

非保存系の力学

東海大理 渡辺恒夫

(6月19日受理)

線形応答理論は、外力が力学的であるときにはもちろんであるが、¹⁾熱力学的である場合にも成立することが予想されている。²⁾ここでは、³⁾この問題について力学の原理にまでさかのぼって考えてみた。

1. Hamilton の運動方程式

微小仮想変位で、系がなされた仕事を W ，その前後での運動エネルギーの差を δK とすると，Hamilton の原理は

$$\int_{t_0}^{t_1} (\delta K + W) dt = 0 \quad (1)$$

ここで時刻 t_0 ， t_1 で系は変化してないものとする。

(1) で、系が保存系のときには、 W は途中の過程に依存しないから

$$W = -\delta U \quad (2)$$

であり、 U はポテンシャルエネルギーと呼ばれる。

系が非保存系のときには、 W は途中の過程に依存するから、次のような式で表わせるとする。すなわち

$$W = -\delta U + \lambda \delta \phi \quad (3)$$

このとき (1) は

$$\int_{t_0}^{t_1} (\delta L + \lambda \delta \phi) dt = 0 \quad (4)$$

ここで $L = K - U$ は Lagrangian である。

系の自由度 f ，一般化座標 q_r ，一般化速度 $\dot{q}_r$ とすると，(4) から Lagrange の方程式を得る

$$\frac{d}{dt}(\partial L / \partial \dot{q}_r + \lambda \partial \phi / \partial \dot{q}_r) - (\partial L / \partial q_r + \lambda \partial \phi / \partial q_r) = 0$$

$$(r = 1, 2, \dots, f)$$
(5)

さらに、一般化運動量 p_r を

$$p_r = \partial L / \partial \dot{q}_r + \lambda \partial \phi / \partial \dot{q}_r$$

$$(r = 1, 2, \dots, f)$$
(6)

で定義すると、(5)、(6) から

$$\delta(\sum_r p_r \dot{q}_r - L) - \lambda \delta \phi = \sum_r (\dot{q}_r \delta p_r - \dot{p}_r \delta q_r)$$
(7)

となり、(6) によって

$$H(p, q, t) = \sum_r p_r \dot{q}_r - L(\dot{q}, q, t)$$

$$A(p, q, t) = \lambda(\dot{q}, q, t)$$
(8)

$$\Phi(p, q, t) = \phi(\dot{q}, q, t)$$

とすると、次の Hamilton の運動方程式を得る：

$$\dot{p}_r = -\partial H / \partial q_r + A \partial \Phi / \partial q_r$$

$$\dot{q}_r = -\partial H / \partial p_r - A \partial \Phi / \partial p_r$$

$$(r = 1, 2, \dots, f)$$
(9)

また (9) を使って次式をも得る：

$$dH/dt - A d\Phi/dt = \partial H / \partial t - \partial \Phi / \partial t$$
(10)

2. Liouville の定理

Γ 空間内の位相点の群れについて、位相体積素片 $d\Gamma$ 内に一つの位相点を見出す確率を

$$\rho(p, q, t) d\Gamma$$
(11)

で定義する。 ρ は確率密度といわれ、次の保存則が成立つ、

$$\begin{aligned}\partial \rho / \partial t &= -\sum_r (\partial \dot{p}_r \rho / \partial p_r + \partial \dot{q}_r \rho / \partial q_r) \\ &= [H, \rho] - A [\Phi, \rho] - [\Phi, A] \rho\end{aligned}\quad (12)$$

ここで $[,]$ は Poisson の括弧式である。

また $d\rho/dt$ は、(12) を使って

$$\begin{aligned}d\rho/dt &= \partial \rho / \partial t + \sum_r (\dot{p}_r \partial \rho / \partial p_r + \dot{q}_r \partial \rho / \partial q_r) \\ &= -\rho \sum_r (\partial \dot{p}_r / \partial p_r + \partial \dot{q}_r / \partial q_r) \\ &= -[\Phi, A] \rho\end{aligned}\quad (13)$$

となる。保存系におけるように $d\rho/dt=0$ にはならない。

一方、定義式 (11) から

$$1 = \int \rho \, d\Gamma \quad (14)$$

いま $t=0$ で、 $d\Gamma = d\Gamma_0$, $p=p_0$, $q=q_0$, $\rho=\rho_0$ とすると、 $p=(p_0, q_0, t)$, $q=q(p_0, q_0, t)$ であるから、

$$d\Gamma = D \, d\Gamma_0 \quad (15)$$

ここで $D = \partial(p, q) / \partial(p_0, q_0)$ の Jacobian である。したがって (14) は、

$$1 = \int \rho \, d\Gamma = \int \rho \, D \, d\Gamma_0 = \int \rho_0 D_0 \, d\Gamma_0 \quad (16)$$

ここで $D_0 = \partial(p_0, q_0) / \partial(p_0, q_0) = 1$ 。

(16) から

$$\rho \, D = \rho_0 \, D_0 = \text{const.} \quad (17)$$

あるいは

$$-\rho^{-1} d\rho/dt = D^{-1} dD/dt \quad (18)$$

(13) を使って

$$dD/dt = [\Phi, A] D \quad (19)$$

以上, (13), (19) から Liouville の定理は成立しないことがわかる。これは $\lambda \delta \phi$ が導入されているためである。

3. Liouville 方程式

系のエントロピー S は

$$S = - \int k \log \rho \rho d\Gamma \quad (20)$$

で表わされる。また

$$S = \int s(p, q, t) \rho d\Gamma \quad (21)$$

であるから,

$$s = -k \log \rho \quad (22)$$

と置くことができる。ここで $s(p, q, t)$ は (微視的) エントロピーである。

(21) から

$$\begin{aligned} dS/dt &= \int \partial s \rho / \partial t d\Gamma \\ &= \int (\rho \partial s / \partial t + s[H, \rho] - sA[\Phi, \rho] - s\rho[\Phi, A]) d\Gamma \end{aligned} \quad (23)$$

ここで ρ は極限で 0 であるとすれば,

$$\begin{aligned} \int s[H, \rho] d\Gamma &= \int [s, H] \rho d\Gamma \\ \int sA[\Phi, \rho] d\Gamma &= \int (s[A, \Phi] \rho + [s, \Phi] A \rho) d\Gamma \end{aligned} \quad (24)$$

であるから, (23) は

$$dS/dt = \int \rho ds/dt d\Gamma \quad (25)$$

となる。もし, 熱的に孤立した系のみに限るとすれば, 系の (微視的) エントロピープロダクション σ は

(81)

$$ds/dt = \sigma \quad (26)$$

とおける。

以上, (13), (22) と (26) から (12) は

$$\partial \rho / \partial t = [H, \rho] - \Lambda [\Phi, \rho] - k^{-1} \sigma \rho \quad (27)$$

これは, 仮定 (3) のもとにおける Liouville 方程式といえるだろう。

ここで (27) を位相空間内で積分すると, 左辺, および右辺第一項は零となるから, (25), (26) から

$$\begin{aligned} dS/dt &= \int \sigma \rho d\Gamma = -k \int \Lambda [\Phi, \rho] d\Gamma \\ &= \int \Lambda [\Phi, s] \rho d\Gamma \geq 0 \end{aligned} \quad (28)$$

ここで等号は可逆変化のときで, このとき一般に,

$$[\Phi, s] = 0 \quad (29)$$

でなければならない。

4. 線形応答理論 (熱的乱れにたいする)

$t = -\infty$ で平衡状態にあった系が, 熱力学的外力によって乱されたとする。
外力は十分小さいとすると

$$\begin{aligned} \rho &= \rho_0 + \rho' + \dots \\ \Phi &= \Phi_0 + \Phi' + \dots \\ \Lambda &= \Lambda_0 + \Lambda' + \dots \end{aligned} \quad (30)$$

とおける。

(30) によって (27) は

$$[H, \rho_0] = 0 \quad (31)$$

$$\partial \rho' / \partial t = [H, \rho'] - k^{-1} (\Lambda_0 [s_0, \Phi'] + \sigma') \rho_0 \quad (32)$$

ここで $\Phi_0 = \text{一定}$, $\sigma' = k [\Phi', \Lambda_0]$ とした。

(31) から平衡状態の確率密度 ρ_0 が求められ, (32) から熱力学的外力によって乱された系の第一近似の確率密度 ρ' が得られる。 ρ_0 が既知だとすると

$$\rho' = -k^{-1} \int_{-\infty}^t e^{-iL(t-t')} (A_0[s_0, \Phi'] + \sigma') \rho_0 dt' \quad (33)$$

ここで L は Liouville 演算子で

$$Lg = i[H, g] \quad (34)$$

いま単位体積の系を考え, 熱力学的外力によって生じた flux $j_\mu(p, q)$ の平均値を J_μ とすると,

$$\begin{aligned} J_\mu &= -k^{-1} \int d\Gamma \int_{-\infty}^t j_\mu(p, q) e^{-iL(t-t')} (A_0[s_0, \Phi'] + \sigma') \rho_0 dt' \\ &= -k^{-1} \sum_\nu \int_{-\infty}^t \langle j_\mu(t-t') j_\nu(0) \rangle dt' X_\nu \\ &\quad - k^{-1} \int_{-\infty}^t \langle j_\mu(0) e^{-iL(t-t')} A_0[s_0, \Phi'] \rangle dt' \end{aligned} \quad (35)$$

ここで

$$j_\mu(t) = e^{iLt} j_\mu = e^{iLt} j_\mu(0) \quad (36)$$

そして

$$\langle \dots \rangle = \int (\dots) \rho_0 d\Gamma \quad (37)$$

σ' にたいしては, 次の関係を仮定した

$$\sigma' = \sum_\nu j_\nu(p, q) X_\nu \quad (38)$$

ここで, X_ν は熱力学的外力である。

一方, 現象論的方程式は, $L_{\mu\nu}$ をその係数とすると,

$$J_\mu = \sum_\nu L_{\mu\nu} X_\nu \quad (39)$$

であるから, (35) と等置すると $L_{\mu\nu}$ を得ることができる。

最初に, $dS/dt = 0$ の場合について考える。このとき (29) が成立すればよいから

$$A \delta \Phi = \tau \delta s \quad (40)$$

と置くことにする。(40) によって

$$\begin{aligned} L_{\mu\nu} &= -k^{-1} \int_{-\infty}^t \langle j_{\mu}(t-t') j_{\nu}(0) \rangle dt' \\ &= -k^{-1} \int_{-\infty}^t \langle j_{\mu}(0) j_{\nu}(t'-t) \rangle dt' \end{aligned} \quad (41)$$

であるから, Onsager の相反定理

$$L_{\mu\nu} = L_{\nu\mu} \quad (42)$$

は一般には成立してないことがわかる。

ここで (40) の τ について考えよう。まず (10) から

$$[s, H] = ds/dt - \partial s / \partial t$$

これは, (13), (22), (26) から

$$[s, H] = k[s, \tau] - \partial s / \partial t \quad (43)$$

となる。 s が t を陽にふくまないとすれば (43) は

$$[s, H] = k[s, \tau]$$

したがって

$$H = k\tau \quad (44)$$

とすることができる。すなわち, τ は (微視的) 温度に相当するような量である。一般には, τ は (43) から求められ, (44) のように簡単にはならない。

次に $ds/dt > 0$ の場合について考えてみよう。このとき係数 $L_{\mu\nu}$ は (42) を満たしていなければならない。そこで, 次のように置くことにする

$$A_0[s_0, \Phi'] = \sum_{\nu} j'_{\nu}(p, q) X_{\nu} \quad (45)$$

そして

$$j'_{\nu}(-t) = j_{\nu}(t) \quad (46)$$

ここで A_0, Φ' は (38), (45), (46) とから求められることになる。

さて, (35), (39) から

$$L_{\mu\nu} = -k^{-1} \int_{-\infty}^t (\langle j_{\mu}(t-t') j_{\nu}(0) \rangle + \langle j_{\mu}(0) j_{\nu}(t-t') \rangle) dt' \quad (47)$$

となるが, この式は (42) を満たしている。

5. 連続体の中の系

このときの運動方程式として, 次のような形が考えられる

$$\begin{aligned} \dot{p}_r &= -\partial H / \partial q_r + \tau \partial s / \partial q_r - \beta_r \dot{q}_r \\ \dot{q}_r &= \partial H / \partial p_r - \tau \partial s / \partial p_r \\ (r &= 1, 2, \dots, f) \end{aligned} \quad (48)$$

ここで β_r は, 連続体媒質と系との間の相互作用を表わす摩擦力の係数である。

このときの Liouville 方程式は

$$\begin{aligned} \partial \rho / \partial t &= [H, \rho] - [s, \tau] \rho + \sum_r \beta_r (\partial / \partial p_r (\partial H / \partial p_r \cdot \rho) \\ &\quad + \partial / \partial p_r (k \tau \partial \rho / \partial p_r)) \\ &= [H, \rho] + \sum_r \beta_r \dot{q}_r \partial \rho / \partial p_r - \sigma \rho / k \end{aligned} \quad (49)$$

ここで

$$\sigma = k[s, \tau] - k \sum_r \beta_r \partial \dot{q}_r / \partial p_r \quad (50)$$

したがって

$$dS/dt = \int \sigma \rho d\Gamma = \sum_r \int \beta_r \dot{q}_r \partial \rho / \partial p_r d\Gamma \quad (51)$$

また (10) に相当する式は

$$dH/dt - \tau ds/dt = \partial H / \partial t - \tau \partial s / \partial t - \sum_r \beta_r \dot{q}_r^2 \quad (52)$$

いま $\tau = T$ (一定), $D_r = \beta_r kT$ とすると (49) は

$$\partial \rho / \partial t = [H, \rho] + \sum_r (\beta_r \partial / \partial p_r (\partial H / \partial p_r \cdot \rho) + D_r \partial^2 \rho / \partial p_r^2) \quad (53)$$

この式は形の上では位相空間での Fokker-Planck の式になっているが、
(6), (8) からわかるように $\partial \phi / \partial \dot{q}_r \neq 0$ のときには

$$H(p, q, t) = \sum_r p_r^2 / 2m + U(q, t) \quad (54)$$

のようにはないので (53) は Fokker-Planck の式ではない。しかし、
もし、個々の分子が運動法則に従わず、(48), (54) に従って運動するのなら (53) は Fokker-Planck の式である。このことは、平均運動について考えるならば、考えられないことはない。

(48) の特別な場合として、 $\partial s / \partial q_r = 0$, $\partial s / \partial p_r = 0$ について考えてみる。まず、

$$\begin{aligned} \dot{p}_r &= -\partial H / \partial q_r - \beta_r \dot{q}_r \\ \dot{q}_r &= \partial H / \partial p_r \\ (r &= 1, 2, \dots, f) \end{aligned} \quad (55)$$

Liouville 方程式は

$$d\rho/dt = \partial \rho / \partial t = -\sigma \rho / k \quad (56)$$

(50), (54), (55) から

$$\sigma = -k \sum_r \beta_r / m \quad (57)$$

したがって (17), (56) そして (57) から

$$D = \text{const.} \rho^{-1} = \text{const.} e^{-t/\tau_0} \quad (58)$$

($\tau_0^{-1} = \sum_r \beta_r / m$) である。

これは、位相体積が時間とともに指数関数的に減少することを示している。

渡 辺 恒 夫

参 考 文 献

- 1) R.Kubo : J.Phys. Soc. Japan 12 (1957) 570
- 2) R.Kubo, M.Yokota and S.Nakajima : J.Phys. Soc. Japan 12 (1957) 1203
- 3) S.Nakajima : Prog. Theor. Phys. 20 (1958) 948