

3-4. 久保公式

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、遷移確率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。
- 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 $\langle \dots \rangle_{\text{neq}}$ とすると、 $x(t) = \langle X(t) \rangle_{\text{neq}}$ が成り立つ。
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、 $\beta = 1/(k_B T)$
4. $f(t)$ を外場とすると、 $E(x) = E_0(x) - x f(t)$ 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

$$x(t) = \int_{-\infty}^t \alpha(t-t') f(t') dt' \quad (1)$$

で定義される $\alpha(t)$ に対して

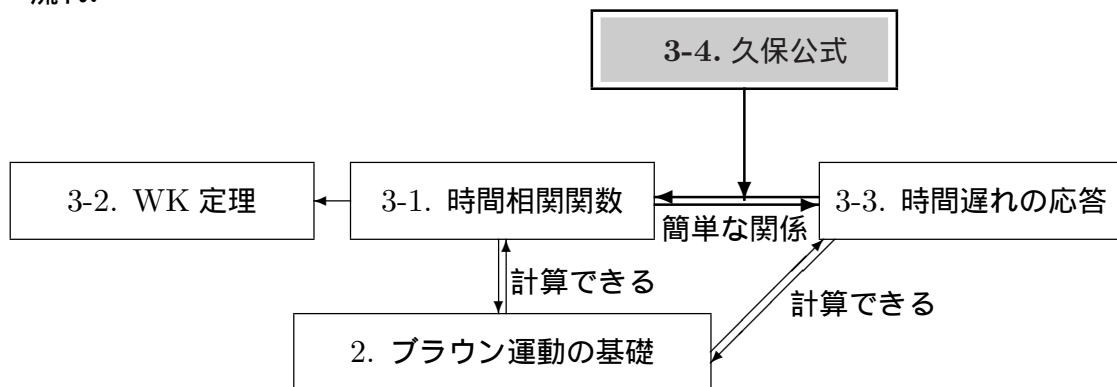
$$\text{久保公式} \quad \alpha(t) = -\beta \langle \dot{X}(t) X(0) \rangle \quad (2)$$

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

例題 レーザー場の中のコロイド粒子を考える。コロイド粒子の位置を $X = X(t)$ として、レーザーによるポテンシャルが $u(X) = k(X - x_0)^2/2$ で与えられる時、このポテンシャルの中でのコロイド粒子の位置の時間相関関数を、レーザーの中心 x_0 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: $\varphi(t) = \langle X(t)X(0) \rangle$ 、§3-3 で線形応答:

$$x(t) = \int_{-\infty}^t \alpha(t-t')f(t')dt' \quad (3)$$

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 具体的に求めた例で (1) 式を調べる。

- 「授業ノート 6」(42) 式

$$\langle Q(t)Q(0) \rangle = Ck_B T \exp\left[-\frac{t}{CR}\right] \quad (4)$$

- 「授業ノート 8」(19) 式: この場合、 $\alpha_E(t)$ が $\alpha(t)$ だから、

$$\alpha_E(t) = \frac{1}{R} \exp\left[-\frac{t}{CR}\right] \quad (5)$$

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、

$$\dot{\varphi}(t) = \langle \dot{Q}(t)Q(0) \rangle = -\frac{Ck_B T}{CR} \exp\left[-\frac{t}{CR}\right] = -k_B T \alpha_E(t) \quad (6)$$

だから、 $\beta = 1/(k_B T)$ とすると、

$$\alpha_E(t) = -\beta\dot{\varphi}(t) \quad (7)$$

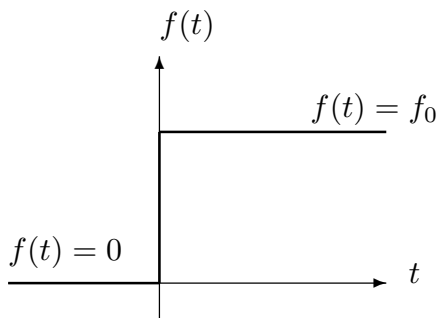
(2) 久保公式の証明

流れ

- ① 特定の外場をかける。別の外場でも OK (§3-3(3) 参照)
- ② 遷移確率の復習と出発の式
- ③ 遷移確率の展開^{*1}

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。



$$f(t) = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ f_0 & t \geq 0 \end{cases} \quad (8)$$

この外場の場合、 $x(t) = \langle X(t) \rangle$ 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、

$$x(t) = \Psi(t)f_0 + \Psi_2(t)f_0^2 + \Psi_3(t)f_0^3 + \dots \quad (9)$$

ここで、 $f = 0$ で $x(t) = 0$ (仮定) とした。また、 $\Psi(t)$ 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、

$$x(t) = \int_{-\infty}^t \alpha(t-t')f(t')dt' + \Psi_2(t)f_0^2 + \Psi_3(t)f_0^3 + \dots \quad (10)$$

(8) 式を代入すると、

$$= \int_0^t \alpha(t-t')f_0 dt' + \Psi_2(t)f_0^2 + \Psi_3(t)f_0^3 + \dots \quad (11)$$

^{*1} 東京大学の佐々先生に教えて頂きました。

$\tau = t - t'$ 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、

$$= \int_0^t \alpha(\tau) d\tau f_0 + \Psi_2(t) f_0^2 + \Psi_3(t) f_0^3 + \dots \quad (12)$$

したがって、(9) 式と比べれば、

$$\Psi(t) = \int_0^t \alpha(\tau) d\tau \quad (13)$$

となっていることがわかる。 $\Psi(t)$ は、緩和関数と呼ばれ、(13) 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

$$\begin{array}{ll} \text{外場あり} & f(t) = f_0 \quad T(x, x', t; f_0) \\ \text{外場なし} & f(t) = 0 \quad T(x, x', t; 0) \end{array}$$

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

$$f(t) = f_0 \quad P_{\text{eq}}(x; f_0) \propto \exp[-\beta E(x)] = \exp[-\beta E_0(x) + \beta x f_0] \quad (14)$$

$$f(t) = 0 \quad P_{\text{eq}}(x; 0) \propto \exp[-\beta E_0(x)] \quad (15)$$

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。

$$\text{授業ノート 5P1(2) 式} \quad P(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} T(x, x', t; f_0) P_{\text{eq}}(x'; 0) dx' \quad (16)$$

$$\text{授業ノート 5P2(3) 式} \quad P_{\text{eq}}(x; f_0) = \int_{-\infty}^{\infty} T(x, x', t; f_0) P_{\text{eq}}(x'; f_0) dx' \quad (17)$$

$$\text{授業ノート 6P8(48) 式} \quad \langle X(t)X(0) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} x T(x, x', t; 0) dx x' P_{\text{eq}}(x'; 0) dx' \quad (18)$$

ここで、(16) 式は、仮定 2 から $P_0(X) = P_{\text{eq}}(x; 0)$ とした。

また、

$$x(t) = \langle X(t) \rangle_{\text{neq}} = \int_{-\infty}^{\infty} xP(x, t)dx \quad (19)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} x \int_{-\infty}^{\infty} T(x, x', t; f_0)P_{\text{eq}}(x'; 0)dx dx' \quad (20)$$

だから、(16) 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

(16) 式を f_0 で展開して f_0^2 以上を無視する。(16) 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。(17) 式を使う。 $P_{\text{eq}}(x; f_0)$ の f_0 依存性は仮定4 より与えられているので、(17) 式から $T(x, x', t; f_0)$ の f_0 依存性を $P_{\text{eq}}(x; f_0)$ の f_0 依存性に移す。そのために (16) 式を変形して $P_{\text{eq}}(x'; f_0)$ を無理矢理つくる。

(14) 式と (15) 式から

$$P_{\text{eq}}(x; 0) = \exp[-\beta x f_0]P_{\text{eq}}(x; f_0)C(f_0) \quad (21)$$

$C(f_0)$ は規格化定数。ここでは、 $C(f_0) = 1$ として証明する (宿題 51 参照)。これを (16) 式に代入すると、

$$P(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} T(x, x', t; f_0) \exp[-\beta x' f_0]P_{\text{eq}}(x'; f_0)dx' \quad (22)$$

$\exp[-\beta x' f_0]$ がなければ、(17) 式が使える。そこで、 $\exp[-\beta x' f_0]$ を f_0 で展開する。

$$\exp[-\beta x' f_0] = 1 - \beta x' f_0 + (f_0 \text{ の 2 次以上の項}) \quad (23)$$

これを (22) に代入

$$P(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} T(x, x', t; f_0)P_{\text{eq}}(x'; f_0)dx' + \int_{-\infty}^{\infty} T(x, x', t; f_0)(-\beta x' f_0)P_{\text{eq}}(x'; f_0)dx' + (f_0 \text{ の 2 次以上の項}) \quad (24)$$

(17) から

$$= P_{\text{eq}}(x'; f_0) + \int_{-\infty}^{\infty} T(x, x', t; f_0)(-\beta x' f_0)P_{\text{eq}}(x'; f_0)dx' + (f_0 \text{ の 2 次以上の項}) \quad (25)$$

後はひたすら f_0 で展開する。 $P_{\text{eq}}(x; f_0)$ は、(14) 式と (15) 式から

$$P_{\text{eq}}(x; f_0) = \exp[\beta x f_0] P_{\text{eq}}(x; 0) \quad (26)$$

f_0 で展開して

$$= P_{\text{eq}}(x; 0)(1 - \beta x' f_0 + f_0 \text{ の 2 次以上の項}) \quad (27)$$

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

$$\begin{aligned} & T(x, x', t; f_0)(-\beta x' f_0) P_{\text{eq}}(x'; f_0) \\ &= T(x, x', t; 0)(-\beta x' f_0) P_{\text{eq}}(x'; 0) + (f_0 \text{ の 2 次以上の項}) \end{aligned} \quad (28)$$

(27) 式と (28) 式をあわせると、

$$\begin{aligned} P(x, t) = & P_{\text{eq}}(x; 0) + \beta x f_0 P_{\text{eq}}(x; 0) - \int_{-\infty}^{\infty} T(x, x', t; 0) \beta x' f_0 P_{\text{eq}}(x'; 0) dx' \\ & + (f_0 \text{ の 2 次以上の項}) \end{aligned} \quad (29)$$

これで、 $P(x, t)$ を f_0 で展開出来た。

(29) 式を (19) 式に代入すると、

$$\begin{aligned} x(t) = & \int_{-\infty}^{\infty} x P_{\text{eq}}(x; 0) dx + \int_{-\infty}^{\infty} x \beta x f_0 P_{\text{eq}}(x; 0) dx \\ & - \int_{-\infty}^{\infty} x \int_{-\infty}^{\infty} T(x, x', t; 0) \beta x' f_0 P_{\text{eq}}(x'; 0) dx' dx + (f_0 \text{ の 2 次以上の項}) \end{aligned} \quad (30)$$

$$\begin{aligned} = & \langle X \rangle + \beta \langle X^2 \rangle f_0 - \int_{-\infty}^{\infty} x \int_{-\infty}^{\infty} T(x, x', t; 0) \beta x' f_0 P_{\text{eq}}(x'; 0) dx' dx \\ & + (f_0 \text{ の 2 次以上の項}) \end{aligned} \quad (31)$$

3 項目は (18) 式を使うと

$$= \langle X \rangle + \beta \langle X^2 \rangle f_0 - \beta \langle X(t) X(0) \rangle f_0 + (f_0 \text{ の 2 次以上の項}) \quad (32)$$

$\langle X \rangle = 0$ を仮定して

$$x(t) = \beta \langle X^2 \rangle f_0 - \beta \langle X(t) X(0) \rangle f_0 + (f_0 \text{ の 2 次以上の項}) \quad (33)$$

(9) 式と比べると、

$$\Psi(t) = \beta \langle X^2 \rangle - \beta \langle X(t) X(0) \rangle \quad (34)$$

したがって、

$$\alpha(t) = \dot{\Psi}(t) = -\beta\langle\dot{X}(t)X(0)\rangle \quad (35)$$

(3) 応用例 (例題の解答)

レーザートラップのコロイド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、

$$E(x) = u(x) = \frac{k}{2}(x - x_0(t))^2 = \frac{k}{2}x^2 - kxx_0(t) + x_0(t)^2 \quad (36)$$

最後の項 $x_0(t)^2$ は x によらないので、カノニカル分布に寄与しない。したがって、 $E(x)$ をあらためて

$$E(x) = \frac{k}{2}x^2 - kxx_0(t) \quad (37)$$

とおくことにする。 $f(t) = kx_0(t)$ とすれば、

$$E(x) = \frac{k}{2}x^2 - xf(t) \quad (38)$$

とかけるので、仮定4 を満たす。

したがって、

$$x(t) = \int_{-\infty}^t \alpha(t-t')kx_0(t')dt' \quad \alpha(t) = -\beta\langle\dot{X}(t)X(0)\rangle \quad (39)$$

今、(8) 式のようにレーザーを変動させると、

$$x_0(t) = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ x_0 & t \geq 0 \end{cases} \quad (40)$$

と書けるから、(34) 式を使って、

$$x(t) = \Psi(t)kx_0 = \beta\langle X^2 \rangle kx_0 - \beta\langle X(t)X(0) \rangle kx_0 \quad (41)$$

$P_{\text{eq}}(x) \propto e^{-\beta kx^2/2}$ だから、 $\langle X^2 \rangle = k_B T/k$ なので、 $x(t) = x_0 - \beta\langle X(t)X(0) \rangle kx_0$ となり、

$$\langle X(t)X(0) \rangle = \frac{x_0 - x(t)}{\beta kx_0} = \langle X^2 \rangle \left\{ 1 - \frac{x(t)}{x_0} \right\} \quad (42)$$

2 つめのイコールは、 $(\beta k)^{-1} = \langle X^2 \rangle$ を使った。これで、レーザーを動かしたときの応答 $x(t)$ から相関関数 $\langle X(t)X(0) \rangle$ がわかる。

緩和関数 $\Psi(t)$ は、レーザーを急に動かしたときに、コロイドが不安定な位置から安定な位置に緩和する時間変化を表す。また、(42) 式の導出には久保公式しか使っていないので、コロイドの運動がブラウン運動でなくても、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.1 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

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: 熱欲のない孤立系。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 が成り立たない系の研究が盛ん。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、(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。

宿題:

- 51 (10 点) 授業では、(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。
- 52 (25 点) N 個の変数 $(\{X_\mu(t)\} = X_1(t), X_2(t), \dots, X_N(t))$ と外場 $(\{f_\mu(t)\} = f_1(t), f_2(t), \dots, f_N(t))$ があるときの久保公式を考えよう。P1 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、

$$E(\{x_\mu\}) = E_0(\{x_\mu\}) - \sum_{\mu}^N x_\mu f_\mu(t) \quad (43)$$

と表される。このとき、多変数の久保公式

$$\alpha_{\mu,\nu}(t) = -\beta \langle \dot{X}_\mu(t) X_\nu(0) \rangle \quad (44)$$

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

$$\langle X_\mu(t) \rangle = \sum_{\nu}^N \int_{-\infty}^t \alpha_{\mu,\nu}(t-t') f_\nu(t') dt' \quad (45)$$

で、定義されている。

- 53 (25 点) 第 1 種揺動散逸定理:

久保公式

$$\alpha(t) = -\beta \langle \dot{X}(t) X(0) \rangle \quad (46)$$

のフーリエ変換を考える。ところが、 $\alpha(t)$ は $t \geq 0$ でしか定義されていない。つまり上式は、 $t \geq 0$ でしか成り立たない。したがって、単にフーリエ変換する事ができない。そこで、次の手順で第 1 種揺動散逸定理を証明しなさい。

(a) 次で定義されるフーリエ変換とラプラス変換

$$\tilde{\psi}(s) = \int_0^{\infty} \psi(t) e^{-st} dt \quad : \text{ラプラス変換} \quad (47)$$

$$\psi(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \psi(t) e^{i\omega t} dt \quad : \text{フーリエ変換} \quad (48)$$

の間に、

$$\psi(z) = 2 \lim_{\epsilon \rightarrow +0} \Re \tilde{\psi}(-iz + \epsilon) \quad (49)$$

が成り立つことを示しなさい。ただし、 $\psi(t)$ は偶関数である。

- (b) 久保公式が $t \geq 0$ で成り立つことを使って、(46) 式をラプラス変換をし、それから (49) 式により、第 1 種揺動散逸定理

$$\alpha''_{\omega} = \frac{\omega\beta}{2} \psi_{\omega} \quad (50)$$

を導け。ただし、

$$\alpha_{\omega} = \int_0^{\infty} \alpha(t) e^{i\omega t} dt \quad (51)$$

$$\psi(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \langle X(t)X \rangle e^{i\omega t} dt \quad (52)$$

で、 α''_{ω} は、 α_{ω} の虚部を表す。

- 54 (25 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。
- 55 (25 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。
- 56 (20 点) 久保公式があるいは、宿題 53 で議論した第 1 種揺動散逸定理の例を挙げなさい。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や第 1 種揺動散逸定理を書き、説明しなさい。また、授業でやった仮定を満たしているかどうかを論じなさい。ただし、授業でやったものと宿題で扱ったもの (46 を含む) を除く。参照した文献は名前を明らかにすること。
- 57 (20 点) 久保公式の仮定 (P.1) 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。