遅い変数としての角運動量の空間揺らぎ
— 分子が形を変えるとき —

東京大学総合文化研究科広域科学専攻相関基礎科学系　高塚研究室　　寺本　央 [1]

分子が回転対称性を持つ場合には、分子はその回転対称性を自発的には破れないために運動する際にある運動論的効果を感じる。発表者は [1, 2] において、おもに分子の感じる力や分子の統計的な振る舞いに着目してその運動論的効果を研究してきた。[1] では特に分子が大きくなってもこのような運動論的効果は残りうるということを具体的なモデルにおいて示した。その結果を受けて、今回はもう少し大きな系ではどのような運動論的効果がありうるのかを、角運動量揺らぎと他の遅い変数である密度揺らぎなどに着目して、それらの変数の相互のカップリングの様子を調べることによって議論する。

1　遅い変数とは？

系が Hamiltonian $H(\mathbf{p},\mathbf{q})$ で記述されている場合を考える。ここで、

$$(\mathbf{p},\mathbf{q}) = (\mathbf{p}_1,\mathbf{p}_2,\cdots,\mathbf{p}_N,\mathbf{q}_1,\mathbf{q}_2,\cdots,\mathbf{q}_N) = (p_{1x},p_{1y},\cdots,p_{Nz},q_{1x},q_{1y},\cdots,q_{Nz}) \tag{1}$$

とする。そのとき物理量 $A(\mathbf{p},\mathbf{q})$ の時間発展は、Poisson 括弧を

$$\{A(\mathbf{p},\mathbf{q}),B(\mathbf{p},\mathbf{q})\} = \frac{\partial A(\mathbf{p},\mathbf{q})}{\partial \mathbf{p}}\cdot\frac{\partial B(\mathbf{p},\mathbf{q})}{\partial \mathbf{q}} - \frac{\partial A(\mathbf{p},\mathbf{q})}{\partial \mathbf{q}}\cdot\frac{\partial B(\mathbf{p},\mathbf{q})}{\partial \mathbf{p}} \tag{2}$$

と定義すると、

$$\frac{dA(\mathbf{p},\mathbf{q};t)}{dt} = \{H(\mathbf{p},\mathbf{q}),A(\mathbf{p},\mathbf{q};t)\} \tag{3}$$

のように物理量 $A(\mathbf{p},\mathbf{q})$ の Liouville 方程式と呼ばれる線形偏微分方程式の形に書くことができる。この Liouville 方程式を以下では

$$\frac{dA(\mathbf{p},\mathbf{q};t)}{dt} = i\mathcal{L}A(\mathbf{p},\mathbf{q};t) \tag{4}$$

[1] E-mail: teramoto@mns2.c.u-tokyo.ac.jp

のように表記することにする。

系に保存量がある場合にはその空間揺らぎをの長波長成分が遅い変数となる。なぜならば系全体としては保存量は一定に保たれなければならないので、局所的な保存量密度の増減はそこから相互作用が及ぶ範囲内にある領域の保存量密度の増減によって補われなければならない。よって保存量は隣り合う原子間相互作用の時間スケールでは原子スケールの距離しか移動することができないために、大きな長波長揺らぎが生じるためには長い時間が必要となるためである。

今の場合には、保存量はエネルギー $H(\mathbf{p},\mathbf{q})$ と粒子数 N と、あとは系の並進対称性と回転対称性に起因して全運動量 $\mathbf{P}(\mathbf{p},\mathbf{q})$ 、全角運動量 $\mathbf{L}(\mathbf{p},\mathbf{q})$ が保存量になる。簡単のためにポテンシャルは 2 体間相互作用の和によって $V(\mathbf{q})=\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1,j<i}^{N}\phi(r_{ij})$ と書けるものとする[2]。これらの波数 $\mathbf{k}$ の揺らぎは、

$$
\begin{aligned}
n(\mathbf{k};t) &= \sum_{i=1}^{N} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{q}_i(t)} - (2\pi)^3 N\delta(\mathbf{k}) && (5)\\
\mathbf{j}_{\mathrm{d}}(\mathbf{k};t) &= \sum_{i=1}^{N} \mathbf{p}_i(t)\, e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{q}_i(t)} && (6)\\
e(\mathbf{k};t) &= \sum_{i=1}^{N}\frac{1}{2}\left(\mathbf{p}_i^2(t)+\sum_{j=1,j<i}^{N}\phi(r_{ij}(t))\right) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{q}_i(t)} - E && (7)\\
\mathbf{L}(\mathbf{k};t) &= \sum_{i=1}^{N}(\mathbf{p}_i(t)\times\mathbf{q}_i(t))\, e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{q}_i(t)} && (8)
\end{aligned}
$$

ただし、粒子間ポテンシャルはそれぞれの粒子が半分ずつ持っているとしてエネルギー密度は定義されている。また以下では全運動量ゼロ、全角運動量ゼロ、全エネルギー E の場合を扱うことにする。この設定のもとで $|\mathbf{k}|\to 0$ を行うとこれら 8 個の変数は $\to 0$ となることが確認できる。

これらの変数のみたす運動方程式は

$$
\begin{aligned}
\frac{dn(\mathbf{k};t)}{dt} &= i\mathbf{k}\cdot\mathbf{j}_{\mathrm{d}}(\mathbf{k};t) && (9)\\
\frac{d\mathbf{j}_{\mathrm{d}}(\mathbf{k};t)}{dt} &= i\mathbf{k}\cdot\sigma_{\mathrm{m}}(\mathbf{k};t) && (10)\\
\frac{de(\mathbf{k};t)}{dt} &= i\mathbf{k}\cdot\mathbf{j}_{\mathrm{e}}(\mathbf{k};t) && (11)\\
\frac{d\mathbf{L}(\mathbf{k};t)}{dt} &= i\mathbf{k}\cdot\sigma_{\mathrm{a}}(\mathbf{k};t) && (12)\\
& && (13)
\end{aligned}
$$

となる。

[2] $r_{ij}=|\mathbf{q}_i-\mathbf{q}_j|$ とする。

ここで[3]

$$\sigma_{\mathrm{m},\alpha\beta}(\mathbf{k};t) = \sum_{i=1}^{N}\left\{p_{i,\alpha}p_{i,\beta} - \frac{1}{2}\sum_{j=1,j\neq i}^{N}\left[\frac{r_{ij,\alpha}(t)\,r_{ij,\beta}(t)}{r_{ij}(t)^2}\right]P_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_{ij}(t))\right\}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{q}_i(t)} \tag{15}$$

$$j_{\mathrm{e},\alpha}(\mathbf{k};t) = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\left\{\left[\mathbf{p}_i^2 + \sum_{j=1,j\neq i}^{N}\phi(r_{ij}(t))\right]p_{i,\alpha}\right. \tag{16}$$

$$\left. - \frac{1}{2}\sum_{j\neq i}\sum_{\beta=x,y,z}(p_{i,\beta}+p_{j,\beta})\left[\frac{r_{ij,\alpha}(t)\,r_{ij,\beta}(t)}{r_{ij}^2(t)}\right]P_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_{ij}(t))\right\}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{q}_i(t)} \tag{17}$$

$$\sigma_{\mathrm{a},\alpha\beta}(\mathbf{k};t) = \sum_{i=1}^{N}\left\{p_{i,\alpha}\sum_{\gamma,\epsilon}\varepsilon_{\beta\gamma\epsilon}p_{i,\gamma}q_{i,\epsilon}\right. \tag{18}$$

$$\left. + \sum_{j=1,j\neq i}^{N}\left[\frac{r_{ij,\alpha}\sum_{\gamma,\epsilon}\varepsilon_{\beta\gamma\epsilon}q_{j,\gamma}q_{i,\epsilon}}{r_{ij}^2(t)}P_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_{ij}(t))\right]\right\}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{q}_i(t)} \tag{19}$$

以下ではミクロカノニカル分布

$$f_E(\mathbf{p},\mathbf{q}) = \delta(E - H(\mathbf{p},\mathbf{q}))\,\delta(\mathbf{P}(\mathbf{p},\mathbf{q}) - \mathbf{0})\,\delta(\mathbf{L}(\mathbf{p},\mathbf{q}) - \mathbf{0})\,/\Omega(E,\mathbf{0},\mathbf{0}) \tag{20}$$

に関する平均的な挙動を追いかけることにする。ここで

$$\Omega(E,\mathbf{P},\mathbf{L}) = \int d\mathbf{p}d\mathbf{q}\,\delta(E - H(\mathbf{p},\mathbf{q}))\,\delta(\mathbf{P}(\mathbf{p},\mathbf{q}) - \mathbf{P})\,\delta(\mathbf{L}(\mathbf{p},\mathbf{q}) - \mathbf{L}) \tag{21}$$

としている。そのために、この定常分布に関する平均を

$$\langle A(\mathbf{p},\mathbf{q})\rangle = \int d\mathbf{p}d\mathbf{q}\,f_E(\mathbf{p},\mathbf{q})\,A(\mathbf{p},\mathbf{q}) \tag{22}$$

としたときに相空間 $(\mathbf{p},\mathbf{q})$ 上の関数空間における内積を

$$(A(\mathbf{p},\mathbf{q}),B(\mathbf{p},\mathbf{q})) = \langle A^*(\mathbf{p},\mathbf{q})\,B(\mathbf{p},\mathbf{q})\rangle \tag{23}$$

として導入する。これを用いて物理量を正規直交化する。また以下では $\mathbf{k}$ を x 軸に平行になるようにとる。すると系の対称性によって結局次の 6 個の変数を考えればよいことになる。

$$\tilde{e}(\mathbf{k};t) = e(\mathbf{k};t) - \frac{(n(\mathbf{k};0),e(\mathbf{k};0))}{(n(\mathbf{k};0),n(\mathbf{k};0))}n(\mathbf{k};t) \tag{24}$$

3

$$P_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \equiv r\phi'(r)\,\frac{1-e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \tag{14}$$

と定義する。

として、

$$B_1(\mathbf{k};t) = n(\mathbf{k};t)/\sqrt{S(\mathbf{k})} \tag{25}$$

$$B_2(\mathbf{k};t) = j_{dx}(\mathbf{k};t)/\sqrt{\frac{1}{3}(E-\langle V(\mathbf{q})\rangle)} \tag{26}$$

$$B_3(\mathbf{k};t) = j_{dy}(\mathbf{k};t)/\sqrt{\frac{1}{3}(E-\langle V(\mathbf{q})\rangle)} \tag{27}$$

$$B_4(\mathbf{k};t) = \tilde{e}(\mathbf{k};t)/\sqrt{(\tilde{e}(\mathbf{k};0),\tilde{e}(\mathbf{k};0))} \tag{28}$$

$$B_5(\mathbf{k};t) = L_x(\mathbf{k};t)/\sqrt{2N\langle p_{1,y}^2 q_{1,z}^2\rangle} \tag{29}$$

$$B_6(\mathbf{k};t) = L_y(\mathbf{k};t)/\sqrt{2N\langle p_{1,z}^2 q_{1,x}^2\rangle} \tag{30}$$

B_1 が密度揺らぎ、B_2 が longitudal な密度流、B_3 が transversal な密度流、B_4 がエネルギー揺らぎのうちで密度揺らぎと直交する成分、B_5 が longitudal な角運動量密度の揺らぎ、B_6 が transversal な角運動量密度の揺らぎである。これらの変数は

$$(B_\mu(\mathbf{k};0), B_\nu(\mathbf{k};0)) = \delta_{\mu\nu} \tag{31}$$

となっていることが確かめられる。

この物理量空間への Liouville 方程式の射影は、

$$\frac{\partial}{\partial t}B_\nu(\mathbf{k};t) = \sum_{\lambda=1}^{6}\left(i\Omega_{\nu\lambda}(\mathbf{k})B_\lambda(\mathbf{k};t) - \int_0^t ds K_{\nu\lambda}(\mathbf{k};s)B_\lambda(\mathbf{k};t-s)\right) + f_\nu(\mathbf{k};t) \tag{32}$$

ここで改めて

$$i\Omega_{\nu\lambda}(\mathbf{k}) = (B_\lambda(\mathbf{k},0), i\mathcal{L}B_\nu(\mathbf{k},0)) \tag{33}$$

$$K_{\nu\lambda}(\mathbf{k};s) = (f_\lambda(\mathbf{k},0), f_\nu(\mathbf{k},s)) \tag{34}$$

$$f_\nu(\mathbf{k};t) \equiv e^{i\mathcal{QL}t} i\mathcal{QL}B_\nu(\mathbf{k};0) \tag{35}$$

としている。また、この物理量の間の相関関数

$$C_{\nu\eta}(t) = (B_\eta(\mathbf{k};0), B_\nu(\mathbf{k};t)) \tag{36}$$

の時間発展は、

$$\frac{\partial}{\partial t}C_{\nu\eta}(\mathbf{k};t) = \sum_{\lambda=1}^{6}\left(i\Omega_{\nu\lambda}(\mathbf{k})C_{\lambda\eta}(\mathbf{k};t) - \int_0^t ds K_{\nu\lambda}(\mathbf{k};s)C_{\lambda\eta}(\mathbf{k};t-s)\right) \tag{37}$$

となる。行列 $\Omega_{\nu\lambda}(\mathbf{k}) = (B_\lambda(\mathbf{k},0), \mathcal{L}B_\nu(\mathbf{k},0))$ のうちでゼロでない成分は、密度場と longitudal な運動量揺らぎとの線形なカップリング $\Omega_{12}(\mathbf{k})$ と運動量揺らぎと密度場との線形なカップリング $\Omega_{24}(\mathbf{k})$ である。

2 角運動量揺らぎと他の遅いモードとのカップリング

2.1 長波長極限における最低次のカップリング

まず最低次のカップリングの様子をみるために先ほど導出した一般化 Langevin 方程式 (32) の長波長極限 $\mathbf{k} \to \mathbf{0}$ における振る舞いを調べる。この極限では

$$k^2 L^0_{\nu\lambda} = \int_0^\infty K_{\nu\lambda}(k \to 0; s)\, ds \tag{38}$$

として

$$\frac{\partial B_\nu(k \to 0; t)}{\partial t} \sim \sum_{\lambda=1}^{6} \left(ik\Omega^0_{\nu\lambda} - k^2 L^0_{\nu\lambda}\right) B_\nu(k \to 0; t) + f_\nu(k \to 0; t) + O\left(B^2, k^3\right) \tag{39}$$

のように書くことができる。先ほど Ω^0 の項は角運動量揺らぎ $\nu = 5, 6$ と他の遅い成分とのカップリングが消えることは示したので、もし揺らぎの 1 次のオーダーで角運動量揺らぎと他の遅い成分がカップルするとすれば、比例係数 $L^0_{\nu\lambda}$ をとおしてである。しかし、

定理 2.1 (Curie 原理). 異なる座標変換性を持つ二つの物理量の間のカップリング係数 $L^0_{\nu\lambda}$ はゼロになる。

が成立するために角運動量揺らぎと他の遅い変数は一次の長波長極限においてカップルしない。このことは角運動量揺らぎと他の遅い変数とのカップリングはマクロな Navier-Stokes レベルでは見えない中間スケールに特有の現象であるということを意味する。

2.2 高次のカップリング

次により高次のカップリングの寄与を mode-coupling 近似 [3] によってみつもる。この近似を用いると先の記憶関数は次のようにかけ

$$\begin{aligned}
K^{\mathrm{MC}}_{\nu\lambda}(\mathbf{k}; s) &= \sum_{k\le l, m\le n}^{6} \int d\mathbf{k}' \mathcal{V}^*_{kl,\lambda}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')\, C_{km}(\mathbf{k}'; t)\, C_{ln}(\mathbf{k} - \mathbf{k}'; t)\, \mathcal{V}_{mn,\nu}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \\
&+ \sum_{k\le l, m\le n}^{6} \int d\mathbf{k}' \mathcal{V}^*_{kl,\lambda}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')\, C_{kn}(\mathbf{k}'; t)\, C_{lm}(\mathbf{k} - \mathbf{k}'; t)\, \mathcal{V}_{mn,\nu}(\mathbf{k}, \mathbf{k} - \mathbf{k}')
\end{aligned} \tag{40}$$

遅い変数間のカップリングの強さは

$$\mathcal{V}_{mn,\nu}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \left(B_m(\mathbf{k}'; 0)\, B_n(\mathbf{k} - \mathbf{k}'; 0),\, iQ\mathcal{L}B_\nu(\mathbf{k}; 0)\right) \tag{41}$$

に支配されていることがわかる。特に角運動量揺らぎ $B_5(\mathbf{k};t)$, $B_6(\mathbf{k};t)$ が関与するカップリングは

$$\mathcal{V}_{55,2}(\mathbf{k},\mathbf{k}'), \mathcal{V}_{66,2}(\mathbf{k},\mathbf{k}'), \mathcal{V}_{56,3}(\mathbf{k},\mathbf{k}'), \mathcal{V}_{25,5}(\mathbf{k},\mathbf{k}'), \mathcal{V}_{26,6}(\mathbf{k},\mathbf{k}') \tag{42}$$

である。

3 具体例：気相クラスター

次に具体的な 2 体間 Morse ポテンシャルで引き合う 7 体系 M_7 において数値的にこの係数のエネルギー E および波数 $\mathbf{k}$ 依存性をみた。遅い変数の波長としてはクラスターの周期構造を反映している静的構造因子のピークにあたる波数を調べた。

その結果、まず角運動量揺らぎと他の遅い変数との間のカップリングのうち支配的であるものは、$\mathcal{V}_{55,2}(\mathbf{k},\mathbf{k}')$, $\mathcal{V}_{66,2}(\mathbf{k},\mathbf{k}')$ であることを解明した。このカップリング係数は順に、角運動量揺らぎの longitudal な成分と運動量揺らぎの longitudal な成分、および、角運動量揺らぎの transversal な成分と運動量揺らぎの longitudal な成分とのカップリングである。

また、これらの係数はエネルギーと共に小さくなるということを見出した。この気相クラスターはエネルギーが上がるにつれて構造揺らぎが大きくなり構造の rigidity が失われていくことから、この結果は

> 構造の rigidity が失われると共に角運動量揺らぎと他の遅い変数とのカップリングも小さくなっていく

ということを示唆している。これらの係数の詳細な波数依存性等の解析、および mode-coupling 近似の吟味などは今後の課題としたい。

参考文献

[1] H. Teramoto and K. Takatsuka, J. Chem. Phys. **122**, 074101(2005)

[2] H. Teramoto and K. Takatsuka, to be published.

[3] K. Kawasaki, Ann. Phys. (N.Y.) **61**, 1(1970)