—統計力学における揺らぎ— (統計力学) 初貝

1 統計集団における揺らぎ

まず、カノニカル集団を考えたとき、エネルギーは熱浴とのやりとりがあり、確定量ではなく分布する。ここで

$$
\begin{aligned}
Z &= \mathrm{Tr} e^{-\beta H} \\
Z' &= \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\mathrm{Tr} H e^{-\beta H} = -Z\langle H\rangle \\
Z'' &= \mathrm{Tr} H^2 e^{-\beta H} = Z\langle H^2\rangle
\end{aligned}
$$

よって

$$
\begin{aligned}
(\delta E)^2 &= \langle (H-\langle H\rangle)^2\rangle = \langle H^2 - 2H\langle H\rangle + \langle H\rangle^2\rangle = \langle H^2\rangle - \langle H\rangle^2 \\
&= \frac{Z''}{Z} - \left(\frac{Z'}{Z}\right)^2
\end{aligned}
$$

一方

$$
\begin{aligned}
E &= \langle H\rangle = \mathrm{Tr}\rho H = Z^{-1}\mathrm{Tr} e^{-\beta H} H = Z^{-1}(-)\frac{\partial}{\partial\beta}\mathrm{Tr} e^{-\beta H} = -\frac{Z'}{Z} \\
\frac{\partial E}{\partial \beta} &= \frac{-Z''Z + Z'Z'}{Z^2} = -\langle(\delta E)^2\rangle
\end{aligned}
$$

ここで C_V を粒子あたりの比熱とすれば

$$
\frac{\partial E}{\partial \beta} = \frac{dT}{d\beta}\frac{\partial E}{\partial T} = -\frac{1}{\beta^2} C_V N
$$

よって

$$
\begin{aligned}
h &= \frac{H}{N} \\
\langle(\delta h)^2\rangle &= \frac{1}{N} C_V \beta^2
\end{aligned}
$$

これは比熱が $\mathcal{O}(1)$ なら熱力学的極限で揺らぎがゼロとなることを示す。これをミクロカノニカル集団とカノニカル集団の同等性とよぶ。

2 ブラウン運動

2.1 ランジュバン方程式

質量 m のランダム力 $F_R(t)$ による 1 次元のブラウン運動を考えよう。ただし速度 v の粒子には、摩擦力 $-\gamma v$ が働くとする。またランダム力は記憶をもたないいわゆるホワイトノイズであり、$\langle\rangle$ をランダム平均として

$$
\langle F_R(t) F_R(t')\rangle = 2M\delta(t-t')
$$

とする。運動方程式は

$$m\dot{v} = -\gamma v + F_R(t)$$

と書けるが、これをランジュバン方程式とよぶ。　ここで、まず摩擦力が、十分大きく、慣性質量が無視できるような場合を考えよう。

$$|m\dot{v}| << |\gamma v|$$

である。この時、運動方程式は

$$\gamma v = \gamma\dot{x} = F_R(t)$$

だから、$x(0) = 0$ と原点にとって、形式的に $[0, t]$ で積分して

$$x(t) = \gamma^{-1}\int_0^t dsF_R(s)$$

よって

$$\begin{aligned}\langle [x(t)]^2\rangle &= \gamma^{-2}\int_0^t ds\int_0^t ds'\langle F_R(s)F_R(s')\rangle = \frac{2M}{\gamma^2}t \equiv 2Dt \\ D &= \frac{M}{\gamma^2}\end{aligned}$$

となる。これは等速度運動なら $\langle [x(t)]^2\rangle \propto t^2$ であるから、なかなか進まない運動を表し、ブラウン運動、酔歩とよばれる。この振る舞いはこの種の拡散運動に特有で $D = \frac{M}{\gamma^2}$ は拡散定数と呼ばれる。

2.2　アインシュタインの関係式

次に慣性質量も考え、運動方程式を

$$\begin{aligned}\dot{v} + \kappa v &= f(t) \\ \kappa &= \frac{\gamma}{m} \\ f(t) &= \frac{1}{m}F_R(t) \\ \langle f(t)f(t')\rangle &= \frac{2M}{m^2}\delta(t-t')\end{aligned}$$

と書けば、その斉次解は、C を定数として

$$v(t) = e^{-\kappa t}C$$

だから定数変化法によれば $C = C(t)$ と関数として特解を $v = C(t)e^{f-\kappa t}$ とおいて

$$e^{f-\kappa t}\dot{C} = f$$

よって

$$C(t) = \int_0^t dsf(s)e^{\kappa s}$$

となる。つまり時刻 t で $v(0)$ となる運動方程式の解は

$$v(t) = e^{-\kappa t}v(0) + e^{-\kappa t}\int_0^t dsf(s)e^{\kappa s} = e^{-\kappa t}v(0) + \int_0^t dsf(s)e^{-\kappa(t-s)}$$

と与えられる。

これから $\langle[v(t)]^2\rangle$ を計算しよう。ここで、時刻 0 以降のランダム力と $v(0)$ は無相関であるから、$s>0$ では、$\langle v(0)f(s)\rangle = 0$ であることを用いると、

$$\begin{aligned}
\langle[v(t)]^2\rangle &= e^{-2\kappa t}\langle[v(0)]^2\rangle + \int_0^t ds\int_0^t ds'\langle f(s)f(s')\rangle e^{-\kappa(2t-s-s')} \\
&= e^{-2\kappa t}\langle[v(0)]^2\rangle + \frac{2M}{m^2}\int_0^t ds\, e^{-2\kappa(t-s)} \\
&= e^{-2\kappa t}\langle[v(0)]^2\rangle + \frac{2M}{m^2}\frac{1}{2\kappa}e^{-2\kappa(t-s)}\Big|_0^t \\
&= e^{-2\kappa t}\langle[v(0)]^2\rangle + \frac{2M}{m^2}\frac{1}{2\kappa}(1-e^{-2\kappa t})
\end{aligned}$$

よって十分時間が経過し、時刻 $t=0$ の履歴をわすれた $\kappa t \gg 1$ のとき

$$\langle[v(t)]^2\rangle = \frac{M}{m\gamma}$$

となる。ここで、エネルギー等分配則

$$\frac{1}{2}m\langle[v(t)]^2\rangle = \frac{1}{2}k_BT$$

を用いれば,

$$M = \gamma k_BT$$

これは、ランダム力である揺動と散逸が関連することを意味し 揺動散逸定理 の基本的な形を意味する。また、これを拡散定数でかけば、

$$D = \frac{k_BT}{\gamma}$$

となる。よって拡散定数は質量によらず、散逸力である摩擦と温度のみで定まる。これを アインシュタインの関係式 と呼ぶ。

2.3 相関関数

前節での結果からいわゆる相関関数は時刻 $t=0$ の速度とそれ以降のランダム力 $F_R(t)$, $t>0$ とは無相関であるから $\langle v(0)F_R(t)\rangle = 0$ に注意して、以下のように評価される。

$$\langle v(t)v(t')\rangle = \langle[v(0)]^2\rangle e^{-\kappa(t+t')} + \int_0^t ds\int_0^{t'} ds' e^{-\kappa[(t-s)+(t'-s')]}\langle f(s)f(s')\rangle$$

よって十分時間がたてば $e^{-\kappa(t+t')} \approx 0$ と考えられるので，この近似の下で $t_> = \max(t,t')$, $t_< = \min(t,t')$ と書けば

$$\begin{aligned}\langle v(t)v(t')\rangle &= \int_0^{t_>} ds_> \int_0^{t_<} ds_<\, e^{-\kappa[(t_>+t_<-s_>-s_<)]}\langle f(s_>)f(s_<)\rangle \\ &= 2\frac{M}{m^2}\int_0^{t_<} ds_<\, e^{-\kappa[(t_>+t_<-2s_<)]} \\ &= 2\frac{M}{m^2}\frac{1}{2\kappa}e^{-\kappa[(t_>+t_<-2s_<)]}\Big|_0^{t_<} \\ &= \frac{M}{m^2\kappa}e^{-\kappa|t-t'|} = \frac{M}{m\gamma}e^{-\kappa|t-t'|}\end{aligned}$$

となる。これを

$$\langle v(t)v(t')\rangle = C(t-t')$$

とかいて時間領域での相関関数としたとき、

$$C(t) = \int_{-\infty}^{\infty}\frac{d\omega}{2\pi}e^{i\omega t}\widetilde{C}(\omega)$$

で周波数領域での相関関数 $\widetilde{C}(\omega)$ を定義する。ここで

$$\delta(t) = \int_{-\infty}^{\infty}\frac{d\omega}{2\pi}e^{i\omega t}$$

に注意して

$$\begin{aligned}\widetilde{C}(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} dt\, e^{-i\omega t}C(t) \\ &= \frac{M}{m\gamma}\int_{-\infty}^{\infty} dt\, e^{-i\omega t}e^{-\kappa|t|} \\ &= \frac{M}{m\gamma}\Big[\int_{-\infty}^{0} dt\, e^{-i\omega t}e^{\kappa t} + \int_0^{\infty} dt\, e^{-i\omega t}e^{-\kappa t}\Big] \\ &= \frac{M}{m\gamma}\Big[\int_{-\infty}^{0} dt\, e^{(-i\omega+\kappa)t} + \int_0^{\infty} dt\, e^{(-i\omega-\kappa)t}\Big] \\ &= \frac{M}{m\gamma}\Big[\frac{1}{-i\omega+\kappa} - \frac{1}{-i\omega-\kappa}\Big] = \frac{M}{m\gamma}\Big[\frac{1}{\kappa-i\omega}+\frac{1}{\kappa+i\omega}\Big] \\ &= \frac{M}{m\gamma}\frac{2\kappa}{\omega^2+\kappa^2} \\ &= \frac{2M}{m^2}\frac{1}{\omega^2+\kappa^2}\end{aligned}$$

となる。

2.4 応答関数

次に確定した外力 $F(t)$ のもとでの速度 $v(t)$ を求めよう。ただし初期条件として

$$v(-\infty) = 0$$

としよう。

$$
\begin{aligned}
\left[m\frac{d}{dt}+\gamma\right]v(t) &= F(t) \\
v(-\infty) &= 0
\end{aligned}
$$

そこで、この初期条件を満たす次の解（グリーン関数）をもとめよう。

$$
\begin{aligned}
\left[m\frac{d}{dt}+\gamma\right]G(t) &= \delta(t) \\
G(-\infty) &= 0
\end{aligned}
$$

これは $t \neq 0$ で斉次方程式をみたすので，区分的に斉次方程式の解 $e^{-\kappa t}C$ とかける。特に初期条件 $v(-\infty)=0$ より

$$
G(t) = \begin{cases} e^{-\kappa t}C_+ & t \geq 0 \\ 0 & t < 0 \end{cases}
$$

となる。微分方程式を $[-0,+0]$ で積分して

$$
G(+0)-G(-0) = \frac{1}{m}
$$

となるから $C=1$ ときまる。すなわち

$$
G(t) = \begin{cases} \frac{1}{m}e^{-\kappa t} & t \geq 0 \\ 0 & t < 0 \end{cases}
$$

となる。この解はインパルス応答関数とも呼ばれる。よって重ね合わせの原理から

$$
\begin{aligned}
v(t) &= \int_{-\infty}^{\infty} ds\, G(t-s)F(s) \\
&= \frac{1}{m}\int_{-\infty}^{t} ds\, e^{-\kappa(t-s)}F(s)
\end{aligned}
$$

これは、時刻 t の $v(t)$ には $s<0$ の $F(s)$ のみが関与するとの意味で、因果律をあらわす。

$$
G(t) = \int_{-\infty}^{\infty}\frac{d\omega}{2\pi}e^{i\omega t}G(\omega)
$$

として

$$
\begin{aligned}
G(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} dt\, e^{-i\omega t}G(t) \\
&= \frac{1}{m}\int_{0}^{+\infty} dt\, e^{-i\omega t}e^{-\kappa t} \\
&= \frac{1}{m}\frac{1}{\kappa+i\omega}e^{-(\kappa+i\omega)t}\Big|_{0}^{+\infty} \\
&= \frac{1}{m}\frac{1}{\kappa+i\omega} = \frac{1}{m}\frac{i}{\omega-i\kappa} = \frac{1}{m}\frac{i\omega+\kappa}{\omega^2+\kappa^2}
\end{aligned}
$$

ここで $+\infty$ の寄与がゼロとなる条件のみを考え $t = -\infty$ が無関係であることは、因果律に起因し、これより $\mathrm{Im}\,\omega < 0$ で $G(\omega)$ は正則であることとなる。

　また、

$$\begin{aligned}
\frac{1}{\omega}\mathrm{Im}\,G(\omega) &= \frac{1}{m}\frac{1}{\omega^2+\kappa^2} \\
\widetilde{C}(\omega) &= \frac{2M}{m^2}\frac{1}{\omega^2+\kappa^2}
\end{aligned}$$

ここで、相関時間 $\tau = 1/\kappa$ を用いて、速度に共役な力を $F' = F\tau$ とすれば、F' による速度の応答関数 $G' = G/\tau = \kappa G$ となる。これに関して

$$\begin{aligned}
\frac{1}{\omega}\mathrm{Im}\,G'(\omega) &= \frac{\kappa}{m}\frac{1}{\omega^2+\kappa^2} = \frac{\gamma}{m^2}\frac{1}{\omega^2+\kappa^2} \\
\widetilde{C}(\omega) &= \frac{2M}{\gamma}\mathrm{Im}\,G'(\omega) \\
&= \frac{2k_BT}{\omega}\mathrm{Im}\,G'(\omega)
\end{aligned}$$

この相関関数と（共役量に関する）応答関数の関係もまた揺動散逸定理, Fluctuation-dissipation theorem (FDT) と呼ばれる。（相関関数が揺らぎを表し、応答関数は散逸を記述する）

2.5　ランダムウォークのミクロな議論

2.6　因果律とクラマース・クローニッヒの関係