

SGC ライブラリ- 54

非平衡統計力学

早川 尚男 著

サイエンス社

まえがき

歴史的に見て統計力学の目的は非平衡現象を記述することであった。非平衡現象そのものは多彩であるが、それだけに現象を記述する非平衡統計力学の一般論が完成しておらず、個別論に陥りやすい。また個別論として考えると応用の機会は広汎にあり、同時に多くの場合は長い込み入った計算が必要となり、教育的でない内容に傾きがちである。そのため非平衡統計力学は大学の正課講義で触れられる機会は少なくなっている。

2004年春から施行された京都大学理学部物理教室におけるカリキュラム改革の際に、非平衡統計力学の必要性が指摘され、大学院生が当然マスターしておくべき事柄を学ぶ機会がない現状を是正すべく学部及び大学院の共通講義として非平衡統計力学の講義を設置し、学生に確率論やボルツマン方程式等による初等輸送論、線形応答論等を学ぶ機会を与えることになった。本書は京都大学理学部の4年生及び京都大学大学院理学研究科の修士1年生用の合同講義「非平衡統計」（大学院講義名は非平衡統計学基礎論）の講義ノートに基づいている。また大阪大学や名古屋大学での大学院集中講義も参考になった。原則としてその場で計算すれば確認できる程度の計算しか含まれていないために難易度として学部生にはやや難しく、大学院生にはややくだいものとなっている。また取り上げた内容は、講義設立の際に要請された基本的なもの他に、ここ10年程で急速に発展したゆらぎの定理等の内容を自然な流れで含んでいる。その一方で人目を引くような多彩な非平衡現象の応用例はカットせざるを得なかった。

今年はボルツマン没後100年である。その年に、過去に名著があまたある中で改めて本書を出版する意義があるとすれば、半年の講義で過不足なくこなせる量で基本概念を押えつつ、新しい非平衡統計力学の息吹を感じられるところであると思う。実際にこの試みが成功しているか否かは読書の判断に委ねる他はない。

本書を書く機会を与えてくださり、辛抱強く本書の執筆を励ましてくださった宮下精二先生とサイエンス社「数理科学」編集部の平勢耕介氏に感謝する。また図の作成等で河原田篤君と西野貴博君に、また原稿を読んで有益なコメントを下された大野克嗣氏、田崎晴明氏、渡辺宙志氏、御手洗菜美子氏と、計算や論旨のチェックをして下さった中島千博君、三森隆広君及び藤原大資君に感謝したい。

2006年9月

早川 尚男

目次

| | |
|--------------------------------------|-----------|
| 第 1 章 歴史的概観 | 1 |
| 1.1 はじめに | 1 |
| 1.2 熱力学と不可逆性 | 2 |
| 1.3 非平衡物理前史 | 5 |
| 1.3.1 マクスウェルの統計的手法 | 6 |
| 1.3.2 ボルツマンの登場と科学史論争 | 8 |
| 1.4 本書の構成 | 9 |
| 第 2 章 初等気体論とボルツマン方程式 | 11 |
| 2.1 平均自由行程 | 11 |
| 2.2 粘性率の大雑把な見積り | 13 |
| 2.3 ボルツマン方程式の導入 | 14 |
| 第 3 章 H 定理とエントロピー | 17 |
| 3.1 H 定理 | 17 |
| 3.2 統計力学と熱力学 | 22 |
| 3.2.1 古典論でのエントロピーの時間発展 | 22 |
| 3.2.2 量子力学の場合 | 23 |
| 3.3 相対エントロピー | 25 |
| 第 4 章 ボルツマン方程式と流体方程式 | 27 |
| 4.1 ボルツマン方程式から流体力学へ | 27 |
| 4.2 局所平衡流体 | 30 |
| 4.3 チャップマン・エンスコグ法の概略 | 31 |
| 4.4 線形化ボルツマン方程式 | 32 |
| 4.5 熱伝導率 | 34 |
| 4.6 具体的計算 | 38 |
| 4.6.1 a_{pq} の分割 | 38 |
| 4.6.2 $H_1(\chi)$ の計算 | 40 |
| 4.6.3 $a_{11}^{(2)}$ の決定 | 43 |
| 4.6.4 $H(\chi)$ と $a_{11}^{(1)}$ の評価 | 44 |
| 4.6.5 結果と考察 | 46 |
| 4.7 線形応答理論との関係 | 47 |

| | | |
|--------------|-----------------------------------|-----------|
| 4.8 | ボルツマン方程式の導出や有限濃度系へのコメント | 49 |
| 第 5 章 | 不可逆性をもたらすもの | 51 |
| 5.1 | 不可逆性についての考察 | 51 |
| 5.2 | エルゴード仮説と混合性 | 53 |
| 5.3 | カツのリングモデル | 56 |
| 5.4 | 微小系の熱力学と Jarzynski 等式 | 59 |
| 第 6 章 | アインシュタインのゆらぎの理論と相反定理 | 64 |
| 6.1 | アインシュタインのブラウン運動の理論 | 64 |
| 6.2 | 平衡ゆらぎの理論 | 67 |
| 6.3 | 熱力学量のゆらぎ | 69 |
| 6.4 | ゆらぎの時間相関 | 70 |
| 6.5 | 相反定理 | 72 |
| 第 7 章 | ブラウン運動と揺動散逸関係式 | 74 |
| 7.1 | ランダムウォーク | 74 |
| 7.2 | 調和解析とウィーナー・ヒンチンの定理 | 75 |
| 7.3 | ランジュバン方程式とフォッカー・プランク方程式 | 77 |
| 7.3.1 | ランジュバン方程式のノイズとスペクトル | 77 |
| 7.3.2 | フォッカー・プランク方程式 | 78 |
| 7.4 | 揺動散逸関係式 | 79 |
| 第 8 章 | ゆらぎの定理 | 83 |
| 8.1 | 熱浴 | 83 |
| 8.2 | ゆらぎの定理 | 85 |
| 8.2.1 | ゆらぎの定理とは | 85 |
| 8.2.2 | TFT の証明 | 86 |
| 8.2.3 | SSFT の証明 | 88 |
| 8.3 | 線形応答理論との関係 | 89 |
| 8.3.1 | 定常伝導系のゆらぎの定理 | 89 |
| 8.3.2 | グリーン・久保公式 | 91 |
| 8.4 | Jarzynski 等式との関係 | 92 |
| 8.5 | コメント | 95 |
| 第 9 章 | 線形応答理論 | 97 |
| 9.1 | 線形応答論小史 | 97 |
| 9.2 | 線形応答論とグリーン・久保公式 | 99 |
| 9.3 | FDR と KMS 条件 | 105 |

| | | |
|---------------|-----------------------------------|------------|
| 9.4 | 熱的摂動 | 108 |
| 第 10 章 | 力学からランジュバン方程式へ | 110 |
| 10.1 | ランジュバン方程式の導出 | 110 |
| 10.2 | 射影演算子法と一般化されたランジュバン方程式 | 113 |
| 10.3 | ロングタイムテール | 118 |
| 第 11 章 | 運動論的手法の輸送現象への応用 | 122 |
| 11.1 | 有限領域の気体の熱伝導 | 122 |
| 11.1.1 | クヌーセン効果 | 122 |
| 11.1.2 | 有限の伝導領域を持つ熱伝導 | 124 |
| 11.2 | 有限領域での電気伝導 | 126 |
| 11.2.1 | ランダウアー公式 | 126 |
| 11.2.2 | グリーン・久保公式によるランダウアー公式の導出 | 128 |
| 11.3 | 熱伝導と電気伝導のカップリング | 133 |
| 11.4 | まとめにかえて | 138 |
| | 演習問題の略解 | 140 |
| | 参考文献 | 156 |
| | 索引 | 158 |

第 1 章

歴史的概観

本章では 19 世紀にボルツマン (Boltzmann) によって非平衡統計力学が創始される前段階での歴史をまとめる。特に不可逆な発展を预言する熱力学と可逆な力学の間の一見した矛盾を紹介し、その研究目的を明らかにする*¹⁾。

1.1 はじめに

平衡状態における統計力学と熱力学は既に完成した学問体系であり、その正しさは疑う余地のないものである。平衡熱力学で実現が预言される状態は系を孤立させて考えた際に最もランダムであるエントロピー最大の状態であるが、我々の生きている世界ではそこかしこに秩序があり、平衡統計力学や平衡熱力学と異なる何かによって世の中の動きが決まっているのではないかと思わせる。実際、シュレディンガー (Shrödinger) は彼の著書 “What is life?” の中で「生物は負のエントロピーを食べている」という記述をしている*²⁾。物理学の泰斗によるこのような発言は、生物学やそれを支配するであろう物理学の記述には平衡状態の熱力学とは別の論理である非平衡物理学が必要であることを示唆している。

非平衡統計力学の目的は、平衡から離れた現象に対して統計力学的手法を適用し、その一般的枠組を構成しようというものである。そもそも非平衡統計力学は 20 世紀初頭のギブス (Gibbs) による非平衡統計の完成より以前から研究されているように長い歴史を持つが、未だに完成に至っていない学問である。非平衡統計力学に関する良書は洋の東西を問わず多々あるが、何れも統一したスタイルがないことがこの学問の未熟さと多彩さを表しているのではなからうか。

多くの学生によって、熱力学が非平衡統計によって基礎づけられる、と多くの場合誤解されている。実際のところ非平衡統計は熱力学第二法則のような安

*¹⁾ 本書の歴史的記述はほぼ文献^{[1], [2]}に依る。

*²⁾ E. Shrödinger, *What is life?* (Cambridge University Press, Cambridge, 1944).

第 2 章

初等気体論とボルツマン方程式

本章では非平衡物理の中で歴史的に重要な役割を果たした初等気体論の考え
方とボルツマン方程式の導入を試みる^{*1)}。

2.1 平均自由行程

前章ではマクスウェルの統計力学の初等的導入の段階で終わった。いよいよ
ボルツマンが登場する訳であるが、一足飛びに彼の業績を紹介する訳にはいか
ない。ボルツマンの業績を紹介するためにはボルツマン方程式の説明が必要で
あるし、そのためには気体論の初等的な考え方に慣れておく必要がある。

前章で述べた通り、クラウジウスは衝突間に粒子が進む平均的距離として平
均自由行程を導入した。その考え方を説明するために粒子直径まで相互作用が
なく、粒子は無限に硬いというハードコア系を例にとって説明する。ハードコ
ア系の気体では、粒子は自由空間中を他の粒子の影響を受けずに速度 \mathbf{v} で動き、
他の粒子と接触した瞬間に撃力を受ける。粒子直径は全て d とした気体系で A
粒子に着目すると、 A 粒子中心から半径 d の球内に B 粒子の中心が入ると衝突
することになる。

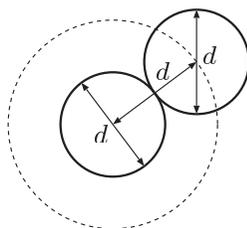


図 2.1 ハードコア粒子の接触.

^{*1)} 本章の記述はどの本にも書いてあるが、他の本を読むならば文献^{[4], [5], [8]~[12]}あたり
が参考になるだろう。

第 3 章

H 定理とエントロピー

本章では 2 章で導入したボルツマン方程式を用いて熱力学第二法則に対応した H 定理を説明する。その上でボルツマン方程式を離れて純粹状態の力学的発展ではエントロピーが増加しないことに触れる。また不等号の成り立つ相対エントロピーを導入して考察を加える。

3.1 H 定理

外力のない系のボルツマン方程式は

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla f = \iint d\mathbf{v}_1 d\sigma v_r (f' f'_1 - f f_1) \quad (3.1)$$

である。また前章と同様に (3.1) 式では

$$f_1 = f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t), \quad f'_1 = f(\mathbf{r}, \mathbf{v}'_1, t) \quad (3.2)$$

という簡略化した表現を用いた。ただし分布関数が粒子の配置変数 \mathbf{q} に依存せず、空間に固定された位置変数 \mathbf{r} に依存している点には注意すべきである。

ボルツマン方程式において熱力学第二法則に対応して成り立つのが H 定理である。その定理を示したボルツマン自身は H 定理はエントロピー増大則を「力学的」に示したものと考えた。しかし、確率分布関数 f を導入している時点でボルツマン方程式は純粹な力学的方程式とは言えず、そのため様々な議論を誘発してしまった。

ここで断熱系における H 定理を証明しておこう。H 関数は*1)

$$H \equiv \iint d\mathbf{v} d\mathbf{r} f \ln f \quad (3.3)$$

*1) Keith J. Laidler, “Energy and the Unexpected” (Oxford Univ. Press, 2002) に依ると、ボルツマンはエントロピーの E を花文字で書いたものとして “H 関数” を導入したが、それが H と誤読されて現在に至っているとのことである。

第 4 章

ボルツマン方程式と流体方程式

本章ではボルツマン方程式そのものの性質について説明し、特に流体極限について論じる。非平衡物理の本筋から外れている上に、やや煩雑な計算を含んでいるので場合によっては読み飛ばして頂いても構わない*1)。

4.1 ボルツマン方程式から流体力学へ

ここで本筋とやや離れるが、ボルツマン方程式がどういう性質を持つかをより詳細に見て行こう。ボルツマン方程式が気体の運動を記述するのであれば、気体分子の持つ平均自由行程よりずっと長いスケールでの変化を表現するマクロな運動も記述できるはずである。実際、このようなマクロスケールの運動を記述する流体力学は、ボルツマン方程式から導出でき、更に粘性率や熱伝導率といった輸送係数も決定できる。このような輸送係数は流体力学の範囲内では決められない。以下ではそのことを簡単に見て行こう。実際に輸送係数を決める手続きは極めて複雑なので、比較的単純なハードコアモデルに限定して考えることにする。

位置 \mathbf{r} 、速度 \mathbf{v} を持つ粒子の分布関数 $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ の従うボルツマン方程式は、外力のない場合に

$$\partial_t f + (\mathbf{v} \cdot \nabla) f = J[f, f_1] \equiv \iint d\mathbf{v}_1 d\sigma v_r (f' f'_1 - f f_1) \quad (4.1)$$

と書ける。ここで $J[f, f_1]$ は分布関数 $f \equiv f(\mathbf{v})$, $f_1 \equiv f(\mathbf{v}_1)$, $f' \equiv f(\mathbf{v}')$, $f'_1 \equiv f(\mathbf{v}'_1)$ の間の衝突積分である。

ボルツマン方程式は複雑な積分・微分方程式なので一般に解を求めることは容易ではない。しかし流体力学スケール L 、平均自由行程 l 、粒径 d の間にス

*1) 本章の内容は多くの本に紹介されている。巻末の文献では^{[5]-[13]}あたりが参考になる。本章では特に文献^[5]の手法を採用した。有限濃度の気体については相関効果の注意深い取り扱いが必要である。

第 5 章

不可逆性をもたらすもの

本章では不可逆性をもたらすものについての雑駁な考察を加えた後、重要な概念であるエルゴード性と混合性について簡単な説明を加える。また混合性を持たないが不可逆性を持つカツツ (Kac) のリングモデルを紹介する。更に熱力学を充たす初期条件から発展し熱力学第二法則を充たす力学系で成り立つ Jarzynski 等式について説明する。

5.1 不可逆性についての考察

今まで数章にわたってボルツマン方程式のやや詳細まで踏み込んで議論してきたが、また非平衡物理の本筋に戻りたい。ボルツマン方程式は歴史的に意味があるばかりでなく、信頼度の高い優れたモデルであるが、様々な仮定に基づいており、その適用範囲には限界がある。より仮定の少ない立場から不可逆性について論じたい。

不可逆であることをもたらす最も本質的かつ大事なことは常に何らかの意味で自由の遁滅、粗視化といったものが関わってくる。自由落下を考えてみれば分かる通り、一自由度の力学系は時間反転対称である。一方、統計力学で扱う対象の殆どは大自由度系であり、多くの場合は「系」と「環境」に分かれ、その間に「熱」のやりとりがある。もっとも「熱」という用語は力学の用語ではなく熱力学によって導入された用語であり、「熱」があれば不可逆というのはボルツマンの本来の目的である力学的に不可逆性を導くためには何も言っていないのに等しい。

一方、観測問題も不可逆性の起源と切り離して論じることはできない。例えば実験では、一個または少数のマーカー粒子の動きを観測するのが普通であり、その際に他の粒子の自由度は陽に扱わない。そのため他の粒子の自由度が「環境」として扱われ、その履歴を問わないことが普通である。環境粒子を完全に観測していない時点で情報の粗視化があり、環境とマーカー粒子の相互作用に

第 6 章

アインシュタインのゆらぎの理論と 相反定理

本章からは非平衡系の最も本質的な特徴を現すゆらぎについて解説をする。歴史に沿って一世紀前のアインシュタインのブラウン運動の理論やゆらぎの理論からスタートすることにしよう。また後半では平衡熱力学量のゆらぎの性質を復習し、ゆらぎの時間相関と相反定理を紹介する。

6.1 アインシュタインのブラウン運動の理論

1905 年はアインシュタインが特殊相対論、光電効果、それからブラウン運動の理論を発表したの奇跡の年である。その三つの論文の中で、最も地味と思われるブラウン運動の理論が最も現代的な意味を失わない理論となっている^{*1)}。

もともとアインシュタインのブラウン運動の理論は分子の実存を示したいという動機に基づいて書かれたものである。驚くなかれ、1905 年においても分子論者はエネルギーと論争の最中であり、ボルツマンは自殺する前であった。論争に決着がついたのは 1909 年にペランの論文によってアインシュタイン理論の正しさが実証されてからである。ペランはその業績によって 1926 年にノーベル賞を受けている。

アボガドロ数の算定には様々な方法がある。例えば 1866 年にマクスウェルは気体論から 4×10^{23} と見積り、1900 年にプランクは光量子論から 6.6×10^{23} とした。しかし気体は目に見えず、まして光量子の実体がはっきりしなかった当時には、これらの評価は分子の実在に対する決定的証拠とはなり得なかった。

ブラウン運動を用いたアボガドロ数 N_A の算定はその一つである。アインシュタインは当時、必ずしも適用範囲が自明でなかった幾つかの式を組み合わせる

*1) ブラウン運動に関連した一連の研究の原論文を英訳したものが、A. Einstein, *Investigations on the Theory of the Brownian Movement*, Dover, 1956 で容易に読める。6.1 節の議論はその本と A. Pais, 'Subtle is Lord..': *The Science and the Life of Albert Einstein*, Michael McGoodwin, 1984 をベースにしている。

第 7 章

ブラウン運動と揺動散逸関係式

本章では前章でアインシュタインが導入したブラウン運動と揺動散逸関係式の関係をもう少し詳しく説明する。そのためにランダムウォークについて簡単に説明し、ブラウン運動を記述するランジュバン方程式とフォッカー・プランク方程式の関係に触れた後にランジュバン系での揺動散逸関係式 (Fluctuation Dissipation Relation : 略して FDR) を説明する*¹⁾。

7.1 ランダムウォーク

格子間隔 l の 1 次元ランダムウォークを考えよう。ランダムウォークとは格子点上にウォーカーがいて、確率 $1/2$ で左右のどちらかの格子点に動く確率モデルである。原点から出発したウォーカーが N ステップ目に原点の右にある格子点 n に到達するには $N \pm n$ を偶数として $(N+n)/2$ 回だけ右に進み $(N-n)/2$ 回を左に戻らなければならない。この条件を充たす場合の数は

$$\frac{N!}{\left(\frac{N+n}{2}\right)! \left(\frac{N-n}{2}\right)!} \quad (7.1)$$

であり、各ステップ毎に左右に割り振る確率 $(1/2)^N$ を考慮すれば N ステップ目にサイト n に到達する確率は

$$P_N(n) = \begin{cases} \left(\frac{1}{2}\right)^N \frac{N!}{[(N+n)/2]! [(N-n)/2]!} & N \pm n : \text{偶数} \\ 0 & N \pm n : \text{奇数} \end{cases} \quad (7.2)$$

で与えられる。

ここで $N \gg N-n \gg 1$ としてスターリング (Stirling) の公式

$$\ln N! = \left(N + \frac{1}{2}\right) \ln N - N - \frac{1}{2} \ln(2\pi) + O\left(\frac{1}{N}\right) \quad (7.3)$$

*1) 本章の内容は文献^{[20]-[22]}をベースにしている。

第 8 章

ゆらぎの定理

前章ではランジュバン系の平衡近傍のゆらぎの持つ性質の概略を紹介した。通常の本では、続いてより一般の系に対する揺動散逸関係式 (FDR) を紹介するのであるが、本書ではゆらぎの定理 (Fluctuation Theorem) について先に紹介してみよう。ゆらぎの定理は Evans, Cohen と Morris の数値計算^{*1)}によって発見され、熱浴のある系については Gallavotti と Cohen^{*2)}によって証明が与えられた非平衡系の新しい定理である。この定理によって可逆力学系から不可逆的な時間発展が生じるというロシュミットのパラドックスが解決した、という見方もある程影響は大きい。もっともゆらぎの定理では純粋な力学系ではなく、熱浴とカップルした系を論じており、また詳細釣合式を仮定している。従って、そこで用いられた議論にどの程度の一般性があるのかは議論の分かれるところだと思う。ここでは Evans と Searles^{*3)}に従った議論を行う。また等温系でゆらぎの定理が成り立つ場合には Jarzynski 等式を導けることを示す。

8.1 熱浴

純粋な力学系を情報損失なしで観測すると熱平衡化しないというのは既に見た通りである。一方、系と熱浴の接触は統計力学の構成で用いられており、接触によって系が熱平衡状態に緩和することは保証されている。熱浴を力学的モデルとして表現する際に使われる典型的な熱浴は三種類ある。一つはランジュバン熱浴である。ランジュバン方程式はよく知られているようにフォッカー・プランク方程式に変換でき、その結果、必ず平衡分布へ緩和する動的モデルとなっている。ランジュバン方程式ははじめから時間反転対称性を破っており、ロシュミットのパラドックスを論じるのには適切でない。次に熱壁も（特に気体論で

*1) D. J. Evans, E. G. D. Cohen and G. P. Morris, Phys. Rev. Lett. **71**, 2401 (1993).

*2) G. Gallavotti and E. G. D. Cohen, Phys. Rev. Lett. **74**, 2694 (1995).

*3) D. J. Evans and D. J. Searles, Adv. Phys. **51**, 1529 (2002).

第 9 章

線形応答理論

ここまでたびたび登場してきた線形応答理論を紹介する。ここでは電気伝導の問題を念頭に置き、ハミルトニアンに摂動が加わった場合にどのように線形応答理論が導かれるのかを詳細に紹介する。また線形応答理論の枠内で KMS 条件や揺動散逸関係式を議論する。最後に熱的摂動が加わったときの線形応答理論にも触れる。

9.1 線形応答論小史

さて既に様々な形で輸送係数をカレントの時間相関関数で表現できる公式が現れてきた。この法則は熱平衡系に外から微小な摂動を加えたときの応答論として一般論としてまとめることが可能である。この線形応答論によって得られた輸送係数の表式は既に述べたボルツマン方程式によって記述できる気体に限定されるものではなく、線形応答に限定すれば全ての系に適用できる法則である。

ここで簡単に線形応答論に至る歴史をまとめておこう^{*1)}。アインシュタインによるブラウン運動の理論の後、ランジュバン (P. Langevin) によってランジュバン方程式が導入されたのが 1908 年である^{*2)}。更に Johnson(1927)^{*3)} は抵抗の両端に発生する揺動起電力を発見し、起電力のゆらぎと抵抗を結びつける Nyquist の定理は 1928 年に提案されている^{*4)}。この Nyquist の定理は第二種揺動散逸関係式に他ならない。また既に触れたオンサーガーの相反定理は 1931 年に発表されている^{*5)}。

一方、古典的なリウビル方程式や量子論的なフォン・ノイマン方程式から粗

*1) 文献 [27], [29], [30] に沿っている。

*2) P. Langevin, C. R. Paris, **146**, 530 (1908).

*3) J. B. Johnson, Nature, **119**, 50 (1927).

*4) H. Nyquist, Phys. Rev. **31**, 101 (1928).

*5) L. Onsager, Phys. Rev. **37**, 405 (1931), *ibid*, **38**, 2265 (1931).

第 10 章

力学からランジュバン方程式へ

本章では力学からランジュバン方程式が如何なる状況で導かれるのかを説明し、厳密にランジュバン方程式が導かれるモデルと射影演算子法による導出を紹介する。また非平衡系の特徴であるロングタイムテールについて説明する。

10.1 ランジュバン方程式の導出

大きなコロイド粒子が流体中に浮遊しているとしよう。小さな流体粒子がランダムにコロイド粒子に衝突する。他に駆動力がない場合に、流体粒子の衝突でコロイド粒子がランダムに運動をするのがブラウン運動である。この場合、粒子系全体を見たらハミルトンの運動方程式に従うことが期待されるが、質量が大きく変化の遅いサスペンションの自由度に着目するとランジュバン方程式に従うことが期待される。遅い変数はブラウン粒子等のような自明なもの他に、保存量、自発的に破れた対称性を示す秩序変数等が考えられるがここではブラウン粒子の解ける系を例としてランジュバン方程式を導出し、その不可逆性と散逸を論じてみよう。

1960年代に森肇や R. Zwanzig によってマイクロ自由度のハミルトン系から遅い自由度に射影することによってランジュバン方程式が導出できることが示された。当初の理論は遅い変数の線形領域に限られていたがその後、非線形領域も扱えるようになった。ここでは Zwanzig によって提出された解けるモデルの例をごく簡単に紹介する^{*1)}。

質量 M のブラウン粒子の位置、運動量を $\{X, P\}$ とし、それ以外の質量 m の熱浴粒子の位置、運動量を $\{x_j, p_j\}$ ($j = 1, \dots, N$) とする。この系のハミルトニアンは

*1) R. Zwanzig, J. Stat. Phys. **9**, 215 (1973).

第 11 章

運動論的手法の輸送現象への応用

本章では 4 章で紹介したボルツマン方程式や 9 章で詳述したグリーン・久保公式を具体的な輸送現象にどのように適用するのかを簡単に紹介する。応用に重きを置いたために煩雑な計算が含まれており、また結論が明確でない問題にも触れることにする。特に焦点を当てるのは有限領域の熱伝導と電気伝導、それから電気伝導と熱伝導の相互の関係である。

11.1 有限領域の気体の熱伝導

4 章でボルツマン方程式を用いた気体の熱伝導問題を詳しく解説した。しかし、異なった温度を持つ二つの平衡系を有限の伝導領域で接続するという熱伝導問題を考えると、接続による温度の不連続性が問題になる。このような温度のつびは格子熱伝導の問題でもよく知られており、普遍的に現れる問題である*¹⁾。この熱力学量の不連続性は平衡系では観測されない現象であり、平衡系の統計熱力学を非平衡系に適用しようとするときに間違いを誘発しやすい。

11.1.1 クヌーセン効果

まず有限の伝導領域の熱伝導問題を論じる前に、異なった温度に保たれた平衡容器を伝導領域の長さが無視できる小孔で繋いだときに生じる熱伝導現象について簡単に紹介しよう。このような現象はクヌーセン (Knudsen) 効果として知られており、多くの教科書で取り上げられている^{[9], [10]}。

片方の容器が高温 (温度 T_H) に、もう片方の容器が低温 (温度 T_L) に保たれているとする。その容器を、小さな断面積を持ち、長さが平均自由行程より十分短い管で繋ぐとする。両方の容器は平衡に保たれているので速度分布関数はそれぞれ

*1) 格子熱伝導に関しては S. Lepri, R. Livi and A. Politi, Phys. Rep. **377**, 1 (2003) を参照のこと。

演習問題の略解

2.1 z 軸方向にゆるい温度差があるとする．温度 $T(z)$ の変化は平均自由行程 l 程度では非常に小さいものと仮定する． $z = 0$ の単位時間，単位面積を通過する熱量 (z 成分) を q とすると，熱伝導率 κ は以下の式を充たす．

$$q = -\kappa \frac{\partial T}{\partial z}. \quad (\text{A.1})$$

内部エネルギー ϵ は，

$$\epsilon(-l \cos \theta) \simeq \epsilon(0) - l \cos \theta \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial z} \right)_{z=0} \quad (\text{A.2})$$

と近似でき， $z = 0$ の単位面を単位時間あたりに通過し，角度が $(\theta, \theta + d\theta)$ の間にあ
る分子数は

$$n \langle v \rangle \cos \theta \frac{1}{2} \sin \theta d\theta. \quad (\text{A.3})$$

$z = 0$ の面を通して， $z < 0$ から $z > 0$ に通過するエネルギーは

$$\begin{aligned} q &= -\frac{1}{2} \langle v \rangle l \frac{\partial \epsilon}{\partial z} \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \\ &= -\frac{1}{3} n \langle v \rangle l \frac{\partial \epsilon}{\partial z} \\ &= -\frac{1}{3} n \langle v \rangle l \frac{\partial \epsilon}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial z} \\ &= -\frac{1}{3} C \langle v \rangle l \frac{\partial T}{\partial z}. \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

ただし $C = nd\epsilon/dT$ を用いた．

気体の単位体積あたりの熱容量を C とすると，熱伝導率は，

$$\kappa = \frac{1}{3} C \langle v \rangle l \quad (\text{A.5})$$

で与えられる．

3.1 リュウビルの定理は本書で何度も出てくる古典力学の基本的な定理である．積分変数の変換に伴うヤコビアンが 1 になることを示すだけなので，単純に行列式を計算すれば確かに位相体積が変化しないことが分かる．しかしここでは流体力学のアナロジーに則った直感的な方法に従って示してみよう．

$6N$ 次元位相体積要素 $\Delta \Gamma_t$ を考える． $\rho(\Gamma_t, t)$ を分布関数とすると $\rho \Delta \Gamma_t$ が位相体積要素中の粒子数である．物質の保存則を考えれば

$$\frac{d(\rho \Delta \Gamma_t)}{dt} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{d\rho}{dt} \Delta \Gamma_t + \rho \frac{d\Delta \Gamma_t}{dt} = 0 \quad (\text{A.6})$$

が成り立つ．一方静止した位相体積要素 $\Delta V = a^{6N}$ を考え，そのうちの 1 変数 q_1 に対する断面 ΔS を「流れる」粒子数は「流速」の q_1 成分 $v_{q_1} = \dot{q}_1$ を用いて $[\rho v_{q_1}(q_1 + a, q_2, \dots, p_{3N}) - \rho v_{q_1}(q_1, q_2, \dots, p_{3N})] \Delta S = \partial(\rho v_{q_1})/\partial q_1 \Delta V$ と表される．他の $6N - 1$ 成分にも同様の式が成り立つので流体力学の連続の式と同様な

参考文献

- [1] L. M. Brown, A. Pais and B. Pippard eds., *Twentieth Century Physics*, AIP Press, 1995 (1章).
- [2] 広重徹, *物理学史 I,II*, 培風館, 1967, 1968 (1章).
- [3] 田崎晴明, *熱力学 – 現代的視点から –*, 培風館, 1989 (1章).
- [4] 戸田盛和, *分子運動 30 講*, 朝倉書店, 1996 (2~4,6,7,11章).
- [5] S. Chapman and T. G. Cowling, *The Mathematical Theory of Non-uniform Gases* (Third Edition), Cambridge University Press, 1970 (2~4章).
- [6] J. A. McLennan, *An Introduction to Nonequilibrium Statistical Mechanics*, Prentice Hall, 1989 (2~4章).
- [7] R. Balescu, *Equilibrium and Nonequilibrium Statistical Mechanics*, John Wiley & Sons, 1975 (2~4章).
- [8] P. Résibois and M. de Leener, *Classical Kinetic Theory of Fluids*, John Wiley & Sons, 1977 (2~4章).
- [9] L. E. Reichel, *A Modern Course in Statistical Physics*, University Texas Press, 1980 (2~4,10,11章).
- [10] E. M. Lifshitz and L. P. Pitaevski, *Physical Kinetics*, Butterworth-Heinemann, 1981 (2~4,11章).
- [11] J. R. Dorfman, *An Introduction to Chaos in Nonequilibrium Statistical Mechanics*, Cambridge University Press, 1999 (2~5章).
- [12] D. Zubarev, V. Morozov and G. Röpke, *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Processes Vol.1 & 2*, Akademie Verlag, 1996, 1997 (2~5章, 9, 11章).
- [13] 北原和夫・吉川研一, *非平衡系の科学 I*, 講談社サイエンティフィック, 1994 (2~4章).
- [14] 川崎恭治, *非平衡と相転移*, 朝倉書店, 2000 (2~4章, 9章).
- [15] 中野藤生・服部真澄, *エルゴード性とは何か*, 丸善, 1994 (5章).
- [16] J. Bricmont, D. Dürr, M. C. Gallavotti, G. Ghirardi, F. Petriccione and N. Zanghi eds., *Chance in Physics: Foundations and Perspective*, Lecture Notes in Physics 574, Springer-Verlag, 2001 (5章).
- [17] C. Jarzynski, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2690 (1997); *J. Stat. Mech.: Theor. Exp.* P09005 (2004) (5,8章).
- [18] 北原和夫, *非平衡系の統計力学*, 岩波書店, 1997 (3章).
- [19] ランダウ・リフシッツ, *統計物理学 (第3版)*, 岩波書店, 1980 (6章).
- [20] 戸田盛和, 久保亮五編, *統計物理学 (岩波現代物理学の基礎第2版)*, 岩波書店, 1978 (7,9, 10章).

- [21] 北原和夫, 非平衡系の科学 II, 講談社サイエンティフィック, 1994 (7章).
- [22] 藤坂博一, 非平衡系の統計力学, 産業図書, 1998 (7,10章).
- [23] 鈴木淳史, 現代物理数学への招待 – ランダムウォークからひろがる多彩な物理と数理, 臨時別冊・数理科学 SGC ライブラリ 47, 2006 (7章).
- [24] D. J. Evans and D. J. Searles, *Adv. Phys.* **51**, 1529 (2002) (8章).
- [25] Wm. G. Hoover, 小竹進監訳, 志田晃一郎訳, 計算統計力学, 森北出版, 1999 (8章).
- [26] C. Jarzynski, *J. Stat. Phys.* **98**, 77 (2000) (8章).
- [27] 橋爪夏樹, 統計力学の発展と久保理論, 統計力学の進歩, 裳華房, 1981 (9章).
- [28] 鈴木増雄, 統計力学, 岩波書店, 1994 (9章).
- [29] 一柳正和, 不可逆過程の物理: 日本統計物理学史から, 日本評論社, 1999 (9,11章).
- [30] 中嶋貞雄, 日本物理学会誌, **51**, 699 (1996)
[http://wwwsoc.nii.ac.jp/jps/jps/butsuri/50th/noframe/50\(10\)/50th-p699.html](http://wwwsoc.nii.ac.jp/jps/jps/butsuri/50th/noframe/50(10)/50th-p699.html)
 (9,11章).
- [31] R. M. Zwanzig, *J. Stat. Phys.* **9**, 215 (1973) (10章).
- [32] 関本謙, 揺らぎのエネルギー論, 岩波書店, 2004 (10章).
- [33] R. Zwanzig, *Nonequilibrium Statistical Mechanics*, Oxford University Press, 2001 (7章,10章).
- [34] J.-P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, 2nd Edition, Academic Press, 1990 (10章).
- [35] 川畑有郷, メゾスコピック系の物理学, 培風館, 1997 (11章).
- [36] 勝本信吾, メゾスコピック系, 朝倉書店, 2003 (11章).
- [37] 川畑有郷, 川村清編, 物理学会論文選集 III, メゾスコピック系 (11章).
- [38] 山田耕作, 凝縮系における場の理論: フェルミ液体から超伝導へ, 岩波書店, 2002.
- [39] A. M. Zagoskin, *Quantum Theory of Many-Body Systems*, Springer-Verlag, 1998.
- [40] 高田康民, 多体問題, 朝倉書店, 1999.
- [41] 西川恭治, 森弘之, 統計物理学, 朝倉書店, 2000.
- [42] 土井正男・小貫明, 高分子物理・相転移ダイナミクス, 岩波書店, 1992.
- [43] A. Onuki, *Phase Transition Dynamics*, Cambridge University Press, 2002.
- [44] 太田隆夫, 非平衡系の物理学, 裳華房, 2000.
- [45] M. Doi and S. F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics*, Oxford University Press, 1986.
- [46] 早川尚男, 散逸粒子系の力学, 岩波書店, 2003.

索引

ア

アインシュタイン 2, 9, 10, 64–67, 74
アインシュタインの規約 29, 67, 72
アボガドロ 5, 6
アボガドロ数 6, 64–67
ウィーナー・ヒンチンの定理 10, 75–77, 91
エネルギー 8, 64
エルゴード仮説 21, 53, 54
エルゴード性 9, 51, 53–56
エントロピー 1–5, 8, 9, 17, 18, 20–25, 52, 56, 57, 59, 67–69, 85, 86, 88, 93, 94, 134
エントロピー生成率 86, 88, 90, 94, 134
オイラー方程式 30
オンサーガー 2, 72, 97, 134, 138
温度 3–6, 20, 28, 34, 49, 119, 128

カ

カノニカル 53, 62, 93
ギブス 1, 18, 22, 23, 25
局所平衡 30–32, 50, 71, 108, 119
クヌーセン効果 122
久保亮五 91, 98, 99, 127, 138
クラウドジウス 3, 4, 6, 11
グリーン・久保公式 10, 48, 91, 92, 99, 104, 109, 122, 128, 129, 133
混合性 9, 51, 53–57

サ

再帰定理 20
再帰パラドックス 20
時間相関 64, 70, 97, 98, 105, 107
時間反転 19–21, 28, 51, 57, 83–88, 92–95
射影演算子法 10, 110, 113
シャノンエントロピー 18
自由エネルギー 4, 5, 59, 95
ジュール 3, 6
シュレディンガー 1

シュレディンガー方程式 23, 24, 132
準エルゴード仮説 54
衝突不変量 19, 28, 32, 39
ストークスの抵抗則 65, 73, 146
ストレステンソル 14, 29, 30, 32, 37, 46, 48
ゼロ固有関数 32
線形応答 2, 9, 10, 47, 49, 56, 89, 91, 97–99, 102, 108, 130, 138
線形化ボルツマン方程式 31, 32, 135
相対エントロピー 9, 17, 25, 26
相反定理 2, 10, 64, 72, 95, 97, 134, 138
速度相関 119
測度論的不可分性 55, 56
ソニン多項式 35, 42, 43, 124

タ

第二法則 1–4, 8, 14, 51, 59, 60, 85, 95
チャップマン・エンスコグ法 31, 46, 47, 108
ツェルメロ 20, 21
電気伝導率 10, 98, 104, 134, 136–138
等重率の原理 53
トレース 23, 25, 26

ナ

中野藤生 91, 98
ナビエ・ストークス方程式 46
熱伝導率 2, 9, 10, 16, 27, 34, 37, 38, 40, 46, 48, 50, 138, 140, 144
熱浴 10, 60–62, 83–85, 87, 89, 90, 92–96
熱力学 1–6, 8, 9, 51, 59, 61, 64, 65, 69, 70
粘性率 2, 9, 13, 14, 16, 27, 31, 37, 38, 46, 50, 144
ノイズ 77, 78, 80, 82, 117

ハ

バーコフの定理 55
ハードコア 11–13, 15, 16, 27, 28, 38
ハミルトニアン 22, 53, 54, 60, 61, 84, 89, 90,

92, 93, 95, 97, 99, 100, 108, 110, 115
パワースペクトル 76, 77, 80, 105, 107
非平衡統計 1, 2, 6, 8, 9, 98, 138, 139
フォッカー・プランク方程式 10, 74, 77-79, 98
フォン・ノイマン方程式 24, 97, 99
不可逆性 2, 3, 8, 9, 51, 52, 56, 57
ブラウン運動 9, 64, 74-76, 110
プランク 20, 21, 64
平均自由行程 6, 9, 11-13, 27, 122, 124, 126
平衡統計力学 1
ペラン 8, 9, 64, 66
ポアンカレ 20, 57
ボルツマン 1, 8, 11, 14, 15, 17, 18, 20, 21, 49,
51-53, 64, 67
ボルツマン定数 7, 133
ボルツマン方程式 8, 9, 11, 14, 16-18, 20, 26,
27, 30-32, 46, 49-51, 57, 97, 98, 108, 122, 133,
138, 141

マ

マクスウェル 6-8, 11, 13, 30, 64, 70
マクスウェル分布 6-8, 12, 14, 18, 20, 50
マイクロカノニカル 53-55
密度 28, 29, 119
森肇 110

ヤ

ヤコビアン 62, 87
輸送係数 2, 9, 10, 27, 31, 38, 46, 47, 49, 50, 67,
72, 91, 97, 98, 109

ゆらぎ 10, 64, 67-71, 83
ゆらぎの定理 2, 10, 83-86, 89-92, 94-96
揺動散逸関係式 10, 67, 74, 79, 82, 83, 97, 98,
105, 112

ラ

ランジュバン方程式 10, 71, 72, 74, 77, 78, 83,
84, 92, 110, 112, 113, 117, 118, 154
ランダウアー公式 126-128, 132, 133
ランダムウォーク 10, 74, 75, 82
流速 28, 119
流体方程式 14
リュウビルの定理 19, 22, 23, 52, 62, 63, 94, 115,
140-143
リュウビル方程式 22, 49, 54, 56, 97, 108
リングモデル 51, 56, 57, 112
ロシュミット 6, 20, 21
ロシュミットのパラドックス 20, 21, 83, 84, 86,
95
ロングタイムテール 10, 49, 50, 110, 118, 121

欧字

FDR 74, 83, 105-107
H 関数 14, 17, 18, 20, 26
H 定理 9, 14, 17, 18, 20, 26, 49
Jarzynski 等式 2, 9, 10, 51, 59-63, 83, 92, 94-
96, 152, 153
KMS 条件 10, 97, 105
Nosé-Hoover 熱浴 84, 85, 89
Zwanzig 110, 113

著者略歴

早川 尚男

はやかわ ひさお

- 1962 年 名古屋で生まれる
1986 年 京都大学理学部物理学科卒業
1988 年 神戸大学大学院理学研究科修士課程修了（理学修士）
1991 年 九州大学大学院理学研究科博士後期課程修了（理学博士）
1991 年 東北大学理学部助手
1996 年 京都大学大学院人間・環境学研究科助教授
2003 年 京都大学大学院理学研究科助教授
2006 年 京都大学基礎物理学研究所教授
現在に至る

専門 非平衡物理，粉体物理，輸送現象の理論

主要著書

散逸粒子系の力学（岩波書店，2003）

臨時別冊・数理科学 SGC ライブラリ- 54

『非平衡統計力学』（電子版）

著者 早川 尚男

2017 年 3 月 10 日 初版発行 ISBN 978-4-7819-9918-0

この電子書籍は 2007 年 3 月 25 日初版発行の同タイトルを底本としています。

数理科学編集部

発行人 森平敏孝

TEL.(03)5474-8816

FAX.(03)5474-8817

ホームページ <http://www.saiensu.co.jp>

ご意見・ご要望は sk@saiensu.co.jp まで。

発行所 © 株式会社 サイエンス社

TEL.(03)5474-8500 (代表)

〒151-0051 東京都渋谷区千駄ヶ谷 1-3-25

本誌の内容を無断で複写複製・転載することは、著者および出版者の権利を侵害することがありますので、その場合にはあらかじめサイエンス社著作権担当者あて許諾をお求めください。

組版 ビーカム