ブラウン運動と確率過程

早稲田大学先進理工学部物理学科 1 年
加藤 愛理

2009 年 11 月

1 はじめに

このプリントでは, 講義を聞く際に前もって知っておいてほしいことや, 手を動かすところを中心に書くことにする. このプリントと講義では, ブラウン運動に関連する事項の説明は, 決して一本道ではない. むしろ網の目のように結びついている. このプリントで扱うこと同士はあまり結びつかないかもしれないが, 講義と合わせてみて, ブラウン運動がいかに一般的でありそれ故重要であるかということを感じ取り, 様々な理論間の関係などを想像してもらえたら幸いである.

2 ブラウン運動導入

2.1 ブラウン運動とは

ブラウン運動は微粒子*1が熱運動している溶媒分子との衝突によって不規則にジグザグ運動を行うことである. 高校でコロイドを習ったときに, ブラウン運動を実際に観察した人も多いと思う. ブラウン運動は 1828 年に植物学者 Robert Brown によってはじめて発見された現象とされている. アインシュタインが 1905 年にブラウン運動の論文を出したことはよく知られているが, もちろんその間に科学者の間で何もなかったわけではない.

2.2 19 世紀になされた実験からわかった性質

発見後, その当時は物質が分子や原子でできているとは知られていなかったので, ブラウン運動の原因を知るために多くの科学者が詳しい実験観察を行った. その結果以下のブラウン運動の性質が確かめられた.
1. ブラウン粒子の軌跡は至るところで微分不可能 (Perrin による表現) である.
2. 粒子が小さいほど動きが激しい.
3. ブラウン粒子どうしは, その直径より短い距離にまで接近しても独立な運動をする.
4. 粒子の組成および密度による効果は見られない

*1 μ m オーダーなど. 溶媒分子の熱運動による衝突が全く等方的とは見なせないが, 非常に短い時間間隔でランダムな方向から溶媒分子がぶつかってくる粒子. ブラウン運動する粒子をブラウン粒子と呼ぶ. このような曖昧な書き方をすると数学を専門をする人には気持ち悪いかもしれないが, 溶媒分子と粒子がどれくらいの大きさの比だとブラウン運動であるなどと定量的にくぎることは名前の問題なので物理的には意味がないし, ランダムさを定義するのも物理的に理解するだけなら必要ないと思われる.

5. 液体の粘性が小さいほど動きは激しい
6. 温度が高くなれば運動は激しくなる
7. 運動は決して止まらない
8. 粒子が一個しか水に浮かんでなくても運動している
9. 電磁場をかけても運動は影響を受けない

これらは, 原子の存在を知っている我々にとっては当たり前に思えるかもしれない. でも逆にこれだけで原子分子の存在をいえるだろうか? これだけわかっていたのに, 原子論の決め手になれなかったのはどうしてだろうか?

2.3 アインシュタインがブラウン運動を研究した理由

マクスウェルやボルツマンにより気体分子運動論が作られ, アボガドロ数も求められた. 量子仮説のきっかけとなったプランクの内挿式からも, 異なる 2 つの温度 T(または波長λ) について放射強度を測定すれば N_A が求まる (もちろんプランク定数 h も求まる). しかし原子や分子の存在が確定されていない以上, 物事は連続であるとの信念を持つマッハらは原子の存在は説明の便宜上のものと考えていた. 原子論は仮説のままだった. そこでアインシュタインは, 原子の存在を理論的に確固たるものとしたかった. アインシュタインは 1905 年に発表した当時, 彼が想像した現象が"ブラウン運動"として既に科学者により観察され実験が重ねられていたものだとは知らなかった.

2.4 当時の原子論者を悩ませたこと

気体分子運動論で絶対温度が分子の並進運動のエネルギーの平均であることがわかっていた. つまり温度 T の気体分子 1 個あたりの並進運動エネルギーの平均は $\frac{3}{2}k_BT$, そして 1 自由度あたりの運動エネルギーが $\frac{1}{2}k_BT$ である. また, 液体分子とブラウン粒子が熱平衡状態だとすると, 液体分子の並進運動エネルギーとブラウン粒子の並進運動エネルギーは等しくなる. これをエネルギー等分配則という. これによると,1 自由度あたり常温で 10^{-21}[J]位のオーダーになる.一方, ブラウン粒子の直径は $1[\mu\mathrm{m}] = 10^{-6}[\mathrm{m}]$くらい, 密度を数[g/cm^3]とするとブラウン粒子の質量 m は 10^{-15}[kg]位として構わないだろう.速度の測定は難しいが 19 世紀の実験から 1 分間に 10[μm] 程度動くと観察されたので, 10^{-7}[m/s]として良いだろう.19 世紀の実験のデータが 1 次元 2 次元か 3 次元か知らないが, ともかくブラウン粒子の運動エネルギーは 10^{-29}[J]位と求まる.エネルギー等分配則で予想される値から桁外れに小さい.上の議論で何がおかしいのだろうか？ただしエネルギー等分配則は成り立つものとする.

3 ブラウン運動に関する解析的な式

ブラウン粒子の運動は

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt \tag{1}$$

を満たしている.(D は拡散係数) $\langle x^2 \rangle$ は x^2 の空間的な平均を表す. 時刻 0 から t までの間の移動距離の二乗平均 $\langle x^2 \rangle = 2Dt$ は時刻 t に比例するという意味である. ブラウン運動の様子から想像されるように, 個々の粒

子の変位を調べることは意味がないが平均のみが意味を持つことに注意したい.

4　拡散方程式

4.1　粒子保存則

単位体積当たりの粒子の個数を n とする. 単位時間に単位面積を通って拡散方向へ拡散する粒子の個数を J とする. n と J の定義から粒子保存則

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} \tag{2}$$

が成り立つ.

4.2　フィックの法則

$$J = -D\frac{\partial n}{\partial x} \tag{3}$$

をフィックの法則という. これは実験式である. 単位体積当たりの粒子数 n は濃度と対応しているから, 濃度勾配が粒子の移動の原因であるといっている. この現象を我々は拡散と呼ぶから,D を拡散係数という.

4.3　拡散方程式

フィックの法則と粒子保存則から J を消去すると拡散方程式 (または熱伝導方程式)

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \tag{4}$$

を得る.n と粒子の濃度ρと置き換えても成り立つ. この偏微分方程式の解は,

$\rho(x,0) = 0 \quad if \quad x \neq 0$
$\int_{-\infty}^{\infty} \rho(x,t)dx = 1 \quad for \quad \forall t$ の条件の下で

$$W(x,t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}}\exp(-\frac{x^2}{4Dt}) \tag{5}$$

となる. つまり,拡散方程式の解は x に関してガウス型といえる.

5　ランダムウォークのモデル

一次元の離散的なランダムウォークのモデルを考える.粒子が原点から出発して, 1 ステップτに $+\,a$ または $-\,a$ 進むものとする ($a > 0$). $+\,a$ であるか $-\,a$ であるかの確率は 1/2 ずつとする.n ステップ後 ($n\tau$ [s] 経過) には総移動距離は na であるが位置は na とは限らない.n ステップ後に位置 l(a の整数倍) にいる確率を $W(l,n)$ とすると次のようになる.ただし $\mid l \mid \leq na$ である.

$$W(l,n) = \frac{n!}{(\frac{n+l}{2})!(\frac{n-l}{2})!}(\frac{1}{2})^n \tag{6}$$

ここで,W はある時刻 $n\tau$での l に関する確率分布を与えている.従って $\sum_{l=-n}^{n} W(l,n) = 1$, すなわち $W(l,n)$ は規格化されている.この分布は 2 項分布だが, $n \gg 1$ においてスターリングの公式

$$\log n! \simeq n(\log n - 1) + o(\log n) \tag{7}$$

を用いて $\mid l \mid /n \ll 1$ として (6) を計算すると
$W(l,n) = (\frac{2}{\pi n})^{1/2} \exp(-\frac{l^2}{2n})$(8) を得る. 連続なモデルにうつすには,$al = x, n\tau = t$ とおいて $a, \tau \to 0$ とすればよいが, このとき $\frac{a^2}{2\tau}$ は有限確定値に収束すると仮定し, その値を D とおく.これによって我々はガウス分布

$$W(x,t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp(-\frac{x^2}{4Dt}) \tag{9}$$

を得る. これは (5) 式と全く同じである. 式 (6)〜(9) は容易に確かめられる. また,(9) が規格化されていることも確認できる.

6　アインシュタインの関係式

$$D = \beta k_B T \tag{10}$$

をアインシュタインの関係式という. これは拡散係数を理論的に決定する意義を持つ. ただし,D [$\mathrm{m^2/s^2}$]; 拡散係数, β[s/kg]; 易動度, k_B(=R/N_A)[J/K]; ボルツマン定数, T [K]; 絶対温度 である.

6.1　ストークスの法則

ストークス抵抗は流体中を速度 v の物体が移動するときの抵抗 f の 1 番粗い近似で,

$$f = \frac{v}{\beta} \tag{11}$$

であり, ストークスの法則は,

$$1/\beta = 6\pi a\eta \tag{12}$$

ただし a[m]; 物体の半径, η[kg/(m $\cdot s$)] ; 粘性係数 である. ストークスの法則は理論でも求まるし, 実験でも確かめられる. よって, 以下の (13) 式をアインシュタインストークスの関係という.

$$D = \frac{k_B T}{6\pi a\eta} \tag{13}$$

ブラウン粒子ほどの大きさの物体がストークスの法則を満たすかどうかはアインシュタインが理論に導入するとき立証されていなかったが (せいぜい数ミリから数センチの小ささでしか確認されていなかった), とりあ

えず成り立つと仮定してこの関係を求めた．この関係を求めた意義はやはり,$\langle x^2\rangle = 2Dt$ の関係から実験的に D を求め, 当時実験的に求められていた気体定数 R, 粘性係数 ηから, アボガドロ数 N_A を計算し, 気体分子運動論での値やプランクが求めた値との一致を示したということだった.

アインシュタインは (13) 式を浸透圧の理論や気体分子運動論を使って求めている．参考のため, ここに浸透圧の理論のファントホッフの法則をのせておく. これは化学の分野で実験的に求められていた．気体の状態方程式とよく似た形であることを高校で見た人も多いと思う.

$$\Pi = CRT = nk_BT \tag{14}$$

ここで Π [N/m^2]; 浸透圧, C[mol/l];mol濃度, R[J/K]; 気体定数, n; 単位体積当たりの粒子の個数である.

7　ランジュバン方程式

F_{random} をブラウン粒子が溶媒分子から受けるランダムな力とすると, 一つの粒子について運動方程式

$$m \cdot \frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{v}{\beta} + F_{random} \tag{15}$$

が成り立つ. ただしストークス抵抗がはたらくとする．両辺に x をかけて

$m x\ddot{x} = -\frac{1}{\beta}\dot{x}x + xF_{random}$

$\Leftrightarrow m(\frac{1}{2}\frac{d^2(x^2)}{dt^2} - (\frac{dx}{dt})^2) = -\frac{1}{2\beta}\frac{d(x^2)}{dt} + xF_{random}$

平均をとって

$$\frac{m}{2}\frac{d^2\langle x^2\rangle}{dt^2} - m\langle\frac{dx}{dt}\rangle^2 = -\frac{1}{2\beta}\frac{d\langle x^2\rangle}{dt} + \langle xF_{random}\rangle \tag{16}$$

ここで,x と F は独立であるから,

$$\langle xF_{random}\rangle = \langle x\rangle\langle F_{random}\rangle = 0 \tag{17}$$

また, エネルギー等分配則 $m\langle\dot{x}^2\rangle = k_BT$ より

$$\frac{m}{2}\frac{d^2\langle x^2\rangle}{dt^2} + \frac{1}{2\beta}\frac{d\langle x^2\rangle}{dt} = k_BT \tag{18}$$

これを $\frac{d\langle x^2\rangle}{dt}$ について解いた後,t で積分して

$$\langle x^2\rangle = 2\beta k_BTt + A\exp(-\frac{t}{\beta m}) \tag{19}$$

t が十分大きい範囲では $\langle x^2\rangle = 2\beta k_BTt = 2Dt$

すなわち (1) 式および (13) 式の両方が求められたことになる.

8　確率過程

ブラウン運動の意味は数学において拡張された．今まで述べてきたブラウン運動という言葉も確率過程という言葉も, 数学では厳密に定義されている．ただし物理で言うブラウン運動の理想的なバージョンである．区

別したいため, 数学で言う"ブラウン運動"を指すときは"Brown 運動"と書くことにする. 本格的にその議論には入らないが, 大まかには Brown 運動とは, 連続で独立増分を持つ確率過程のことである. 独立増分を持つとは時間 $[0,t]$ の任意に分割してそれぞれの増分を考えると, それらは互いに独立であるということである.この条件に, $[t_{i-1},t_i]$ においての変位の増分は平均値 0 で分散は $t_i - t_{i-1}$ に比例するガウス分布に従うことを加えても良い. ただし, ガウス分布であることは諸条件から自動的に導かれる.(cf. 中心極限定理)

8.1 マルコフ過程

任意の時刻 t に対し, 時刻 t 以降の運動法則は t までにどのような経路をたどってきたかには一切無関係で, 現在の位置だけに依存して決まる確率過程をマルコフ過程という. Brown 運動のマルコフ性は証明されるが, 独立増分を持つことと対応していることは直感的にはわかるだろう. Brown 運動はマルコフ性をもつだけでなく, マルチンゲール ($t \leq t_0$での運動が既知である条件の下,$t > t_0$の位置の平均値は t_0での位置と一致するという性質のこと) でもあることも定義から明らかだろう. ガウス過程でもあることから, Brown 運動は確率過程論の発展上で導入された構造をたくさん持つ, 基礎的な確率過程といえる.

だが, ブラウン運動 (Brown 運動ではない) は完全にマルコフ性を持つとはいえないことに注意したい.

8.2 スモルコフスキー方程式

$W(x,t)$ を時刻 t に位置 x にある確率とする.マルコフ性が成り立つとき, スモルコフスキー方程式

$$W(x,t) = \int_{-\infty}^{\infty} W(x-l, t-\tau) W(l,\tau) dl \tag{20}$$

が成り立つことがわかる.

8.3 フォッカー・プランクの方程式

スモルコフスキー方程式 (20) より

$$W(x,t+\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} W(x-l, t) W(l,\tau) dl \tag{21}$$

を τと l は小さいとして両辺をテイラー展開して以下のようにすると

$\int_{-\infty}^{\infty} W(l,t)dl = 1$

$\frac{1}{\tau}\int_{-\infty}^{\infty} lW(l,t)dl = b$

$\frac{1}{2\tau}\int_{-\infty}^{\infty} l^2W(l,t)dl = 2D$

$$\frac{\partial W}{\partial t} = -b\frac{\partial W}{\partial x} + D\frac{\partial^2 W}{\partial x^2} \tag{22}$$

が成り立つ. これをフォッカー・プランクの方程式という. これは確率的要請のみで求められたことを強調しておく. つまり, どのような物理的仕組みがこの方程式に従わせているのかについては何も示していない. しか

し拡散方程式 (4) と比較すれば, b のかかる項は外力による項で外力がなければ拡散方程式に従い, W は偶関数の分布となる, そんな物理現象を表すはずだとわかる. 逆にフォッカー・プランクの方程式 (22) 自体を研究することで, 現実の体系の時間的変化の機構を記述する手がかりとなるだろう.

9 関連する Key Words

マクスウェル・ボルツマン分布, 非平衡物理, 輸送現象, ゆらぎ散逸定理, 中心極限定理, ウィーナー過程, Kolmogorov の拡張定理, 再帰性, マルコフ性, フラクタル, エルゴード仮説

10 おわりに

数学的には厳密でないところもあるかもしれないので, 指摘していただけると幸いである. また, このプリントでは簡単のため 1 次元ばかりを扱っているが, 次元が増えてただ書き換えて現象は同じ, というようにはいかないようである. 下の参考文献リストのうち,[5] は数学で言う"Brown 運動"について書かれているのが特徴である. 数学で言うブラウン運動は, 確率過程, 確率論の本に大体載っているようなので, 興味のある人は読んでみることをお薦めする.

参考文献

[1] 米沢富美子 『ブラウン運動』(共立出版,1986)

[2] 戸田盛和　『分子運動３０講』(朝倉書店,1996)

[3] 湯川秀樹監修　中村・谷川・井上 訳編　『アインシュタイン選集１』(共立出版,1971)

[4] 市村浩　『統計力学』(裳華房,1971)

[5] 舟木直久　『確率微分方程式』(岩波書店,2005)