2007 年度非平衡物理学 授業ノート 4

2007.10.24 担当 吉森 明

2-3. 第 2 種揺動散逸定理

目標 第 2 種揺動散逸定理 (2nd FDT) の概略を理解する。ランジュバン方程式と平衡分布から D なしに FP 方程式を書けるようにする。具体的には以下のことを分かる。

- 物理 (化学) の研究の特徴
- 第 2 種揺動散逸定理 (2nd FDT) は、平衡分布とランジュバン方程式とランダム力の 3 つの関係を与える。
- 2nd FDT をブラウン運動に応用するとアインシュタインの関係式が、熱雑音の回路に応用するとナイキストの定理が得られる。
- 2nd FDT は、様々な応用がある。

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 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

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

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

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

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、

$$\{-\frac{\partial}{\partial x}F(x) + \frac{\partial^2}{\partial x^2}\frac{D}{2}\}P_{\mathrm{eq}}(x) = 0 \tag{4}$$

を満たすだけでなく、

$$J_{\mathrm{eq}}(x) = -\left\{-F(x) + \frac{D}{2}\frac{\partial}{\partial x}\right\}P_{\mathrm{eq}}(x) \tag{5}$$

とすると、系が閉じていると言う条件

$$x \to \pm\infty \qquad J_{\mathrm{eq}}(x) = 0 \tag{6}$$

も成り立つ。

結論

$$P_{\mathrm{eq}}(x) = e^{S(x)} \tag{7}$$

とすると、

$$F(x) = \frac{D}{2}\frac{dS(x)}{dx} \tag{8}$$

特に $F(x) = LdS(x)/dx$ と書ける時、

$$L = \frac{D}{2} \tag{9}$$

例題 (2-3 が終わった段階で解ける様になる問題。宿題ではない。) ブラウン粒子の運動から λ と D を測って、アボガドロ数を求める方法を考えなさい。気体状数 R と温度を使っても良い。

(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、

$$\text{非平衡状態} \xrightarrow[\text{緩和}]{t\to\infty} \text{非平衡状態} \tag{10}$$

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

$\updownarrow$

それ以外: 株価の変更、生物集団の数

物理 (化学) 系の研究とそれ以外の研究で大きく違う特徴は何か?

ヒント: ブラウン運動

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

$$P_{\mathrm{eq}}(v) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_{\mathrm{B}}T}}\exp[-\frac{m}{2k_{\mathrm{B}}T}v^2] \tag{11}$$

○ $F(x)$ や D を決めるのに平衡状態の情報を使う。

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

どれか 2 つ分っていれば、残りが分る。

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

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial J(x,t)}{\partial x} \tag{12}$$

を満たす。ここで流れ $J(x)$ は FP 方程式

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = \{-\frac{\partial}{\partial x}F(x) + \frac{\partial^2}{\partial x^2}\frac{D}{2}\}P(x,t) \tag{13}$$

から

$$J(x,t) = -\left\{-F(x) + \frac{D}{2}\frac{\partial}{\partial x}\right\}P(x,t) \tag{14}$$

で与えられる。$J(x,t)$ は単位時間あたりに x を横切る量で、(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。また、この流れという考えで、「系が閉じていると言う条件」(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 $P_{\mathrm{eq}}(x)$ が存在して、(4) 式を (5) 式で与えられる $J_{\mathrm{eq}}(x)$ で書き換えると、

$$-\frac{\partial J_{\mathrm{eq}}(x)}{\partial x} = 0 \tag{15}$$

(15) 式を積分すると、

$$J_{\mathrm{eq}}(x) = C \qquad : x \text{ によらない定数} \tag{16}$$

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

$$J_{\mathrm{eq}}(x) = 0 \tag{17}$$

$P_{\mathrm{eq}}(x) = e^{S(x)}$ とする。ただし、$S(x) \equiv \ln P_{\mathrm{eq}}(x)$ となる。これを、(5) 式に代入

$$J_{\mathrm{eq}}(x) = -\left\{-F(x) + \frac{D}{2}\frac{\partial}{\partial x}\right\}P_{\mathrm{eq}}(x) = F(x)P_{\mathrm{eq}}(x) - \frac{D}{2}\frac{\partial P_{\mathrm{eq}}(x)}{\partial x} \tag{18}$$

2 項目は、

$$\frac{D}{2}\frac{\partial P_{\rm eq}(x)}{\partial x} = \frac{D}{2}\frac{d}{dx}e^{S(x)} = \frac{D}{2}\frac{dS(x)}{dx}e^{S(x)} = \frac{D}{2}\frac{dS(x)}{dx}P_{\rm eq}(x) \tag{19}$$

だから、

$$J_{\rm eq}(x) = F(x)P_{\rm eq}(x) - \frac{D}{2}\frac{dS(x)}{dx}P_{\rm eq}(x) = \left\{F(x) - \frac{D}{2}\frac{dS(x)}{dx}\right\}P_{\rm eq}(x) = 0 \tag{20}$$

$P_{\rm eq} > 0$ だから、

$$\boxed{F(x) = \frac{D}{2}\frac{dS(x)}{dx}} \tag{21}$$

$F(x)$ の形が $S(x)$ により、完全に決まる。

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

$$\boxed{L = \frac{D}{2}} \tag{22}$$

これが、第 2 種揺動散逸定理 (FDT) だ。

(3) 具体例

① 微粒子 (1 次元)

$P_{\rm eq}(v)$ はマクスウェル分布になるので、

$$S(v) = -\frac{m}{2k_{\rm B}T}v^2 + \ln\sqrt{\frac{m}{2\pi k_{\rm B}T}} \tag{23}$$

と書ける。微分すると、

$$\frac{dS(v)}{dv} = -\frac{m}{k_{\rm B}T}v \tag{24}$$

一方、ランジュバン方程式は、

$$\dot{V}(t) = -\gamma V(t) + R'(t) \tag{25}$$

ここで、

$$\gamma = \frac{\lambda}{m}, \qquad R'(t) = \frac{R(t)}{m}, \qquad \langle R'(t)R'(t')\rangle = D'\delta(t-t'), \qquad D' = \frac{D}{m^2} \tag{26}$$

第 2 種揺動散逸定理 (8) 式あるいは (21) から

$$-\gamma v = \frac{D'}{2}\left(-\frac{m}{k_{\rm B}T}v\right) \tag{27}$$

これは、

$$\gamma = \frac{D'm}{2k_\mathrm{B}T} \tag{28}$$

γ、D' に (26) を代入すると、

$$\frac{\lambda}{m} = \frac{D}{2mk_\mathrm{B}T} \tag{29}$$

最終的に、

$$\boxed{\lambda k_\mathrm{B}T = \frac{D}{2}} \tag{30}$$

これは、**アインシュタインの関係式**と呼ばれる。

②熱雑音の回路

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

$$E(q) = \frac{q^2}{2C} \text{ だから} \qquad S(q) = -\frac{\beta q^2}{2C} + \text{定数}, \qquad \frac{dS(q)}{dq} = -\frac{\beta}{C}q \tag{31}$$

一方ランジュバン方程式は、

$$\dot{Q}(t) = -\frac{Q(t)}{CR} + R(t) = \frac{1}{CR}\frac{C}{\beta}\frac{dS(Q)}{dQ} + R(t) \tag{32}$$

だから、$L = 1/(R\beta)$ がわかる。第 2 種揺動散逸定理 (9) 式から、

$$\frac{1}{R\beta} = \frac{D}{2} \tag{33}$$

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

$$D = \frac{D_V}{R^2} \qquad \text{ゆえに } \frac{k_\mathrm{B}T}{R} = \frac{D_V}{2R^2} \qquad \boxed{2Rk_\mathrm{B}T = D_V} \tag{34}$$

これは、**ナイキストの定理**と呼ばれる。

宿題:

17 (10 点) FP 方程式

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left\{-L\frac{dU(x)}{dx} - f + \frac{D}{2}\frac{\partial}{\partial x}\right\}P(x,t) \tag{35}$$

で、分布関数 $P(x,t)$ と $U(x)$ が周期的境界条件 $P(x,t) = P(x+L,t)$、$U(x) = U(x+L)$ を満たしている時、$f = 0$ でなければ、平衡解が無い事を示せ。ただし、平衡解とは、(14) 式で $F(x) = LdU(x)/dx + f$ として定義される $J(x)$ が 0 になる分布関数の解のことをいう。また、平衡でない定常解 $P_{\mathrm{st}}(x)$ はあって、それを

$$\int_0^L P_{\mathrm{st}}(x)dx = 1 \tag{36}$$

という条件でを求めなさい。

18 (30 点) 変数が 2 個以上ある線形ランジュバン方程式

$$\dot{X}_\alpha = \sum_\beta^n \gamma_{\alpha\beta}X_\beta + R_\alpha(t) \tag{37}$$

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。(37) 式を直交化して、

$$\dot{X}'_\mu = \lambda_\mu X'_\mu + R'_\mu(t) \tag{38}$$

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、

$$\langle X'_\mu X'_\nu\rangle_{\mathrm{eq}}(\lambda_\mu + \lambda_\nu) = -D'_{\mu\nu} \tag{39}$$

を証明しなさい。

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

$$\sum_\gamma\{\gamma_{\alpha\gamma}\langle X_\gamma X_\beta\rangle_{\mathrm{eq}} + \gamma_{\beta\gamma}\langle X_\gamma X_\alpha\rangle_{\mathrm{eq}}\} = -D_{\alpha\beta} \tag{40}$$

となる事を示せ。

19 (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

$$\dot{X}(t) = V(t) \tag{41}$$

$$m\dot{V}(t) = -\lambda V + R(t) \tag{42}$$

を考える。m、$-\lambda V$、$R(t)$ は、それぞれ微粒子の質量、抵抗力、ランダム力を表す。「授業ノート 3」の P1 にある**仮定**の 1 から 4 まですべて満たしている時、分布関数 $P(x, v, t)$ がしたがう FP 方程式を (41) 式と (42) 式から導きなさい。さらに、導いた FP 方程式を使って、D、m、λ、T の関係式を導きなさい。ここで、T は温度を表す。

20 (10 点) 授業でスチルベンの異性化反応を説明した。2 重結合まわりの角度を Θ とすると、ランジュバン方程式は、

$$\dot{\Theta} = -\gamma \frac{du(\Theta)}{d\Theta} + R(t) \tag{43}$$

のように書ける。ここで、γ は適当な係数、$u(\Theta)$ は Θ が感じるポテンシャル、$R(t)$ はランダム力を表し、「授業ノート 3」の P1 にある**仮定**の 1 から 4 まですべて満たしているとする。分布関数 $P(\theta, t)$ 対して平衡分布 $P_{\mathrm{eq}}(\theta)$ を求め、第 2 種揺動散逸定理から導ける結果を説明しなさい。

21 (10 点) 授業では、1 変数で第 2 種揺動散逸定理を導いた。もし変数が 2 つ以上あるとき、P.3 から P.4 にある証明を適当に拡張しても、どうしても行き詰まるところがある。それはどこか説明しなさい。