ブラウン運動

ブラウン運動の簡単なモデルを説明します。余計な相互作用を気にせずに、単純な古典的な粒子とみなします。ここで統計平均と言っているものは、何かしらの分布にしたがっている量をその分布によって平均を取っているという意味です。

　まずは、1 次元でブラウン運動する粒子 (ブラウン粒子と書きます) の動きを表す運動方程式を作ります。ブラウン粒子には余計な外力がかかっていないので、受ける力としては、動きに伴う摩擦力がまず考えられます。そうすると、もし摩擦力だけで成り立っているなら、質量 m のブラウン粒子は

$$m\frac{dv(t)}{dt} = -\gamma v(t)$$

とまずは書けます。摩擦力は速度 v に比例するとして、γ は摩擦係数です。これは単純な微分方程式なので簡単に解けて、$t=0$ で $v(t)=v(0)$ となるとすれば

$$v(t) = \exp[-\frac{\gamma}{m}t]v(0) \tag{1}$$

この解は時間 t を無限大に持っていくことで $v(t\to+\infty)=0$ となります。これだけならただの力学なんですが、ここに統計力学の概念を持ち込みます。温度 T の熱平衡状態での理想気体においてある速度 v を持った粒子は、その v が従う統計平均 $\langle\ \rangle$ において

$$\frac{1}{2}m\langle v^2\rangle = \frac{1}{2}k_BT$$

というエネルギー等分配則を持ちます。そして、統計力学には十分時間がたった系は熱平衡状態になるという仮定があるので、このエネルギー等分配則を (1) は t が十分大きくなったときに再現するはずです。しかし、$v(t\to+\infty)=0$ なので再現していないので、摩擦力だけではおかしなことになっていることが分かります。

　というわけで、新しい項を加えます。ブラウン運動は水の上での現象なので、水分子からの力がかかっていると考えます。これは揺動力 (fluctuating force) と呼ばれ、それを F とすれば

$$m\frac{dv(t)}{dt} = -\gamma v(t) + F(t)$$

この種類の方程式をランジュバン方程式 (Langevin equation) と言います。ブラウン粒子はこの運動方程式に従うとします。揺動力 $F(t)$ にはブラウン運動の性質から制限がかかりますが、それは後にまわして、先にこの方程式を解きます。この方程式の左辺と右辺第一項を見てみると、うまい事右辺第一項を消せる解の形を仮定するとができます。$\exp[at]$ の t 微分は a を前に落としてくるだけということから

$$v(t) = e^{-\gamma t/m}v'(t)$$

という形を仮定し、初期条件は

$$v(t=0) = v'(0)$$

だとします。すると

$$
\begin{aligned}
\frac{dv(t)}{dt} &= -\frac{\gamma}{m}v(t) + \frac{F(t)}{m} \\
-\frac{\gamma}{m}e^{-\gamma t/m}v'(t) + e^{-\gamma t/m}\frac{dv'(t)}{dt} &= -\frac{\gamma}{m}e^{-\gamma t/m}v'(t) + \frac{F(t)}{m} \\
\frac{dv'(t)}{dt} &= e^{\gamma t/m}\frac{F(t)}{m} \\
\int_0^t dt'\frac{dv'(t')}{dt'} &= \int_0^t e^{\gamma t'/m}\frac{F(t')}{m}dt' \\
v'(t) - v'(0) &= \int_0^t e^{\gamma t'/m}\frac{F(t')}{m}dt'
\end{aligned}
$$

二行目で変数を t' と付け直して、積分範囲を $0 \sim t$ にしています (t のまま t 積分で積分範囲を $0 \sim t'$ として、最後に t' を t にしても同じ)。$e^{\gamma t'/m}F(t')$ は t' 積分後に $\chi(t')$ という関数になるとすれば、$\chi(t'=t)-\chi(0)$ となるので、$\chi(t'=t)-\chi(0)$ を t 微分すれば $e^{\gamma t/m}F(t)$ になって、下から 2 番目の式になります。また、積分範囲を $0 \sim t$ にとらなくてはいけない他の理由は、$v(t=0)=v'(0)$ となるためには積分が $t=0$ で消える必要があるからです。また、不定積分とするなら

$$
v'(t) = \int e^{\gamma t/m}\frac{F(t)}{m}dt + C = \chi(t) + C
$$

なので、これに初期条件 $v(t=0)=v'(0)$ を課すなら、$\chi(t=0)=0, C=v'(0)$ となる必要があることから、積分は $t=0$ で消えるために

$$
\int_0^t e^{\gamma t'/m}\frac{F(t')}{m}dt'
$$

となります。

初期条件 $v(t=0)=v'(0)$ から

$$
\begin{aligned}
v'(t) &= v(0) + \int_0^t e^{\gamma t'/m}\frac{F(t')}{m}dt' \\
e^{-\gamma t/m}v'(t) &= e^{-\gamma t/m}v(0) + \int_0^t e^{\gamma(t'-t)/m}\frac{F(t')}{m}dt' \\
v(t) &= e^{-\gamma t/m}v(0) + \int_0^t e^{-\gamma(t-t')/m}\frac{F(t')}{m}dt'
\end{aligned}
$$

第一項は摩擦力しかないときと同じ項で、第二項に揺動力がいます。これの 2 乗の統計平均をとったらどうなるのか計算します。そのため、揺動力 $F(t)$ の統計平均に制限を与えます。揺動力は水分子からの力だとし、ブラウン運動をランダムウォークだと捉えるなら、その力のかかりかたはランダムだとするのが自然なので、揺動力の統計平均を取ったら

$$
\langle F(t)\rangle = 0
$$

となっていると考えられます。さらに、各時間での揺動力は完全に独立なはずなので (例えば、時間 t_1 での揺動力 $F(t_1)$ と時間 t_2 での $F(t_2)$ の間にはなんの関係もない)、

$$
\langle F(t_1)F(t_2)\rangle = \langle F(t_1)\rangle\langle F(t_2)\rangle
$$

このため $F(t_1)F(t_2)$ の統計平均をとれば

$$\langle F(t_1)F(t_2)\rangle = 0$$

しかし、$t_1 = t_2$ では $F^2(t_1)$ となるので、この場合の統計平均は値を持つことができます。このことはデルタ関数を使うことで

$$\langle F(t_1)F(t_2)\rangle = 2B\delta(t_1 - t_2)$$

と書けます。デルタ関数の性質から $t_1 = t_2$ のときだけに値を持ち、それ以外では 0 になります。B が揺動力の大きさを表しています (係数 2 は計算上便利だからつけているだけです)。統計平均に対してこのような性質を持つものをホワイトノイズと言います (分布をガウス分布だと捉えることで、ホワイトガウシアンノイズと呼ばれたりもします)。
ちなみに、$\langle A(t_1)A(t_2)\rangle \neq \langle A(t_1)\rangle\langle A(t_2)\rangle$ のようになっている場合、$A(t_1)$ と $A(t_2)$ には相関があると言います。そのため $\langle A(t_1)A(t_2)\rangle$ は相関関数 (correlation function) と呼ばれ、非常に大事な量になっています。

この制限のもとで $\langle v^2\rangle$ を求めます。$v^2(t)$ は

$$v^2(t) = e^{-2\gamma t/m}v^2(0) + \int_0^t e^{-\gamma(t-t')/m}e^{-\gamma(t-t'')/m}\frac{F(t')F(t'')}{m^2}dt'dt''$$
$$+2e^{-\gamma t/m}v(0)\int_0^t e^{-\gamma(t-t')/m}\frac{F(t')}{m}dt'$$

これに対して $F(t)$ の統計平均をとれば

$$\begin{aligned}
\langle v^2(t)\rangle &= e^{-2\gamma t/m}v^2(0) + \int_0^t e^{-\gamma(t-t')/m}e^{-\gamma(t-t'')/m}\frac{2B}{m^2}\delta(t'-t'')dt'dt'' \\
&= e^{-2\gamma t/m}v^2(0) + \int_0^t e^{-2\gamma(t-t')/m}\frac{2B}{m^2}dt' \\
&= e^{-2\gamma t/m}v^2(0) + \int_{-t}^0 e^{2\gamma s/m}\frac{2B}{m^2}ds \\
&= e^{-2\gamma t/m}v^2(0) + \frac{m}{2\gamma}\left(\frac{2B}{m^2} - e^{-2\gamma t/m}\frac{2B}{m^2}\right) \\
&= e^{-2\gamma t/m}v^2(0) + \frac{B}{\gamma m}(1 - e^{-2\gamma t/m})
\end{aligned}$$

任意の初期速度 $v^2(0)$ は $F(t)$ の統計平均とは無関係なので、統計平均 $\langle v^2(0)\rangle$ は $v^2(0)$ のままだとしています。時間 t が十分小さければ (ほとんど時間経過していないとき)、初期速度による $v^2(0)$ しか効きません。これに対して $t \to +\infty$ を考えれば

$$\langle v^2(t \to +\infty)\rangle = \frac{B}{\gamma m}$$

となって揺動力なしの場合と違って 0 になりません。しかも初期速度とは無関係になり、摩擦と質量と揺動力によって決まっています。この式は時間が十分たった後なので、ブラウン粒子とその周りの水分子の状態を温度 T の熱平衡状態になっていると見なせば、この結果とエネルギー等分配則の比較から

$$B = \gamma k_B T$$

この式は揺動力の大きさ B と摩擦係数 γ との間の関係式で、運動を止めようとする摩擦力と、運動させようとする揺動力との間に存在するバランスを表現しています。このため揺動散逸定理 (fluctuation dissipation theorem) と呼ばれます (摩擦はエネルギーの散逸)。これには十分時間がたてば熱平衡状態になるという条件がかかっています。

揺動力と摩擦力に関係があることが分かったので、そんな状況下でのブラウン粒子の速度の相関がどうなっているのかを見ます。$v(t)$ の解はすでに分かっているので、$v^2(t)$ と同じように計算することで

$$\begin{aligned}
\langle v(t_1)v(t_2)\rangle &= e^{-\gamma(t_1+t_2)/m}v^2(0) + \int_0^{t_1}\int_0^{t_2} e^{-\gamma(t_1-t')/m}e^{-\gamma(t_2-t'')/m}\frac{\langle F(t')F(t'')\rangle}{m^2}dt'dt'' \\
&= e^{-\gamma(t_1+t_2)/m}v^2(0) + \int_0^{t_1}\int_0^{t_2} e^{-\gamma(t_1-t')/m}e^{-\gamma(t_2-t'')/m}\frac{2B\delta(t'-t'')}{m^2}dt'dt'' \\
&= e^{-\gamma(t_1+t_2)/m}v^2(0) + \frac{2B}{m^2}\int_0^{t_2} e^{-\gamma(t_1+t_2-2t)/m}dt \\
&= e^{-\gamma(t_1+t_2)/m}v^2(0) + \frac{2B}{m^2}e^{-\gamma(t_1+t_2)/m}\int_0^{t_2} e^{2\gamma t/m}dt \\
&= e^{-\gamma(t_1+t_2)/m}v^2(0) + \frac{2B}{m^2}\frac{m}{2\gamma}e^{-\gamma(t_1+t_2)/m}(e^{2\gamma t_2/m}-1) \\
&= e^{-\gamma(t_1+t_2)/m}v^2(0) + \frac{B}{\gamma m}(e^{-\gamma(t_1-t_2)/m}-e^{-\gamma(t_1+t_2)/m})
\end{aligned}$$

$t_1 > t_2$ として、t'' 積分を実行しています。t'' 積分でデルタ関数を処理するということは t'' の範囲 $0 \sim t_2$ の中に t' の値がいろという制限になるので、$t_1 > t_2$ とするなら $t_2 < t < t_1$ の間の値は要らなくなって、t' の積分範囲は $0 \sim t_2$ になります。t_1, t_2 が十分大きければ第一項とカッコ内の第二項は無視されて、$t_1 > t_2$ より

$$\langle v(t_1)v(t_2)\rangle = \frac{B}{\gamma m}e^{-\gamma(t_1-t_2)/m}$$

$t_1 < t_2$ の場合では、積分範囲が t_1 になるだけなので

$$\begin{aligned}
\frac{2B}{m^2}\int_0^{t_1} e^{-\gamma(t_1+t_2-2t)/m}dt &= \frac{2B}{m^2}e^{-\gamma(t_1+t_2)/m}\int_0^{t_1} e^{2\gamma t/m}dt \\
&= \frac{2B}{m^2}\frac{m}{2\gamma}e^{-\gamma(t_1+t_2)/m}(e^{2\gamma t_1/m}-1) \\
&= \frac{B}{\gamma m}(e^{-\gamma(-t_1+t_2)/m}-e^{-\gamma(t_1+t_2)/m})
\end{aligned}$$

なので

$$\langle v(t_1)v(t_2)\rangle = \frac{B}{\gamma m}e^{-\gamma(t_2-t_1)/m}$$

このことから、速度の相関関数 $\langle v(t_1)v(t_2)\rangle$ は t_1 と t_2 の差の絶対値 $|t_1-t_2|$ にしか依存していないことが分かります。言い換えると、時間の並進 (t_1+t, t_2+t) に対して $\langle v(t_1)v(t_2)\rangle$ は不変になっているということです。また、時間 t_1 と t_2 の差が大きくなるにつれて $v(t_1)$ と $v(t_2)$ の相関は 0 に近づいていくことが分かりますが、速度そのものが 0 になるということを表していないことに注意してください。t_1 と t_2 の差の絶対値 $|t_1-t_2|$ にしか依存していないために

$$\langle v(t)v(0)\rangle = \langle v(-t)v(0)\rangle$$

となっています。これが成立するということは時間反転しても良いという意味になります。摩擦を考慮しているので、時間反転できるというのは感覚的に不思議なことです。しかし、今は揺動力がいるので、それが摩擦力をうまい事打ち消したりすることで、定常的な運動をしているのだと考えれます。

今求められた t_1, t_2 が大きいところでの速度の相関関数は時間平均による相関関数と一致しているのでそれも見ておきます。時間平均は

$$\langle v(t_1)v(t_2)\rangle_{time} = \frac{1}{t}\int_0^t v(t_1+\tau)v(t_2+\tau)d\tau$$

と定義されます。大雑把に見れば、$(v(t_1+\tau')v(t_2+\tau')d\tau + v(t_1+\tau'')v(t_2+\tau'')d\tau + \cdots)/t$ を計算しているの時間平均です。$v(t_1), v(t_2)$ ではすでに摩擦力による項は減衰しきっているとして

$$\begin{aligned}
v(t_1) &= \int_0^{t_1} e^{-\gamma(t_1-t)/m}\frac{F(t)}{m}dt \quad (t_1\to\infty) \\
&= -\int_{t_1}^{0} e^{-\gamma s/m}\frac{F(t_1-s)}{m}ds \quad\quad (s = t_1 - t) \\
&= \int_0^{t_1} e^{-\gamma s/m}\frac{F(t_1-s)}{m}ds
\end{aligned}$$

を使うことにします。そうすると

$$\langle v(t_1)v(t_2)\rangle_{time} = \frac{1}{t}\int_0^t d\tau\int_0^{t_1} ds\int_0^{t_2} ds' e^{-\gamma s/m}e^{-\gamma s'/m}\frac{F(t_1-s+t)F(t_2-s'+t)}{m^2}$$

t_1, t_2 は無限大とみなすので、$F(t_1-s+t)F(t_2-s'+t)$ は $\langle F(t_1-s+t)F(t_2-s'+t)\rangle$ と等しくなっているだろうと考えて

$$\begin{aligned}
\langle v(t_1)v(t_2)\rangle_{time} &= \frac{1}{t}\int_0^t d\tau\int_0^{\infty} ds\int_0^{\infty} ds' e^{-\gamma s/m}e^{-\gamma s'/m}\frac{2B\delta(t_1-s-t_2+s')}{m^2} \\
&= \int_0^{\infty} ds\int_0^{\infty} ds' e^{-\gamma s/m}e^{-\gamma s'/m}\frac{2B\delta(t_1-s-t_2+s')}{m^2}
\end{aligned}$$

このとき、s の範囲 $0\sim\infty$ に対して、$s' = s + t_1 - t_2$ を満たさせるために、$|t_1 - t_2| < 0$ という制限がかかることになるので

$$\begin{aligned}
\langle v(t_1)v(t_2)\rangle_{time} &= \frac{2B}{m^2}e^{-\gamma|t_1-t_2|/m}\int_0^{\infty} ds e^{-2\gamma s/m} \\
&= \frac{2B}{m^2}e^{-\gamma|t_1-t_2|/m}\int_0^{\infty} ds e^{-2\gamma s/m} \\
&= \frac{2B}{m^2}\frac{m}{2\gamma}e^{-\gamma|t_1-t_2|/m} \\
&= \frac{B}{\gamma m}e^{-\gamma|t_1-t_2|/m}
\end{aligned}$$

となって同じ結果を導きます。