{Q(t)}{CR} + R(t) = \frac{1}{CR}\frac{C}{\beta}\frac{dS(Q)}{dQ} + R(t) \tag{24}$$

だから、$L = 1/(R\beta)$。第 2 種揺動散逸定理から、

$$\frac{1}{R\beta} = \frac{D}{2} \tag{25}$$

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

$$D = \frac{D_V}{R^2} \qquad \text{ゆえに } \frac{k_{\rm B}T}{R} = \frac{D_V}{2R^2} \qquad \boxed{2Rk_{\rm B}T = D_V} \tag{26}$$

これは、ナイキストの定理と呼ばれる。

宿題の訂正: 問題 12 は説明が足りませんでした。申し訳ありません。

12(20 **点**) ランジュバン方程式の $F(x)$ も周期境界条件を満たす。つまり、$F(x+L) = F(x)$ を仮定する。しかし、$f(x) = x$ は、周期関数では無い。$f(x) = 0, f(L) = L$ となる。

宿題:

13 (5 点) 宿題 11 で、全ての i, j で $\langle \Delta W_i \Delta W j\rangle = d$ の時、$\langle \delta W_k \delta W_l\rangle$ を求めなさい。

14 (20 点) タンパク質のフォールディング: 講義では 1 変数の場合に FP 方程式を導いた。ここでは、多成分の場合を考えよう。今、タンパク質をつくる i 番目の原子の位置を $\boldsymbol{X}_i$ とすると

$$\dot{\boldsymbol{X}}_i(t) = -\gamma\frac{\partial U}{\partial \boldsymbol{X}_i} + \boldsymbol{R}_i(t) \tag{27}$$

となるランジュバン方程式を仮定する。ただし、任意の i の $\boldsymbol{X}_i(t)$ のすべての成分が、任意の j の $\boldsymbol{R}_j(t')$ のすべての成分と、それぞれ $t < t'$ で独立で、しかも $\boldsymbol{R}_i(t)$ は

$$\langle R_{i\alpha}(t) \rangle = 0 \tag{28}$$

$$\langle R_{i\alpha}(t) R_{j\beta(t')} \rangle = D\delta_{ij}\delta_{\alpha\beta}\delta(t-t') \tag{29}$$

を満たしガウス過程だとする。ここで、$R_{i\alpha}(t)$ は、$\boldsymbol{R}_i(t)$ の α 番目の成分 ($\alpha = x, y, z$)。確率分布を $P(\{\boldsymbol{x}_i\}, t)$ とする時、FP 方程式

$$\frac{\partial P(\{\boldsymbol{x}_i\}, t)}{\partial t} = \sum_i \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{x}_i} \left\{ \gamma \frac{\partial U}{\partial \boldsymbol{x}_i} P(\{\boldsymbol{x}_i\}, t) \right\} + \sum_i \frac{D}{2} \left(\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{x}_i} \right)^2 P(\{\boldsymbol{x}_i\}, t) \tag{30}$$

を導きなさい。ただし、すべての i で、$\boldsymbol{x}_i \to \pm\infty$ の時、

$$P(\{\boldsymbol{x}_i\}, t) \to 0, \qquad \frac{\partial P(\{\boldsymbol{x}_i\}, t)}{\partial \boldsymbol{x}_i} \to 0 \tag{31}$$

とする。

15 (20 点) 宇宙物理のブラウン運動: 初期宇宙 (ビッグバン) や星の誕生では、電荷分離 (プラズマ) 状態が重要だと考えられている。そこで、2 つの荷電粒子が中性粒子の中を運動している場合を考えよう。2 つの荷電粒子は q と $-q$ の電荷を持っているとすると、クーロン相互作用

$$U(X) = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon X} \tag{32}$$

をしている。ここで、X は、荷電粒子間の距離で、ϵ は誘電率を示す。この時、荷電粒子がブラウン運動しているとすると、相対座標を $\boldsymbol{X}$、相対速度を $\boldsymbol{V}$ として、

$$\dot{\boldsymbol{X}} = \boldsymbol{V} \tag{33}$$

$$\mu\dot{\boldsymbol{V}} = -\nabla U(\boldsymbol{X}) - \lambda\boldsymbol{V} + \boldsymbol{R}(t) \tag{34}$$

ここで、ランダム力 $\boldsymbol{R}(t')$ のすべての成分は、$\boldsymbol{X}(t)$ と $\boldsymbol{V}(t)$ のすべての成分と、それぞれ $t < t'$ で独立で、

$$\langle R_\alpha(t) \rangle = 0 \tag{35}$$

$$\langle R_\alpha(t) R_{\beta(t')} \rangle = D\delta_{\alpha\beta}\delta(t-t') \tag{36}$$

を満たしガウス過程だとする。$R_\alpha(t)$ は、$\boldsymbol{R}(t)$ の α 番目の成分 $(\alpha=x,y,z)$ を表す。確率分布を $P(\boldsymbol{v},\boldsymbol{x},t)$ とする時、FP 方程式

$$\frac{\partial P(\boldsymbol{v},\boldsymbol{x},t)}{\partial t}=-\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{x}}\left\{\boldsymbol{v}P(\boldsymbol{v},\boldsymbol{x},t)\right\}+\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{v}}\left\{(\nabla U+\lambda\boldsymbol{v})P(\boldsymbol{v},\boldsymbol{x},t)\right\}+\frac{D}{2}\left(\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{v}}\right)^2 P(\boldsymbol{v},\boldsymbol{x},t) \tag{37}$$

を導きなさい。この問題では、$\boldsymbol{v}\to\pm\infty$ の時、

$$P(\boldsymbol{v},\boldsymbol{x},t)\to 0,\qquad \frac{\partial P(\boldsymbol{v},\boldsymbol{x},t)}{\partial \boldsymbol{x}}\to 0\qquad \frac{\partial P(\boldsymbol{v},\boldsymbol{x},t)}{\partial \boldsymbol{v}}\to 0 \tag{38}$$

とし、$\boldsymbol{x}\to\pm\infty$ の時は、

$$P(\boldsymbol{v},\boldsymbol{x},t)\to C,\qquad \frac{\partial P(\boldsymbol{v},\boldsymbol{x},t)}{\partial \boldsymbol{x}}\to 0\qquad \frac{\partial P(\boldsymbol{v},\boldsymbol{x},t)}{\partial \boldsymbol{v}}\to 0 \tag{39}$$

とする。C は定数で、導く時は、任意関数 $f(\boldsymbol{v},\boldsymbol{x})$ の境界条件に注意しなさい。

16 (10 点) 1 変数の FP 方程式

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial x}\left\{-L\frac{dU(x)}{dx}-f+\frac{D}{2}\frac{\partial}{\partial x}\right\}P(x,t) \tag{40}$$

で、分布関数 $P(x,t)$ と $U(x)$ が周期的境界条件 $P(x,t)=P(x+L,t)$、$U(x)=U(x+L)$ を満たしている時、$f=0$ でなければ、平衡解が無い事を示せ。ただし、ここで平衡解とは、(7) 式で $F(x)=LdU(x)/dx+f$ として定義される $J(x)$ が 0 になる分布関数の解のことをいう。

17 (20 点) 宿題 16 で、平衡でない定常解はある。それを $P_{\mathrm{st}}(x)$ とする時、

$$\int_0^L P_{\mathrm{st}}(x)dx=1 \tag{41}$$

という条件で $P_{\mathrm{st}}(x)$ を求めなさい。

18 (20 点) 第 2 種揺動散逸定理を満たしている次の FP 方程式

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial x}\left\{-\frac{D}{2}\frac{dS(x)}{dx}+\frac{D}{2}\frac{\partial}{\partial x}\right\}P(x,t) \tag{42}$$

で、$x\to\pm\infty$ で $\partial P(x,t)/\partial x=0$ の時、

$$G(t)=\int_{-\infty}^{\infty}dx\{P(x,t)\ln(P(x,t)/e)-S(x)P(x,t)\} \tag{43}$$

の時間微分が常に負か 0($dG(t)/dt \leq 0$) になる事を示せ。ただし、$D > 0$ とする。また、$dG(t)/dt = 0$ になるのが、

$$P(x) = e^{S(x)} \tag{44}$$

の時だけである事を示して、(42) 式を満たす任意の $P(x,t)$ は、$t \to \infty$ で、(44) 式になる事を証明しなさい。

19 (20 点) 水中の花粉の微粒子の運動が以下のランジュバン方程式に従う場合を考えよう。

$$\dot{x} = v \tag{45}$$

$$m\dot{v} = -\gamma v + R(t) \tag{46}$$

ここで、ランダム力は、$\langle R(t) \rangle = 0$、$\langle R(t)R(t') \rangle = D\delta(t-t')$ を満たす。この時、γ が十分大きければ、(46) 式の左辺の慣性項は、無視できて、

$$-\gamma v + R(t) = 0 \tag{47}$$

と出来るので、これを v について解いて、(45) 式に代入すると、

$$\dot{x} = \frac{R(t)}{\gamma} \tag{48}$$

この式を新たにランジュバン方程式とみなす事が出来る。この時、第 2 種揺動散逸定理をがどうなっているかを論じなさい。

20 (30 点) 変数が 2 個以上ある時 ($\{x_1, x_2, \ldots, x_n\} = \{x_\alpha\}$)、ランジュバン方程式

$$\dot{X}_\alpha = \sum_\beta^n \gamma_{\alpha\beta} X_\beta + R_\alpha(t) \tag{49}$$

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。(49) 式を直交化して、

$$\dot{X}'_\mu = \lambda_\mu X'_\mu + R'_\mu(t) \tag{50}$$

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

$$\langle X'_\mu X'_\nu \rangle_{\mathrm{eq}} (\lambda_\mu + \lambda_\nu) = -D'_{\mu\nu} \tag{51}$$

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、

$$\sum_\gamma\{\gamma_{\alpha\gamma}\langle X_\gamma X_\beta\rangle_{\rm eq}+\gamma_{\beta\gamma}\langle X_\gamma X_\alpha\rangle_{\rm eq}\}=-D_{\alpha\beta} \tag{52}$$

となる事を示せ。

21 (35 点) 変数が 2 個以上ある時 ($\{x_1,x_2,\ldots,x_n\}=\{x_\mu\}$)、フォッカー・プランク方程式が次の様に書けるとする。

$$\frac{\partial P(\{x_\mu\},t)}{\partial t}=-\sum_\mu^n\frac{\partial J_\mu(\{x_\mu\},t)}{\partial x_\mu} \tag{53}$$

$$J_\mu(\{x_\mu\},t)=-\left\{-F_\mu(\{x_\mu\})+\sum_\nu^n\frac{D_{\mu\nu}}{2}\frac{\partial}{\partial x_\nu}\right\}P(\{x_\mu\},t) \tag{54}$$

$P_{\rm eq}(\{x_\mu\})=e^{S(\{x_\mu\})}$ の時、$S(\{x_\mu\})$ と $F_\mu(\{x_\mu\})$ の関係を求めなさい。ただし、$P_{\rm eq}(\{x_\mu\})$ は、フォッカー・プランク方程式の平衡解で、(54) 式に代入すると、$\sum_\mu^n\partial J(\{x_\mu\})/\partial x_\mu=0$、$x_\mu\to\pm\infty$ で $J(\{x_\mu\})=0$ を満たす。

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

22 (40 点) 前問の多変数のフォッカー・プランク方程式で、$F_\mu(\{x_\mu\})=\sum_\nu^n L_{\mu\nu}\partial S(\{x_\mu\})/\partial x_\nu$ の時、次の詳細釣合の条件

$$P_{\rm eq}(\{x_\mu\})T(\{x_\mu\},\{x'_\mu\};t)=P_{\rm eq}(\{x'_\mu\})T(\{x'_\mu\},\{x_\mu\};t) \tag{55}$$

が成り立てば、$L_{\mu\nu}=D_{\mu\nu}/2$ となることが知られている。ただし、$T(\{x_\mu\},\{x'_\mu\};t)$ は遷移確率と呼ばれるもので、$t=0$ で $T(\{x_\mu\},\{x'_\mu\};0)=\Pi_\mu^n\delta(x_\mu-x'_\mu)$ を満たす (53) 式の解である。ここでは、$S(\{x_\mu\})=-\sum_\mu^n k_\mu x_\mu^2/2$ で、$\sum_{\mu'}^n L_{\mu\mu'}k_{\mu'\nu}$ が対角化出来る時に、$L_{\mu\nu}=D_{\mu\nu}/2$ を証明しなさい。この場合は、

$$T(\{x_\mu\},\{x'_\mu\};t)=C(t)\exp[-\sum_{\mu\nu}^n\frac{1}{2}\sigma_{\mu\nu}(t)(x_\mu-x_\mu(t))(x_\nu-x_\nu(t))] \tag{56}$$

となることを使っても良い。ここで、$C(t)$ は $(\Pi_\mu^n\int_{-\infty}^\infty dx_\mu)T(\{x_\mu\},\{x'_\mu\};t)=1$ となる様決められた規格化定数、$x_\mu(t)$ は、$x_\mu(0)=x'_\mu$ を満たす平均値、$\sigma_{\mu\nu}(t)$ は、宿題 20 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。