

## 第11章 熱力学的揺らぎ

静止液体中の懸濁粒子の運動を議論したアインシュタインの結論がペランの実験により支持されて粒子論的自然観が確立された。統計物理学の確率論的思考は、孤立系のエントロピーの揺らぎを容認することで、平衡状態の概念に革命的变化をもたらした。この議論もアインシュタインによる。平衡状態での熱力学的揺らぎは、青空や臨界蛋白光の理解に役立つだけでなく、ジョンソン雑音をも明快に説明した。揺らぎが机上の空論ではなくなった。

### 11.1 揺動と散逸

粒子論的立場に立ち、マクスウェル (James Clerk Maxwell、1831- 79年) やボルツマン (Ludwig Eduard Boltzmann、1844-1906年) の確率論的思考を受け容れてはいたが、実験と比較することのできる証拠が未だに充分ではないと考えていたアインシュタイン (Albert Einstein、1879-1955年) は、分子間力を考慮して液体の性質を議論し、液体についての実験結果と比較すれば分子のサイズや分子間力が判るに相違ないと考えた。アインシュタインの処女論文 (1901年) は表面張力の温度依存性に関わる論文である。電解質溶液に関わる論文 (1902年4月) では、物理化学の成果を使って分子間力を評価しようとしている。いずれの議論も液体に関わる分子動力学と熱力学との折衷案である。

熱平衡と熱力学第二法則の分子動力学を議論した論文 (1902年6月) では混合溶液に対して熱力学第二法則が成り立つと考えて、理想的半透膜を導入し、浸透圧を使って溶液の濃度が一樣となる過程を議論している。更に1903年論文と1904年論文では分子動力学を使って熱力学を基礎づけようとしている。この3つの論文は、ギブズの統計物理学とともに統計物理学の礎となった。ギブズの統計物理学を知らなかったアインシュタインがギブズ (Josiah Willard Gibbs、1839-1903年) とは独立に統計物理学の礎を築い

たことになる。

アインシュタインは、ギブズと同様にエネルギーの揺らぎを容認しただけでなく、エネルギーの揺らぎを測定可能な実在と考えた。液体に目をつけたアインシュタインの視点は「熱の分子論から要求される静止液体中の懸濁粒子の運動について」（1905年5月投稿）で成功を納めた。植物学者ブラウン（Robert Brown, 1773-1858年）は顕微鏡下で水中に浮遊する花粉が不規則に運動することを1827年に発見したとされる。これが狭義のブラウン運動である。その後多くの人びとがブラウン運動の観察を行っていたが、アインシュタインは観察結果を知らなかったらしい。液体中に懸濁しているコロイド粒子の運動を観察すれば液体分子のサイズが決まると考えたアインシュタインは、液体中に懸濁しているコロイド粒子の運動なら顕微鏡で観察できるので、コロイド粒子の運動を理論的に研究した。

溶質粒子の濃度を $c$ とし、溶質の流束密度を $j_c$ とすると、溶質についての質量保存則は

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \operatorname{div} j_c = 0$$

である。

異種の粒子の混合系が熱力学的平衡状態に近づく際に、外力が無ければ、濃度が一様になるように変化する。この過程は拡散過程と呼ばれている。拡散過程での流束密度は濃度勾配 $\operatorname{grad} c$ の関数であり、濃度勾配が小さいなら $\operatorname{grad} c$ に比例するだろう。従って、拡散過程での流束密度は $-D \operatorname{grad} c$ である。ここで負号は拡散過程での流束は高濃度側から低濃度側へ向かうことを表し、比例係数 $D$ は正で**拡散係数**と呼ばれている。

濃度が一様でも、外力が作用すると粒子の流れがあり、この流束密度は濃度 $c$ と外力 $\mathbf{F}$ に比例するだろう。従って、外力による流束密度は $\mu c \mathbf{F}$ である。ここで比例係数 $\mu$ は正で**易動度**（mobility）と呼ばれている。易動度は外力に対する粒子の動き易さの目安となるが、最近では易動度の替わりに移動度と表記されることが多い。

従って、溶質の流束密度  $j_c$  を外力  $F$  と濃度勾配  $\text{grad } c$  とで表現すると

$$j_c = \mu c F - D \text{ grad } c$$

となるので、質量保存則は

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \text{div} (\mu c F - D \text{ grad } c) = 0$$

となる。

外力が無いときの質量保存則は

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \text{div} (-D \text{ grad } c) = 0$$

となる。拡散係数  $D$  は一様と仮定して、この質量保存則を変形すると濃度についての拡散方程式

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla^2 c \quad (11.1)$$

が得られる。

特に、定常状態では溶質の流れがない ( $j_c = 0$ ) ので

$$D \text{ grad } c = \mu c F \quad (11.2)$$

である。これを釣り合い条件と呼ぶことにしよう。外力による流束と拡散過程による流速とが釣り合っているからである。

アインシュタインは、エネルギー等分配則を使って、拡散係数  $D$  と易動度  $\mu$  との間に

$$D = \mu k_B T \quad (11.3)$$

の関係があることを示した。この関係式は後にアインシュタインの関係式と呼ばれるようになった。アインシュタインに従ってアインシュタインの関係式(11.3)を証明しよう。浸透圧という概念は溶媒にだけ適用されるものではなくて溶質についても意味を持つので、液体中に懸濁しているコロイド粒子についても浸透圧が意味をもつ。溶質の浸透圧を  $p$  とすると浸透圧による

外力 $F$ は

$$F = \frac{\text{grad } p}{c}$$

である。エネルギー等分配則を使うと、希薄溶液では浸透圧 $p$ は

$$p = k_B T c$$

なので、浸透圧による外力 $F$ は

$$F = k_B T \frac{\text{grad } c}{c}$$

となる。これを釣り合い条件(11.2)の右辺に代入するとアインシュタインの関係式(11.3)が容易に得られる。

ブラウン運動では外力 $F$ は重力と浸透圧の勾配であり、運動しているコロイド粒子は粘性による抗力を受ける。この抗力を評価するには、コロイド粒子が小さいので、ストークス (Stokes) の法則を使うことが出来る。粘性係数 $\eta$ の液体中に懸濁している直径 $d$ の球状懸濁粒子が速度 $u$ で運動すると、この粒子には $3\pi\eta d u$ だけの抗力が働く。これがストークスの法則である。従って、易動度は

$$u = \frac{1}{3\pi\eta d}$$

である。これをアインシュタインの関係式(11.3)に代入すると、

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\eta d} \quad (11.4)$$

となる。

次に、外力が作用していない場合の懸濁粒子の拡散を議論しよう。個々の懸濁粒子の運動を記述することを避けて、観測時間 $t$ の間に生じる懸濁粒子の $x$ 方向への変位 $\Delta_x$ の2乗の統計平均 $\langle \Delta_x^2 \rangle$ を調べる。拡散方程式(11.1)から直ちに判るように、拡散係数 $D$ の次元は[長さ]<sup>2</sup>[時間]<sup>-1</sup>である。従って、 $\langle \Delta_x^2 \rangle$ は $D t$ に比例するだろう。さらに、時刻 $t$ に懸濁粒子が区間 $[x, x + dx]$ に

存在する確率を $\rho(x, t) dx$ とすると、確率密度 $\rho(x, t)$ も拡散係数 $D$ の拡散方程式に従うので、 $\rho(x, 0) = \delta(x)$ を初期条件とする確率密度は

$$\rho(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

となる。これは標準偏差が $\sqrt{2Dt}$ のガウス分布なので、

$$\langle \Delta_x^2 \rangle = \langle x^2 \rangle = 2Dt \quad (11.5)$$

である。

(11.5)に(11.4)を使って、拡散係数 $D$ を消去すると

$$\langle \Delta_x^2 \rangle = \frac{2k_B T}{3\pi\eta d} t \quad (11.6)$$

あるいは

$$k_B = \frac{3\pi\eta d}{2T} \frac{\langle \Delta_x^2 \rangle}{t} \quad (11.7)$$

となる。(11.7)はボルツマン係数 $k_B$ を評価するための新しい方法を与える。

$\langle \Delta_x^2 \rangle$ はブラウン運動による粒子の運動の激しさの尺度となる。小さい粒子ほどブラウン運動が激しいことと液体の粘性係数が小さく温度が高いほどブラウン運動が激しいことは1900年頃までの実験で判っていた。

ペラン (Jean Baptiste Perrin, 1870-1942年) らはコロイド粒子を使った実験で(11.6)を確認し、特に(11.7)を使って評価したボルツマン係数 $k_B$ の値が他の方法で評価したものと一致した (1908-10年)。ペランは1926年にノーベル物理学賞を受賞した。受賞理由「物質の不連続的構造の研究、特に沈殿平衡の発見」からも想像できるように、この実験は分子の実在性の証拠とされ、粒子論的自然観に否定的な態度を示してきたエネルギー論者 (例えばマッハ、オストヴァルドら) にとっては壊滅的実験だった。なおエネルギー論者との論争に疲れ果てて鬱病になったボルツマンは1906年に自殺した。

1905年は科学史上画期的な年であり、アインシュタイン奇跡の年とも呼ばれている。光量子仮説により光電効果を説明した（3月投稿、7月出版）ことが後の量子力学の発展に寄与し、「熱の分子論から要求される静止液体中の懸濁粒子の運動について」（5月投稿）を通して揺らぎと散逸の物理学が始まり、特殊相対論（6月投稿）<sup>注1</sup>により古典的場の理論を完成させ、時空概念に大変革をもたらした。有名な関係式 $E = m c^2$ を $m = E/c^2$ の形で表現した論文（9月投稿）により、質量もエネルギーの一つの形態となった。いずれも26才のアインシュタインによる。100年後の2005年を国際連合が国際物理年に指定したので、2005年には物理学に関わる様々な祭典や会議が開催された。アインシュタインの論文で特に重要な相対性理論については解説付きの邦訳<sup>注2</sup>がある。

ブラウン運動は後に熱力学的な揺らぎとこれを平衡状態に戻す散逸との兼ね合いで生じる無秩序な現象の総称となった。希薄気体中に吊された小さな鏡の回転運動や後述するジョンソン雑音もブラウン運動の例である。

アインシュタインの関係式(11.3)は20世紀に進歩した揺動散逸定理の草分けとされる。ブラウン運動に関わるアインシュタインの議論は熱力学的議論であるが、ブラウン運動の分子運動論的議論はスモルコフスキー（1906年）とランジェバン（1908年）により、進歩した。散逸を伴う線形応答についてはクラマース・クロニツヒの公式（H. Kramers 1926年、R. Kronig 1927年）が有名である。

アインシュタインの関係式(11.3)はエネルギー等分配則を使っているが、20世紀中頃には、揺動と散逸についての量子統計力学と熱力学による一般的な関係が議論された。有名なものに、揺動散逸定理（H. Callen and T. Welton、1951年）、久保公式（久保亮五、1957年）、揺動力の一般論（森

<sup>注1</sup> アインシュタイン：相対性理論（岩波書店、岩波文庫、1988）は内山龍雄による邦訳と懇切丁寧な解説である。この論文は参考文献が無いことでも有名。

<sup>注2</sup> 湯川秀樹監修：アインシュタイン選集全3巻（共立出版、1971年）

肇、1965年) などがある。

以下では熱力学的揺らぎを議論する。

### 1 1.2 孤立系のエントロピーの揺らぎ

熱力学的平衡状態とはあの世とこの世の境界に対応する平衡曲面上の状態である。平衡状態の熱力学や統計力学で扱う平衡状態は平衡曲面上の状態であり、必ずしも、現実の平衡状態ではない。現実の平衡状態は揺らいでいて、平衡曲面上だけでなく非平衡状態まで含めて揺らいでいると考えたアインシュタインは1907年論文「熱力学的平衡状態の適用限界と普遍定数を決める新しい可能性について」で孤立系のエントロピーの揺らぎを議論した。

ボルツマンの原理により、孤立系の運動論的状态の数 $\Omega_{total}$ が判れば、 $\Omega_{total}$ の関数として孤立系のエントロピー $S_{total} = k_B \log \Omega_{total}$ が判る。等重率の仮定により、孤立系のエントロピーが $S_{total}$ である確率是对应する運動論的状态の数

$$\Omega_{total} = \exp\left(\frac{S_{total}}{k_B}\right)$$

に比例するとする。これはボルツマンの関係式と形式的に同じである。

アインシュタインが孤立系のエントロピー $S_{total}$ は揺らぐと考えたことは、ボルツマンとの大きな相違点である。 $S_{total}$ が揺らぐと、運動論的状态の数 $\Omega_{total}$ も揺らぐので、孤立系のエントロピーが揺らぐことを容認することは孤立系の運動論的状态の数が揺らぐことを意味する。

孤立系のエントロピー $S_{total}$ が揺らいでも熱力学第二法則により熱力学的平衡状態のエントロピー $S_T$ を越えることはない。つまり $S_{total}$ の上限は $S_T$ である。また、 $S_{total}$ の下限は0である。つまり、 $S_{total}$ の値の可能な範囲は

$$0 \leq S_{total} \leq S_T$$

である。 $S_{total}$ が無限小区間 $[S_{total}, S_{total} + dS_{total}]$ にある確率を

$P(S_{total}/k_B) dS_{total}/k_B$ とすると、 $S_{total} < 0$ あるいは $S_{total} > S_T$ では

$$P\left(\frac{S_{total}}{k_B}\right) = 0$$

であり、 $0 \leq S_{total} \leq S_T$ では

$$P\left(\frac{S_{total}}{k_B}\right) = \frac{\exp\left(\frac{S_{total}}{k_B}\right)}{\int_0^{S_T} \exp\left(\frac{S_{total}}{k_B}\right) \frac{dS_{total}}{k_B}}$$

である。分母の積分は規格化のためであり、積分を実行すると

$$\int_0^{S_T} \exp\left(\frac{S_{total}}{k_B}\right) \frac{dS_{total}}{k_B} = \exp\left(\frac{S_T}{k_B}\right) - 1$$

である。したがって

$$P\left(\frac{S_{total}}{k_B}\right) = \begin{cases} 0 & \text{for } S_{total} < 0 \\ \frac{\exp\left(\frac{S_{total}}{k_B}\right)}{\exp\left(\frac{S_T}{k_B}\right) - 1} & \text{for } 0 \leq S_{total} \leq S_T \\ 0 & \text{for } S_{total} > S_T \end{cases} \quad (11.8)$$

である。この確率分布の例を図11.1に示す。この図には $S_T/k_B$ の値が10、50、100の場合を載せてある。この図から判るように、確率分布は熱力学的平衡状態のエントロピー $S_T$ の近くでのみ大きな値となる。したがって、現実の平衡状態にある孤立系のエントロピーは揺らぐが、その熱力学的平衡状態のエントロピー $S_T$ から大きくずれることは滅多にない。

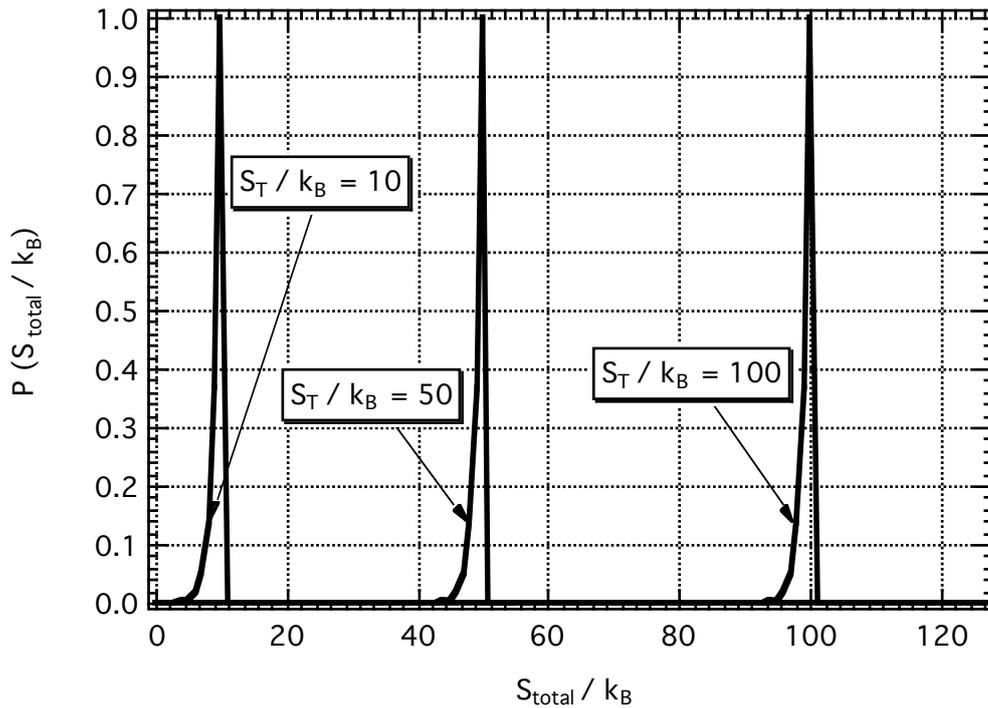


図11.1 孤立系のエントロピー $S_{total}$ の確率分布の例

孤立系のエントロピー $S_{total}$ が揺らいで熱力学的平衡状態のエントロピー $S_T$ よりも小さくなると、その状態は非平衡状態なので、熱力学第二法則により、 $S_{total}$ が増加して $S_T$ に近づく。孤立系のエントロピー $S_{total}$ を $S_T$ よりも小さくするのが**揺動力**であり、 $S_{total}$ を増やして $S_T$ に近づけるのが**散逸力**であると考えらるなら、孤立系は揺動力と散逸力とを内蔵していることになる。散逸力は熱力学第二法則の表れであるが揺動力の正体は不明である。

(11.8)を使うと孤立系のエントロピー $S_{total}$ の統計平均は

$$\langle S_{total} \rangle = \int_0^{S_T} S_{total} P\left(\frac{S_{total}}{k_B}\right) \frac{dS_{total}}{k_B} = \frac{\int_0^{S_T} S_{total} \exp\left(\frac{S_{total}}{k_B}\right) \frac{dS_{total}}{k_B}}{\exp\left(\frac{S_T}{k_B}\right) - 1}$$

となる。ここで

$$\frac{d}{dx} [(x-1)e^x] = x e^x$$

に注意して積分を実行すると

$$\begin{aligned}\langle S_{total} \rangle &= \frac{\left[ \left( \frac{S_T}{k_B} - 1 \right) \exp \left( \frac{S_T}{k_B} \right) + 1 \right] k_B}{\exp \left( \frac{S_T}{k_B} \right) - 1} \\ &= \frac{S_T}{1 - \exp \left( -\frac{S_T}{k_B} \right)} - k_B\end{aligned}$$

である。従って、 $S_T \gg k_B$ では、よい近似で

$$\langle S_{total} \rangle \cong S_T - k_B \quad (11.9)$$

となる。。例えば、 $S_T/k_B = 10$ では、 $\exp(-S_T/k_B) = \exp(-10) \cong 4.5 \times 10^{-5}$ だからである。(11.9)によれば、孤立系の全エントロピーの統計平均 $\langle S_{total} \rangle$ は熱力学的平衡状態のエントロピー $S_T$ よりも $k_B$ だけ小さい

孤立系のエントロピーの揺らぎ

$$\delta S_{total} \equiv S_{total} - S_T$$

を調べよう。 $\delta S_{total}$ の範囲は

$$-S_T \leq \delta S_{total} \leq 0$$

である。孤立系のエントロピーが $S_{total}$ である確率は

$$\Omega = \exp \left( \frac{S_{total}}{k_B} \right) = \exp \left( \frac{S_T + \delta S_{total}}{k_B} \right) = \exp \left( \frac{S_T}{k_B} \right) \exp \left( \frac{\delta S_{total}}{k_B} \right)$$

に比例するので、平衡状態にある孤立系のエントロピーの揺らぎが $\delta S_{total}$ となる確率は

$$\exp \left( \frac{\delta S_{total}}{k_B} \right)$$

に比例し、 $\delta S_{total} = 0$ となる確率が最大である。

平衡状態にある孤立系エントロピーの揺らぎ $\delta S_{total}$ の統計平均は

$$\langle \delta S_{total} \rangle = \frac{\int_{-S_T}^0 \delta S_{total} \exp\left(\frac{\delta S_{total}}{k_B}\right) d \delta S_{total}}{\int_{-S_T}^0 \exp\left(\frac{\delta S_{total}}{k_B}\right) d \delta S_{total}}$$

となる。積分を実行すると

$$\langle \delta S_{total} \rangle = -k_B + \frac{S_T}{\exp\left(\frac{S_T}{k_B}\right) - 1}$$

となる。 $S_T \gg k_B$ では良い近似で

$$\langle \delta S_{total} \rangle = -k_B \quad (11.10)$$

となる。

こうして、ボルツマン定数 $k_B$ に新しい意味が付け加わった。ボルツマン定数 $k_B$ は平衡状態における孤立系のエントロピーの揺らぎ $\delta S_{total} \equiv S_{total} - S_T$ の統計平均 $\langle \delta S_{total} \rangle$ の大きさに等しい。

### 11.3 物体のエクセルギーの揺らぎ

物体と温度 $T_B$ の熱浴と圧力 $p_B$ の図示仕事浴とからなる孤立系を考え、物体のエネルギー、エントロピー、体積が揺らぐとする。物体のエネルギー、エントロピー、体積の揺らぎを、それぞれ、 $\delta U$ 、 $\delta S$ 、 $\delta V$ とする。全系は孤立系なので、全系のエネルギーは揺らがない（熱力学第一法則）。このために物体のエネルギーの揺らぎ $\delta U$ と体積の揺らぎ $\delta V$ と熱浴のエネルギーの揺らぎとは独立ではない。物体の体積が $\delta V$ だけ増加すると、図示仕事浴のエネルギーは $p_B \delta V$ だけ増加する。物体の体積 $\delta V$ だけ増加するとともに物体のエネルギーが $\delta U$ だけ増加すると、物体と図示仕事浴とを合わせた系のエネルギーは $\delta U + p_B \delta V$ だけ増加する。全系は孤立系なので、熱力学第一法則により、熱浴のエネルギーは $\delta U + p_B \delta V$ だけ減少する。

温度 $T_B$ の熱浴のエネルギーが $\delta U + p_B \delta V$ だけ減少することは熱浴のエン

トロピーが $(\delta U + p_B \delta V)/T_B$ だけ減少することを意味するので、この孤立系のエントロピーの揺らぎ $\delta S_{total}$ は

$$\begin{aligned}\delta S_{total} &= \delta S - \frac{\delta U + p_B \delta V}{T_B} \\ &= - \frac{\delta U + p_B \delta V - T_B \delta S}{T_B}\end{aligned}$$

に等しい。物体のエクセルギーの揺らぎは、エクセルギーの定義により、

$$\delta E \equiv \delta U - T_B \delta S + p_B \delta V \quad (11.13)$$

であることに注意すると、孤立系のエントロピーの揺らぎ $\delta S_{total}$ とエクセルギーの揺らぎ $\delta E$ との関係は

$$\delta S_{total} = - \frac{\delta E}{T_B}$$

あるいは

$$\delta E = - T_B \delta S_{total} \quad (11.11)$$

である。つまり、平衡状態にある孤立系のエントロピーの揺らぎを認めることは物体のエクセルギーの揺らぎを認めることと同じである。

(11.11)を使ってエクセルギーの揺らぎをしらべよう。

エクセルギーの揺らぎ $\delta E$ は正または0であり、 $T_B S_T$ を越えることがない。 $-S_T \leq \delta S_{total} \leq 0$ なので、

$$0 \leq \delta E \leq T_B S_T$$

だからである。物体のエクセルギーが $\delta E$ となる確率は、 $\delta E < 0$ あるいは $\delta E > T_B S_T$ なら0であり、 $0 \leq \delta E \leq T_B S_T$ なら

$$\exp\left(\frac{\delta S_{total}}{k_B}\right) = \exp\left(-\frac{\delta E}{k_B T_B}\right)$$

に比例する。つまり、 $\delta E = 0$ となる確率が最大である。同じことだが、得体

の知れない揺動力のために非平衡状態 ( $\delta E > 0$ ) となり、散逸力が完全な平衡状態 ( $\delta E = 0$ ) に戻す。

エクセルギーの揺らぎの統計平均は、 $\langle \delta S_{total} \rangle = -k_B$ に注意すると、

$$\langle \delta E \rangle = -\langle \delta S_{total} \rangle T_B = k_B T_B \quad (11.12)$$

であり、熱浴の温度 $T_B$ に比例する。マクスウェル分布では1個の気体分子の運動エネルギーの揺らぎの平均が $k_B T_B$ 程度だったことを思い出して欲しい。しかし、ここでの議論は気体に限定されていないので、(11.12)は液体や固体についても成り立つ。

#### 11.4 状態量の揺らぎ

エクセルギーの揺らぎを容認することは、平衡状態でも物体の状態量の揺らぎを容認することである。ここでは物体の状態量の揺らぎを調べる。

大きな孤立系の一部を閉鎖系と考える。この閉鎖系にとって、その他の部分は熱浴と図示仕事浴の役割を果たす。熱浴の温度を $T_B$ とし、図示仕事浴の圧力を $p_B$ とする。この閉鎖系のエクセルギーの揺らぎ $\delta E$ は、エネルギーの揺らぎ $\delta U$ 、エントロピーの揺らぎ $\delta S$ 、体積の揺らぎ $\delta V$ を使って

$$\delta E \equiv \delta U - T_B \delta S + p_B \delta V \quad (11.13)$$

となる。 $\delta U$ を $\delta S$ と $\delta V$ とで展開しよう。2次までの精度では

$$\begin{aligned} \delta U &\cong T_B \delta S - p_B \delta V \\ &\quad + \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \delta S + \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \delta V \right] \delta S \\ &\quad - \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \delta S + \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_S \delta V \right] \delta V \\ &= T_B \delta S - p_B \delta V + \frac{1}{2} (\delta T \delta S - \delta p \delta V) \end{aligned}$$

なので、(11.13)を使うと

$$\delta E = \frac{1}{2} (\delta T \delta S - \delta p \delta V)$$

となる。これは $\delta S$ と $\delta V$ とが小さい場合の近似式である。

したがって、閉鎖系のエクセルギーの揺らぎの確率は

$$\exp\left(-\frac{\delta E}{k_B T_B}\right) = \exp\left(-\frac{\delta T \delta S - \delta p \delta V}{2 k_B T_B}\right) \quad (11.14)$$

に比例する。これは $\delta S$ と $\delta V$ とが小さい場合にのみ正しいことに注意してほしい。(11.14)は後に**熱力学的揺らぎの一般公式**と呼ばれるようになった。熱力学的揺らぎを最初に議論したのはアインシュタインの1910年論文「臨界状態の近傍における均質液体および混合液体の蛍光の理論」である。この論文では、タイトルからも判るように、臨界点近傍での光散乱を議論したが、アインシュタインにとっては1907年論文の具体的応用例だったのだろう。

以下では熱力学的揺らぎの一般公式を使って議論を進める。

#### 11.4.1 圧力とエントロピーの揺らぎ

圧力の揺らぎ $\delta p$ とエントロピーの揺らぎ $\delta S$ を独立変数に選ぶと、線形近似では、温度の揺らぎ $\delta T$ と体積の揺らぎ $\delta V$ はそれぞれ

$$\delta T = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \delta p + \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p \delta S = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \delta p + \frac{T_B}{C_p} \delta S$$

$$\delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S \delta p + \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \delta S = -V K_S \delta p + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \delta S$$

となる。

これを熱力学的揺らぎの一般公式(11.14)に代入すると

$$\begin{aligned} & \exp\left(-\frac{\delta E}{k_B T_B}\right) \\ &= \exp\left[-\frac{1}{2 k_B C_p} (\delta S)^2 - \frac{V}{2 k_B T_B} K_S (\delta p)^2\right] \\ &= \exp\left[-\frac{(\delta S)^2}{2 k_B C_p}\right] \exp\left[-\frac{(\delta p)^2}{2 \frac{k_B T_B}{V K_S}}\right] \end{aligned}$$

となる。従って、この閉鎖系の圧力の揺らぎ $\delta p$ とエントロピーの揺らぎ $\delta S$ とは、互いに独立( $\langle \delta S \delta p \rangle_t = 0$ )で、それぞれがガウス分布し、

$$\langle (\delta S)^2 \rangle = k_B C_p \quad (11.15)$$

$$\langle (\delta p)^2 \rangle = \frac{k_B T_B}{V K_S} \quad (11.16)$$

となる。(11.15)と(11.16)の左辺はいずれも正なので、熱力学的揺らぎの議論からも定圧熱容量 $C_p$ と断熱圧縮率 $K_S$ とが正であることが結論される。

特に、第一種理想気体では

$$\begin{aligned} \left\langle \left( \frac{\delta p}{p_B} \right)^2 \right\rangle &= \frac{1}{p_B K_S} \frac{k_B T_B}{p_B V} \\ &= \gamma \frac{1}{N_A} \end{aligned}$$

は、アボガドロ数 $N_A$ の逆数程度であり、非常に小さい。

気相・液相の臨界点の近くでは、断熱圧縮率 $K_S$ と定圧熱容量 $C_p$ が大きいので、圧力の揺らぎ $\langle (\delta p)^2 \rangle$ は小さいがエントロピーの揺らぎ $\langle (\delta S)^2 \rangle$ が大きい。

#### 11.4.2 温度と体積の揺らぎ

温度の揺らぎ $\delta T$ と体積の揺らぎ $\delta V$ を独立変数に選ぶと、線形近似では、エントロピーの揺らぎ $\delta S$ と圧力の揺らぎ $\delta p$ はそれぞれ

$$\begin{aligned} \delta S &= \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \delta T + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \delta V = \frac{C_V}{T_B} \delta T + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \delta V \\ \delta p &= \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \delta T + \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \delta V = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \delta T - \frac{1}{V K_T} \delta V \end{aligned}$$

となる。これを熱力学的揺らぎの一般公式(11.14)に代入すると

$$\begin{aligned}
& \exp\left(-\frac{\delta E}{k_B T_B}\right) \\
&= \exp\left[-\frac{C_V}{2k_B T_B^2}(\delta T)^2 - \frac{1}{2k_B T_B V K_T}(\delta V)^2\right] \\
&= \exp\left[-\frac{(\delta T)^2}{2\frac{k_B T_B^2}{C_V}}\right] \exp\left[-\frac{(\delta V)^2}{2k_B T_B V K_T}\right]
\end{aligned}$$

となる。従って、この閉鎖系の温度の揺らぎ $\delta T$ と体積の揺らぎ $\delta V$ とは、統計的に互いに独立 ( $\langle \delta T \delta V \rangle = 0$ ) で、それぞれがガウス分布し、

$$\langle (\delta T)^2 \rangle = \frac{k_B T_B^2}{C_V} \quad (11.17)$$

$$\langle (\delta V)^2 \rangle = k_B T_B V K_T \quad (11.18)$$

となる。こうして熱力学的揺らぎの議論からも定積熱容量 $C_V$ と等温圧縮率 $K_T$ とが正であることが結論される。

(11.17)と(11.18)とをそれぞれ変形すると

$$\left\langle \left(\frac{\delta T}{T_B}\right)^2 \right\rangle = \frac{k_B}{C_V}$$

$$\left\langle \left(\frac{\delta V}{V}\right)^2 \right\rangle = \frac{k_B T_B K_T}{V}$$

となる。これらの右辺は、第一種理想気体ではいずれもアボガドロ数 $N_A$ の逆数に等しいので、

$$\left\langle \left(\frac{\delta T}{T_B}\right)^2 \right\rangle = \left\langle \left(\frac{\delta V}{V}\right)^2 \right\rangle = \frac{1}{N_A}$$

は小さい。

温度が下がると、 $\langle (\delta V/V)^2 \rangle$ は小さくなるが、 $\langle (\delta T/T_B)^2 \rangle$ は微妙である。低温では比熱が小さくなるので、 $\langle (\delta T/T_B)^2 \rangle$ が大きくなる。熱力学第三法則を考慮すると、温度零の極限では、 $\langle (\delta T/T_B)^2 \rangle$ は無限大となる。むしろ、ここ

での議論は $C_V \gg k_B$ となる温度領域でのみ意味がある、というべきだろう。

#### 11.4.3 空が青い理由

空が青いのは何故だろうか。レオナルド・ダ・ヴィンチ (Leonardo da Vinci, 1452-1519年) もティンダル (John Tyndall, 1820-93年) も空気中に浮遊する塵や水蒸気などが太陽光の青の成分を赤の成分より大きく散乱するためと考えた。レイリー卿 (J. W. Strutt, Lord Rayleigh, 1842-1919) は1個の微粒子による光散乱を研究し、散乱強度が波長の4乗に逆比例することを見いだした (1871年) ので1個の微粒子による光散乱はレイリー散乱として知られている。レイリーは1871年論文でも散乱体は空気中に浮遊する塵や水蒸気と考えている。レイリーまでの考えが正しいとすると都会から離れた空気のきれいな高山では空は青く見えないことになる。このことは経験事実と反する。マクスウェルは気体分子運動論の立場から散乱体を気体分子と考えてレイリーに手紙を書いた。レイリーは1899年になってマクスウェルの提案を受け容れた。しかし、散乱体が気体分子だとすると可視光線の波長程度の領域内に多数の気体分子が存在するので、気体分子数の密度が一樣なら各気体分子からの散乱光は干渉し、総体としては散乱されないことになる。つまり多数の空気分子によるレイリー散乱では昼間でも空は夜空のように暗黒となり、具合が悪い。

スモルコフスキー (M. Smolukowski, 1872-1917年) は空気の密度は揺らぐと考えた (1908年)。密度の揺らぎは既に調べた体積の熱力学的揺らぎである。熱力学的揺らぎを認めれば、空気の密度が一樣ではなくなるので、昼間の空は暗黒ではない。昼間の空が青いのは空気の密度が揺らいでいることの証拠である。

海が青いのも、熱力学的揺らぎを認めれば理解できる。海が青いのも海水の密度が揺らいでいることの証拠である。

気相・液相の臨界点の近くでは光の散乱強度が大きくなる、このことはアンドルーズ (T. Andrews, 1813-85年) により1863年に発見され、臨界蛋

白光と呼ばれている。アインシュタインは1910年論文「臨界状態の近傍における均質液体および混合液体の蛍光の理論」で体積の熱力学的揺らぎによる光散乱を議論し、散乱光強度を計算式を示した。この論文の最後に臨界蛋白光についての定量的な実験が行われると、ボルツマンの原理が正しいことの確認やアボガドロ数の見積もりに役立つことを述べている。その後1911年から1916年迄に報告された3つの実験的研究は、1910年論文に基づいて解析され、アボガドロ数はいずれも同じ程度の値となった。こうして、臨界蛋白光も体積の熱力学的揺らぎとして理解されるようになった。臨界点近くでは、定積熱容量 $C_V$ と等温圧縮率 $K_T$ が大きいので、温度の揺らぎ $\langle(\delta T/T_B)^2\rangle$ は小さいが体積の揺らぎ $\langle(\delta V/V)^2\rangle$ が大きい。なお体積の熱力学的揺らぎによる光散乱をより定量的に議論して完成させたのは1934年のランダウ・プラチェクの論文である。

一般に臨界点の近くでは、示強性状態量の揺らぎが小さくなり、示量性状態量の揺らぎが大きくなる。示量性状態量の揺らぎがあまりに大きくなると、熱力学的揺らぎの一般公式(11.14)は精度が悪くなる。

その他の熱力学的揺らぎについてはランダウ・リフシッツ『統計物理学』§115の問題やH. B. Callen "Thermodynamics" 15章などを参照して欲しい。

### 11.5 ジョンソン雑音

ジョンソン雑音は、電流を流していない回路でも観測可能な電氣的雑音であることとほぼ白色雑音である点で、ショット雑音や1/f雑音とは異なる。ジョンソン雑音は、抵抗と関わりがあるので抵抗雑音とよばれることがあるし、温度と関わりがあるので熱雑音と呼ばれることもある。1928年に初めて観測したジョンソン (J. B. Johnson, 1887-1970年)<sup>注3</sup>の功績を讃えてジョンソン雑音と呼ばれているが、直ちにナイキスト (H. Nyquist, 1889-

<sup>注3</sup> J. Johnson,:"Thermal Agitation of Electricity in Conductors", Phys. Rev. **32**, 97 (1928)

1976年) が解釈を与えた<sup>注4</sup> ので、ジョンソン・ナイキスト雑音とも呼ばれている。なおジョンソンとナイキストはともにベル研究所で電氣的雑音を研究していたスウェーデン系のアメリカ人である。

一つの電気回路を考えよう。簡単のために抵抗 $R$ の両端を別の導線で閉じた回路(図11.2)を考える。電流が流れている閉回路は、電流が流れていない状態よりも回路の電磁エネルギーが大きい。完全な平衡状態では電流がながれていないが、仮に電流が流れると、抵抗でジュール熱が発生して、電流が減衰する。

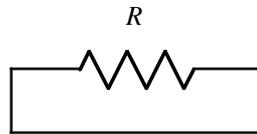


図11.2 抵抗 $R$ の閉回路

この閉回路が熱浴に接触している場合には、閉回路の温度は熱浴の温度に等しく、閉回路のエクセルギーが揺らぐ。この閉回路の電流の揺らぎを $\delta J$ とすると、この閉回路は、完全な平衡状態( $\delta J = 0$ )から非平衡状態( $\delta J \neq 0$ )まで変化する間に $R \frac{1}{2} (\delta J)^2$ だけの電磁エネルギーを外界から吸収する。エクセルギーの揺らぎ $\delta E$ は電流の揺らぎ $\delta J$ を使って

$$\delta E = \frac{R \frac{1}{2} (\delta J)^2}{\Delta f}$$

となる。ここで $\Delta f$ は $\delta J$ を観測する装置の周波数帯域幅である。従って、平均については

$$R \frac{1}{2} \langle (\delta J)^2 \rangle = \langle \delta E \rangle \Delta f$$

である。ここで

$$\langle \delta E \rangle = k_B T_B \tag{11.12}$$

<sup>注4</sup> H. Nyquist, "Thermal Agitation of Electric Charge in Conductors", Phys. Rev. **32**, 110 (1928)

を使うと

$$R \frac{1}{2} \langle (\delta J)^2 \rangle = k_B T_B \Delta f$$

となる。

閉回路であることは、実験的にも重要なことである。抵抗 $R$ の端子間に内部抵抗 $R$ の電圧計を接続する（図11.3）と全抵抗が $2R$ の閉回路となり、端子間電圧の揺らぎ

$$\delta V = R \delta J$$

が観測できる（J. Johnson, 1928年）。この閉回路の全抵抗は $2R$ なので、エクセルギーの揺らぎは、

$$\begin{aligned} \delta E &= \frac{R(\delta J)^2}{\Delta f} \\ &= \frac{(\delta V)^2}{R \Delta f} \end{aligned}$$

となる。最後に $\langle \delta E \rangle = k_B T_B$ を思い出すと

$$\langle (\delta V)^2 \rangle = R k_B T_B \Delta f$$

となる。

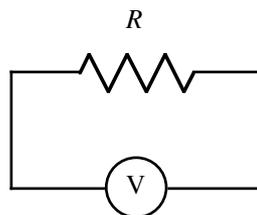


図11.3 抵抗 $R$ の端子間に内部抵抗 $R$ の電圧計を接続した閉回路：この閉回路の全抵抗は $2R$ である

ジョンソン雑音は温度が下がると小さくなるので、低雑音の増幅器は低温で動作させる。またジョンソン雑音を測定することで、温度を推定すること

ができる。低温動作のSQUID（超伝導量子干渉効果を使う機器）を使って、低温での温度測定が行われたこともある。逆に、温度と抵抗が既知なら、ジョンソン雑音を測定することで、ボルツマン係数 $k_B$ を決めることができる。これは、ボルツマン係数 $k_B$ を推定する新しい方法である。

例題  $R = 10 \text{ M}\Omega$ 、 $T_B = 300 \text{ K}$ の場合にジョンソン雑音ほどの程度か。

(解)  $k_B \sim 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ だから、 $R k_B T_B = 4.14 \times 10^{-14} \text{ V}^2$ である。従って $\sqrt{\langle(\delta V)^2\rangle} \sim 0.2 \mu\text{V} \sqrt{\Delta f}$ 。

ジョンソン雑音の等価回路を考察しよう。抵抗に接触している熱浴の代わりに抵抗に直列な電流源を想定してみる（図11.4）。この電流源の供給する電流 $\delta J$ は

$$\langle(\delta J)^2\rangle = \frac{2 k_B T_B \Delta f}{R}$$

を満足すると思えばよい。この電流源の代わりに起電力 $\delta e$ の電源を想定することも可能である。この起電力 $\delta e$ は

$$\langle(\delta e)^2\rangle = 2 R k_B T_B \Delta f$$

を満足すると思えばよい。

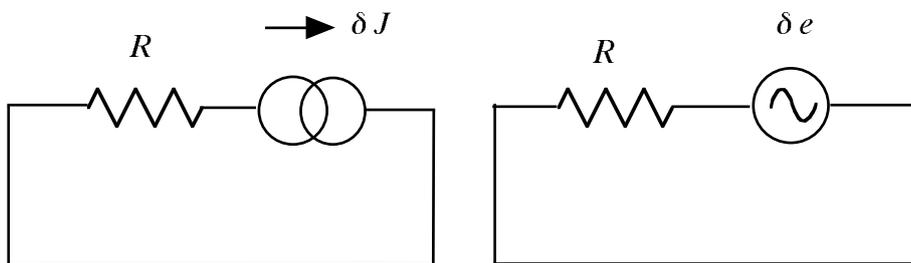


図11.4 熱浴に接している閉回路の等価回路

次に2つの抵抗 $R_1$ と $R_2$ との直列接続からなる閉回路を考える（図

11.5) 。この閉回路も熱浴と接している。2つの抵抗のどちらか一方は電圧計の内部抵抗である。

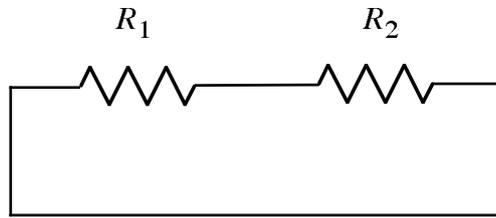


図11.5 2つの抵抗 $R_1$ と $R_2$ との直列接続からなる閉回路

この閉回路に流れる電流の揺らぎ $\delta J$ は

$$\langle (\delta J)^2 \rangle = \frac{2 k_B T_B \Delta f}{R_1 + R_2}$$

を満足するので、それぞれの抵抗の端子間電圧の揺らぎ $\delta V_1$ と $\delta V_2$ は

$$\begin{aligned} \langle (\delta V_1)^2 \rangle &= R_1^2 \langle (\delta J)^2 \rangle = \frac{2 R_1^2}{R_1 + R_2} k_B T_B \Delta f \\ \langle (\delta V_2)^2 \rangle &= R_2^2 \langle (\delta J)^2 \rangle = \frac{2 R_2^2}{R_1 + R_2} k_B T_B \Delta f \end{aligned}$$

を満足する。特に $R_1$ と $R_2$ とが等しく $R$ の場合には、出力電流 $\delta J$ が

$$\langle (\delta J)^2 \rangle = \frac{k_B T_B \Delta f}{R}$$

を満たすような仮想的電流源、または、起電力 $\delta e$ が

$$\langle (\delta e)^2 \rangle = 4 R k_B T_B \Delta f$$

を満たすような仮想的電源を抵抗に直列に接続した等価回路を想定しても良い。この議論を初めて行ったのはナイキスト (H. Nyquist, 1928年) なので

$$\langle (\delta e)^2 \rangle = 4 R k_B T_B \Delta f$$

はナイキストの式と呼ばれている。

## 11.6 まとめ

ブラウン運動を議論したアインシュタイン（1905年5月）により、拡散係数と易動度とのあいだの関係式（アインシュタインの関係式）が発見された。アインシュタインの関係式の実験的確認は分子が実在する証拠の一つとなったし、アインシュタインの関係式は後の揺動散逸定理の草分けでもある。

平衡状態でも孤立系のエントロピーは揺らぐと考えたアインシュタイン（1907年）により孤立系のイメージが大きく変更された。孤立系のエントロピー $S_{total}$ を熱力学的平衡状態のエントロピー $S_T$ よりも小さくするのが揺動力であり、 $S_{total}$ を増やして $S_T$ に近づけるのが散逸力であると考えれば、孤立系は揺動力と散逸力とを内蔵していることになる。

ボルツマン定数 $k_B$ に新しい意味が付け加わった。ボルツマン定数 $k_B$ は平衡状態における孤立系のエントロピーの揺らぎ $\delta S_{total} \equiv S_{total} - S_T$ の統計平均 $\langle \delta S_{total} \rangle$ の大きさに等しい。

平衡状態における孤立系のエントロピーの揺らぎを認めると、平衡状態にある物体のエクセルギーが揺らぐことになる。エクセルギーの揺らぎは状態量の熱力学的揺らぎとして観測可能であり、空が青いのは、空気の密度が揺らいでいる証拠である。閉回路のエクセルギーの揺らぎはジョンソン雑音としても観測可能である。

こうして、統計物理学の第一の問題が解決された。揺らぎは数理科学上の仮想的存在ではなく、観測可能な実在である。平衡系の熱力学は統計熱力学へと変貌を遂げた。

しかし、エネルギー等分配則の破綻や運動論的状态の識別に関わる問題は残された。