理学総論レポート（担当：出口先生）

お茶の水女子大学人間文化創成科学研究科理学専攻
1940620
前田実津季

2019 年 12 月 17 日

揺動散逸定理の一種を導出する

今、小さい粒子が水中を動いている状況を考える。
水の粘性、水中に粘性力を F とおく。
このとき、ストークスの法則より、粘性力は、次のように表すことができる。

$$F = 6\pi\eta a v \tag{1}$$

この時の、η は、粘性係数である。また、a は小さい粒子の半径、V は小さい粒子の速度である。
ここで、$\xi = 6\pi\eta a$ をおくと、(1) 式は、

$$F = \xi v \tag{2}$$

となる。
この粘性力に加えて、水中では小さい粒子は水分子の熱運動によって乱雑な力が働く。(R(t))
次の方程式をランジュバン方程式と呼び、

$$m\frac{dv}{dt} = -\xi v + R(t) \tag{3}$$

このランダム力の平均値は 0 である。

$$\langle R(t) \rangle = 0 \tag{4}$$

また、このランダム力の分散は、

$$\langle R(t_1)R(t_2) \rangle = 2\varepsilon\delta(t_1 - t_2) \tag{5}$$

となり、同時刻のランダム力の分散の平均値は (5) 式から 2ε となることがわかる。
この ε について、これから $\varepsilon = \xi k_B T$ となることを示す。

粘性係数が非常に大きい粘性極限では、(3) 式は、

$$m\frac{dv}{dt} = 0 \tag{6}$$

となり、

$$\begin{aligned} -\xi v + R(t) &= 0 \\ \Leftrightarrow \frac{dx}{dt} &= \frac{1}{\xi}R(t) \end{aligned} \tag{7}$$

となる。
$x(t) - x(0) = \int_0^t \frac{dx}{dt}$ であるので、

$$\langle (x(t) - x(0))^2 \rangle \quad = \quad \langle \int_0^t \frac{1}{\xi}R(t_1)dt_1 \int_0^t \frac{1}{\xi}R(t_2)dt_2 \rangle$$

$$
\begin{aligned}
&= \frac{1}{\xi^2}\int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 \langle R(t_1)R(t_2)\rangle \\
&= \frac{2\varepsilon}{\xi^2}\int_0^t dt_1 \\
&= \frac{2\varepsilon}{\xi^2} t \qquad (8)
\end{aligned}
$$

となる。
ここで、$\varepsilon = \xi k_B T$ を仮定する。
とすると、

$$\langle (x(t) - x(0))^2 \rangle = 2\frac{k_B T}{\xi} t \qquad (9)$$

となり、つまり、時間とともに、粒子の位置がずれていくということである。
D を拡散係数とおくと、

$$D = \frac{k_B T}{\xi} \qquad (10)$$

となり、これはアインシュタインの関係式を呼ばれる。この関係式から、$\xi = 6\pi\eta a$ であり、D と a は反比例の関係にあることもわかる。
(3) 式の

$$m\frac{dv}{dt} = -\xi v + R(t)$$

は、線形の非斉次方程式なので、定数変形法で解くことができる。

$$m\frac{dv}{dt} = -\xi v \qquad (11)$$

変数分離法により、

$$
\begin{aligned}
m dv &= -\xi v dt \\
\frac{dv}{v} &= -\frac{\xi}{m} dt \qquad (12)
\end{aligned}
$$

これを両辺積分して、

$$
\begin{aligned}
\log v &= -\frac{\xi}{m} t + c \\
v &= c \exp(-\frac{\xi}{m} t) \qquad (13)
\end{aligned}
$$

積分定数の c を時間に依存するとし、$c \to c(t)$ と仮定する。すると、(13) 式は、

$$v(t) = c(t) e^{-\frac{\xi}{m} t} \qquad (14)$$

となる。時間で微分すると、

$$\frac{dv}{dt} = -\frac{\xi}{m} e^{-\frac{\xi}{m} t} c(t) + \frac{dc}{dt} e^{-\frac{\xi}{m} t} \qquad (15)$$

となる。両辺に m をかけ、(3) 式を比較すると、

$$\begin{aligned} m\frac{dv}{dt} &= -\xi c(t)e^{-\frac{\xi}{m}t} + m\frac{dc}{dt}e^{-\frac{\xi}{m}t} \quad (16) \\ &= -\xi v + R(t) \quad (17) \end{aligned}$$

つまり、

$$\begin{cases} v = c(t)e^{-\frac{\xi}{m}t} \\ R(t) = m\frac{dc}{Dt}e^{-\frac{\xi}{m}t} \end{cases} \quad (18)$$

となる。よって、

$$\begin{aligned} \frac{dc}{dt} &= \frac{1}{m}R(t)e^{\frac{\xi}{m}t} \\ c(t) &= \frac{1}{m}\int_0^t R(t_1)e^{\frac{\xi}{m}t_1}dt_1 + c_0 \quad (19) \end{aligned}$$

とおける。この $c(t)$ を (14) 式に代入すると、

$$v(t) = e^{-\frac{\xi}{m}t}\int_0^t \frac{1}{m}R(\tau)e^{\frac{\xi}{m}\tau}d\tau + c_0e^{-\frac{\xi}{m}t} \quad (20)$$

となる。これを用いて、$\langle v(t_1)v(t_2)\rangle$ を計算する。
(4) 式から、$\langle R(t)\rangle = 0$ より、c_0 の項は、時間が十分にたてば消えるので、この項は無視して、計算を行うことにする。

$$\begin{aligned} \langle v(t_1)v(t_2)\rangle &= \langle e^{-\frac{\xi}{m}t_1}\int_0^{t_1}\frac{1}{m}rR(\tau)e^{\frac{\xi}{m}\tau}d\tau e^{-\frac{\xi}{m}t_2}\int_0^{t_2}\frac{1}{m}R(\tau')e^{\frac{\xi}{m}\tau'}d\tau'\rangle \\ &= \frac{1}{m^2}e^{-\frac{\xi}{m}(t_1+t_2)}\int_0^{t_1}d\tau\int_0^{t_2}d\tau' e^{\frac{\xi}{m}(\tau+\tau')}\langle R(\tau)R(\tau')\rangle \quad (21) \end{aligned}$$

ここで $\langle R(\tau R(\tau')\rangle = 2\varepsilon\delta(\tau-\tau')$ で、今、$t_1 > t_2$ のとき、(21) 式は

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{m^2}e^{-\frac{\xi}{m}t_1+t_2}\int_0^{t_1}d\tau e^{-\frac{\xi}{m}\tau}2\varepsilon \\ &= \frac{1}{m^2}e^{-\frac{\xi}{m}t_1+t_2}(\frac{m}{2\xi})[e^{-\frac{2\xi}{m}\tau}]_0^{t_1}2\varepsilon \\ &= \frac{\varepsilon}{m\xi}e^{-\frac{\xi}{m}t_1+t_2}(e^{-\frac{2\xi}{m}t_1}-1) \\ &= \frac{\varepsilon}{m\xi}(e^{-\frac{\xi}{m}(-t_1+t_2)} - e^{-\frac{\xi}{m}(t_1+t_2)}) \quad (22) \end{aligned}$$

今仮定で、$t_1 > t_2$ のときを考えたが、逆もあり得るので、一般的に、$\langle v(t_1)v(t_2)\rangle$ は、

$$\underline{\langle v(t_1)v(t_2)\rangle = \frac{\varepsilon}{m\xi}(e^{-\frac{\xi}{m}\|t_1-t_2\|} - e^{-\frac{\xi}{m}(t_1+t_2)})} \quad (23)$$

となる。
今、$t_1, t_2 \gg 1$ でかつ、$t_1 = t_2$ のとき、

$$\langle v(t_1)^2\rangle \simeq \frac{\varepsilon}{m\xi} \quad (24)$$

で、エネルギー等分配則より、

$$\frac{m}{2}\langle v(t)^2\rangle = \frac{1}{2}k_B T \tag{25}$$

よって、

$$\begin{aligned} \frac{\varepsilon}{2\xi} &= \frac{1}{2}k_B T \\ \underline{\varepsilon = \xi k_B T} \end{aligned} \tag{26}$$

となることがわかった。