

統計力学

久保亮五(東大理)

§ 12. Transition Probability

random variable  $x(t)$  によつて記述される process が Gaussian ならば幾度も言つているように process は、correlation function  $\langle x(t_1) x(t_2) \rangle$  が求まれば、これで完全にきまる。その例として transition probability  $p(x_0, t_0 \rightarrow x, t)$  を求めてみよう。 $p(x_0, t_0 \rightarrow x, t)$  は

$$\frac{W_2(x_0, t_0; x, t)}{W_1(x_0, t_0)} = P(x_0, t_0 \rightarrow x, t) \quad (12.1)$$

によつて与えられる。ここに

$$W_1(x_0, t_0) = \frac{1}{2\pi} \int C(\xi_0) e^{-i\xi_0 x_0} d\xi_0 \quad (12.2)$$

$$W_2(x_0, t_0; x, t) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int C(\xi_0, \xi) e^{-i\xi_0 x_0 - i\xi x} d\xi_0 d\xi \quad (12.3)$$

今考えている process は Gaussian であるから、特性函数は

$$C(\xi_0) = \exp\left[-\frac{1}{2} \xi_0^2 \langle x^2 \rangle\right] \quad (12.4)$$

$$C(\xi_0, \xi) = \exp\left[-\frac{1}{2} \xi_0^2 \langle x^2 \rangle - \frac{1}{2} \xi^2 \langle x^2 \rangle - \xi_0 \xi \langle x_0 x \rangle\right] \quad (12.5)$$

ただし定常過程として

$$\langle x_0^2 \rangle = \langle x^2 \rangle$$

とした。もちろん、 $W_1(x_0, t_0)$  は

$$W_1(x_0, t_0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \langle x^2 \rangle}} e^{-\frac{x_0^2}{2 \langle x^2 \rangle}} \quad (12.6)$$

$W_2(x_0 t_0; x t)$  は公式

$$\begin{aligned} & \frac{1}{(2\pi)^2} \int \exp \left[ -\frac{1}{2} (\boldsymbol{\xi} A \boldsymbol{\xi} - i \mathbf{b} \boldsymbol{\xi}) \right] d\boldsymbol{\xi} \\ &= \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{1}{[\det A]^{1/2}} \exp \left[ -\frac{1}{2} (\mathbf{b} A^{-1} \mathbf{b}) \right] \end{aligned}$$

を使えばよい。(12.5)の2次形式のマトリックスの逆マトリックス $A^{-1}$ は

$$R = \frac{\langle x_0 x \rangle}{\langle x^2 \rangle} \equiv \langle x(t_0) x(t) \rangle / \langle x^2 \rangle \quad (12.7)$$

とおいて

$$A^{-1} = \frac{1}{\langle x^2 \rangle^2 (1-R^2)} \begin{pmatrix} \langle x^2 \rangle & -\langle x_0 x \rangle \\ -\langle x_0 x \rangle & \langle x^2 \rangle \end{pmatrix}$$

で与えられるから

$$W_2(x_0 t_0; x t) = \frac{1}{2\pi \langle x^2 \rangle \sqrt{1-R^2}} \exp \left[ -\frac{1}{2 \langle x^2 \rangle (1-R^2)} \{x_0^2 - 2x_0 x R + x^2\} \right] \quad (12.7)$$

(12.6), (12.7) を (12.1) に入れれば

$$P(x_0 t_0 \rightarrow x t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \langle x^2 \rangle (1-R^2)}} e^{-\frac{(x-x_0 R)^2}{2 \langle x^2 \rangle (1-R^2)}} \quad (12.8)$$

が得られる。特に random variable として free Brownian particle の velocity  $u(t)$  をとれば (11.6), (11.7) によつて

$$R = \langle u(t_0) u(t) \rangle / \langle u^2 \rangle = e^{-r |t-t_0|} \quad (12.9)$$

であるから

$$P(u_0, t_0 \rightarrow u, t) = \frac{e^{-\frac{m(u-u_0 e^{-r|t-t_0|})^2}{2kT\{1-e^{-2r|t-t_0|}\}}}}{\sqrt{\frac{2\pi kT}{m} \{1-e^{-2r|t-t_0|}\}}} \quad (12.10)$$

久保亮五

§13 Fokker-planck Equation を導びくこと

Langevin equation

$$\frac{du}{dt} = -ru + f(t) \quad (13.1)$$

を短い時間  $\Delta t$  にいたって積分すると

$$\begin{aligned} \Delta u &= u(t+\Delta t) - u(t) \\ &= -r u \Delta t + \int_t^{t+\Delta t} f(t_1) dt_1 + 0(\Delta t) \end{aligned} \quad (13.2)$$

random force の平均は 0 であるから

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\langle \Delta u \rangle}{\Delta t} = -ru \quad (13.3)$$

また (13.2) から

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\langle \Delta u^2 \rangle}{\Delta t} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \int_t^{t+\Delta t} dt_1 \int_t^{t+\Delta t} dt_2 \langle f(t_1) f(t_2) \rangle \quad (13.4)$$

となるが、この 2 重積分は  $0(\Delta t)$  であることは、§9 でやったのと同じ方法で示すことができる：

$$\varphi(t_1 - t_2) = \langle f(t_1) f(t_2) \rangle, \varphi(t) = \varphi(-t) \quad (13.5)$$

$$\begin{aligned} \text{により } \int_t^{t+\Delta t} dt_1 \int_t^{t+\Delta t} dt_2 \langle f(t_1) f(t_2) \rangle &= 2 \int_0^{\Delta t} (\Delta t - t') \varphi(t') dt' \\ &= 2 \Delta t \int_0^{\Delta t} \varphi(t') dt' - 2 \int_0^{\Delta t} t' \varphi(t') dt' \end{aligned} \quad (13.6)$$

random force の変化のはやさ、すなわち correlation time  $\tau_c$  について (8.9) の条件が成立つとすれば

$$r^{-1} \gg \Delta t \gg \tau_c \quad (13.7)$$

としてよい。(13.4) での  $\Delta t$  はこの意味であるが、このとき (13.6) の第 2 項は  $0(\tau_c^2)$ 、第 1 項は  $0(\tau_c \Delta t)$  で (13.4) には第 1 項だけがきく。この事情を数学的に表現すれば、極限操作は  $\tau_c \rightarrow 0$ 、 $\Delta t \rightarrow 0$  の順序でしたがって  $\varphi(t)$

を  $\delta$  関数にしてしまうなら、ことは簡単になる。ともかく、この意味で(13.4) は

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\langle \Delta u^2 \rangle}{\Delta t} = \int_0^\infty \varphi(t) dt \equiv \int_0^\infty \langle f(t_0+t) f(t_0) \rangle dt = Du \quad (13.8)$$

また

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\langle (\Delta u)^n \rangle}{\Delta t} = 0 \quad n \geq 3 \quad (13.9)$$

が成立つことも、 $f(t)$  が Gaussian ということから出る。すなわち、

$$\langle f(t_1) f(t_2) \cdots f(t_{2n+1}) \rangle = 0$$

$$\langle f(t_1) \cdots f(t_{2n}) \rangle$$

$$= \sum_{\text{all pairs}} \prod \langle f(t_i) f(t_j) \rangle \quad (13.10)$$

(13.10) は

$$\langle e^{i \int \varepsilon(t) f(t) dt} \rangle = e^{-\frac{1}{2} \iint \varepsilon(t_1) \varepsilon(t_2) \langle f(t_1) f(t_2) \rangle dt_1 dt_2}$$

から証明される。したがってたとえば

$$\langle f(t_1) f(t_2) f(t_3) f(t_4) \rangle$$

$$= \langle f(t_1) f(t_2) \rangle \langle f(t_3) f(t_4) \rangle + \langle f(t_1) f(t_3) \rangle \langle f(t_2) f(t_4) \rangle$$

+ .....

であるから  $\int_t^{t+\Delta t} dt_1 \int_t^{t+\Delta t} dt_2 \int_t^{t+\Delta t} dt_3 \int_t^{t+\Delta t} dt_4 \langle f(t_1) f(t_2) f(t_3) f(t_4) \rangle$

$$= \int_t^{t+\Delta t} dt_1 \int_t^{t+\Delta t} dt_2 \int_t^{t+\Delta t} dt_3 \int_t^{t+\Delta t} dt_4 \langle f(t_1) f(t_2) \rangle \langle f(t_3) f(t_4) \rangle + \dots$$

(13.4) について述べたことによつてこれは  $O(\Delta t^2)$  , 故に

$$\therefore \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\langle \Delta u^4 \rangle}{\Delta t} = 0$$

久保亮五

higher order についても同様である。尚  $\langle 4u^3 \rangle$  については (13.6) によつて既に 0 である。

このようにもともとの process  $u(t)$  が Gaussian であつて、考えている時間の scale  $\Delta t$  が力の correlation time を より遙かに大きい時には § 11 で述べたように Markoffian となり、かつ (7.3) が成立ち Fokker-planck eq. が得られる。

もし process が Gaussian でないと 2 階の微分方程式では済まなくなり：F-P eq. にはならない。

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \left[ \frac{\partial}{\partial u} (ru) + \frac{\partial^2}{\partial u^2} Du \right] P \quad (13.11)$$

の initial condition

$$P(u, t_0) = \delta(u - u_0) \quad (13.12)$$

をみたす解 (基本解) を求めれば、これが process  $u(t)$  の transition probability  $P(u_0, t_0 \rightarrow u, t)$  を与える。

これは実際解くことができ、当然のことながら結果は (12.10) に一致する。

尚解法については Note を見よ。

特に stationary state の解は

$$ruP + \frac{\partial}{\partial u} DuP = 0$$

で与えられる。

$$P = \text{const.} \cdot e^{-\frac{r}{2Du} u^2} \quad (13.13)$$

これが熱平衡の maxwell 分布であることを要求すれば

$$\langle u^2 \rangle = \frac{kT}{m}$$

が成立たなければならない。このことから

$$\frac{r}{Du} = \frac{m}{kT} \quad (13.14)$$

の関係が得られる。したがってまた、(13.8)から

$$\int_0^{\infty} \langle f(t_0+t) f(t_0) \rangle dt = \frac{\tau}{m} kT \quad (13.15)$$

これは random force  $f$  の correlation と、摩擦係数  $\tau$  の関係で、(11.8)あるいは(11.9)と同じものである。この講義の最後に再びこの関係の意味を一般的な fluctuation dissipation theorem の観点から論ずるであらう。

附 [Note]

$$\frac{\partial}{\partial t} f(x, t) = \left( \tau \frac{\partial}{\partial x} x + D \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) f(x, t) \quad (13.16)$$

の解法について、ここでは普通の本には載っていない方法を示す。

まず

$$f(x, t) = e^{\tau t \frac{\partial}{\partial x} x} \cdot g(x, t) \quad (13.17)$$

と置いて(13.16)を  $g(x, t)$  に関する方程式に変換する。

計算を実行すれば

$$\frac{\partial}{\partial t} g = D e^{-\tau t \frac{\partial}{\partial x} x} \frac{\partial^2}{\partial x^2} e^{\tau t \frac{\partial}{\partial x} x} \cdot g \quad (13.18)$$

ここで

$$e^{-\tau t \frac{\partial}{\partial x} x} \frac{\partial^2}{\partial x^2} e^{\tau t \frac{\partial}{\partial x} x}$$

を分けて

$$= e^{-\tau t \frac{\partial}{\partial x} x} \frac{\partial}{\partial x} e^{\tau t \frac{\partial}{\partial x} x} \cdot e^{-\tau t \frac{\partial}{\partial x} x} \frac{\partial}{\partial x} e^{\tau t \frac{\partial}{\partial x} x} \quad (13.19)$$

と書く

この

$$e^{-\tau t \frac{\partial}{\partial x} x} \frac{\partial}{\partial x} e^{\tau t \frac{\partial}{\partial x} x} \quad (13.20)$$

を計算するには、量子力学でおなじみの公式 (A 及び S を operator として)

久保亮五

$$e^s A e^{-s} = A + [s, A] + \frac{1}{2} [s, [s, A]] + \frac{1}{3!} [s, [s, [s, A]]] + \dots$$

を使えばよい (13.20) は

$$\begin{aligned} &= \frac{\partial}{\partial x} - rt \left[ \frac{\partial}{\partial x} x, \frac{\partial}{\partial x} \right] + \frac{1}{2} (rt)^2 \left[ \frac{\partial}{\partial x} x \left[ \frac{\partial}{\partial x} x, \frac{\partial}{\partial x} \right] \right] + \dots \\ &= \frac{\partial}{\partial x} + rt \frac{\partial}{\partial x} - \frac{1}{2!} (rt)^2 \left[ \frac{\partial}{\partial x} x, \frac{\partial}{\partial x} \right] + \dots \\ &= e^{rt} \frac{\partial}{\partial x} \end{aligned} \tag{13.21}$$

となる。従つて、(13.18) は

$$\frac{\partial}{\partial t} g = D \cdot e^{2rt} \frac{\partial^2}{\partial x^2} g \tag{13.22}$$

ここで変数変換

$$e^{2rt} dt = dt'$$

を行う、 $t=0$  で  $t'=0$  となるようにして

$$t' = \frac{e^{2rt} - 1}{2r} \tag{13.23}$$

そうすると (13.22) は

$$\frac{\partial}{\partial t'} g = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} g \tag{13.24}$$

initial condition  $t'=0$  (i.e.  $t=0$ ) で

$$g(x, 0) = \delta(x - x_0) \text{ (i.e. } f(x, 0) = \delta(x - x_0) \text{)}$$

のもとでのこの方程式の解はよく知られているように

$$G(x, t') = \frac{e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt'}}}{\sqrt{4\pi Dt'}} \tag{13.25}$$

(13.23)によつて  $t$  に戻し、(13.17)

$$f(x, t) = e^{rt \frac{\partial}{\partial x} x} \sqrt{\frac{r}{2\pi D(e^{2rt} - 1)}} e^{-\frac{r(x-x_0)^2}{2D(e^{2rt} - 1)}} \quad (13.26)$$

となる。ここで

$$\begin{aligned} f(x, t) &= e^{rt \frac{\partial}{\partial x} x} F(x) \\ &= e^{rt \frac{\partial}{\partial x} x} F(x) e^{-rt \frac{\partial}{\partial x} x} \cdot e^{rt \frac{\partial}{\partial x} x} 1 \\ &= F(e^{rt \frac{\partial}{\partial x} x} x e^{-rt \frac{\partial}{\partial x} x}) \cdot e^{rt \frac{\partial}{\partial x} x} 1 \end{aligned}$$

であるから、公式 (13.21) ( $r \rightarrow -r$ )

$$e^{rt \frac{\partial}{\partial x} x} x e^{-rt \frac{\partial}{\partial x} x} = e^{rt} x \quad (13.27)$$

および

$$e^{rt \frac{\partial}{\partial x} x} 1 = e^{rt}$$

によつて (13.26) は結局

$$f(x, t) = \sqrt{\frac{r}{2\pi D(1 - e^{-2rt})}} e^{-\frac{r(x-x_0 e^{-rt})^2}{2D(1 - e^{-2rt})}} \quad (13.28)$$

を与える。これは (12.10) と同じである。

## § 14 Diffusion Equation

Langevin equation

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dt} &= -rp + k(x) + F(t) \\ m \frac{dx}{dt} &= p \end{aligned} \quad (14.1)$$

は、 $k(x)$  が constant あるいは高々  $x$  について 1 次である場合には Rice の方法で解ける。しかしそうではないもつと一般の場合には Rice の方法は駄目である。そのような場合でも Fokker-planck の方法は適用することができる。

(13.1) を短かい時間  $dt$  にわたつて積分して

久保亮五

$$\Delta p = -r p \Delta t + k(x) \Delta t + \int_t^{t+\Delta t} F(t_1) dt_1 \quad \pm + 0(\Delta t) \quad (14.2)$$

$$\Delta x = \frac{p}{m} \Delta t \quad (14.3)$$

従つて

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\langle \Delta p \rangle}{\Delta t} = -r p + k(x)$$

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\langle \Delta x \rangle}{\Delta t} = \frac{p}{m}$$

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\langle \Delta p^2 \rangle}{2\Delta t} \equiv D_p(\text{constant})$$

前に述べたように今考えている時間の scale  $\Delta t$  は力の correlation time  $\tau_c$  より遙かに大きいことを仮定している。random force  $F(t)$  が Gaussian であれば前節のように Fokker-planck equation

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x, p, t) = + \left[ -\frac{\partial}{\partial x} \frac{p}{m} + \frac{\partial}{\partial p} (r p - k(x)) + \frac{\partial^2}{\partial p^2} D_p \right] P(x, p, t) \quad (14.4)$$

が導かれる。

initial condition

$$P(p, x; t_0) = \delta(p - p_0) \delta(x - x_0) \quad (14.5)$$

をみたく (13.3) の解 (基本解) は transition probability である。この解  $P(x, p, t)$  で記述される process は勿論 Markoffian であるが、しかし一般には Gaussian ではなく、ただ  $k(x)$  が constant または  $x$  に関して linear である時のみ Gaussian になることに注意する要があろう。しかし Gaussian ではないにしてもこのような process は Gaussian process と密接な関係にある。すなわち Fokker-Planck eq. が成立つためにはもともとの process  $F(t)$  が Gaussian であることが仮定される。

さて、上のように  $x$  と  $p$  とを両方見た時には process は Markoffian であるが、位置座標だけ観測したらどうなるであろうか。その時にはある条件のもとに位置の分布函数に対して diffusion equation

$$\frac{\partial f}{\partial t}(x, t) = -\frac{\partial}{\partial x} \frac{k(x)}{\zeta} \cdot f(x, t) + D \frac{\partial^2}{\partial x^2} f(x, t) \quad (14.6)$$

が成立つと考えられる。

ここに  $\eta$  は粘性抵抗の係数で drift velocity  $u_d$  と力  $k$  は

$$\zeta u_d = K \quad (14.7)$$

なる関係にある。したがつて、(14.6) の右辺は

$$= -\frac{\partial}{\partial x} j(x, t) \quad (14.8)$$

とかかれる。ここに

$$j(x, t) = u_d f(x, t) - D \frac{\partial}{\partial x} f(x, t) \quad (14.9)$$

は流れである。定常状態では

$$\frac{\partial f}{\partial t} = 0 \quad (14.10)$$

あるいはもつと強い釣合の条件

$$j(x, t) = 0 \quad (14.11)$$

を要求する。特に外力が potential から導かれるものであつて

$$k(x) = -\frac{\partial \varphi(x)}{\partial x}$$

ならば (14.7) (14.9), (14.11) から

$$f_0 = \text{constant} \cdot e^{-\frac{\varphi(x)}{\zeta D}} \quad (14.12)$$

これが熱平衡での Boltzmann 分布と一致するためには

$$D\zeta = kT$$

あるいは (1)

$$\frac{D}{kT} = \frac{1}{\zeta} = \mu \quad (14.13)$$

久保亮五

この  $\mu$  は mobility である。これは Einstein relation とよばれる。

次に Fokker-planck equation から diffusion equation への移行を考えよう。diffusion equation で記述される process は 1 変数  $x$  について Markoffian であるが、Fokker-planck equation の方は 1 変数については Markoffian ではなく、2 変数  $(x, p)$  についての Markoffian process であり、従つてこの移行にはある制限 (条件) が必要である。その条件とは

- 1) 考えている時間の scale が velocity の相関時間と比べて十分大きいこと

$$t \gg \frac{1}{\nu} \quad (14.14)$$

- 2) Brownian particle の distribution function が空間的に余り変化しないこと

$$\left| \frac{\partial f}{\partial x} / f \right| \ll \ell^{-1} \quad (14.15)$$

ここに  $\ell$  は Brownian particle の mean free path で

$$\ell = \frac{1}{r} \sqrt{\frac{kT}{m}} \quad (14.16)$$

- 3) 外力  $k(x)$  が空間的にゆるやかに変化する函数であること

このような条件のもとに Fokker-planck equation から diffusion equation に移行する方法はいくつもあるが、ここでは簡単のため  $k(x) = \text{constant}$  の場合だけを考え、その一つを述べよう。

まず transition probability  $P(x, p, t)$  を Fourier 変換して

$$f(\epsilon, p, t) = \int P(x, p, t) e^{i\epsilon x} dx \quad (14.17)$$

(14.4) から  $f(\epsilon, p, t)$  に対する方程式は

$$\frac{\partial f}{\partial t}(\epsilon, p, t) = \left[ \frac{\partial}{\partial p} (rp - k) + i\epsilon \frac{p}{m} + \frac{1}{2} \mu \frac{\partial^2}{\partial p^2} \right] f(\epsilon, p, t) \quad (14.18)$$

ここで  $p$  を 2 つの部分に分け

$$p = \bar{p} + p' \quad (14.19)$$

$$\bar{p} = \frac{K}{r} \quad (14.20)$$

とすれば  $\bar{p}$  は drift velocity に相当するこのようにすると (14.18) は

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left[ \frac{\partial}{\partial p'} (r p') + i \xi \frac{\bar{p} + p'}{m} + D_p \frac{\partial^2}{\partial p'^2} \right] f(\xi, \bar{p} + p', t) \quad (14.21)$$

この expression は velocity を drift velocity からはかることに相当している。この solution を

$$f(\xi, p, t) = \sum C_n e^{-\lambda_n t} \varphi_n(p') \quad (14.22)$$

のように展開する。ここに  $\lambda_n, \varphi_n$  は固有値問題

$$\left[ \frac{\partial}{\partial p'} (r p') + i \frac{\xi}{m} (\bar{p} + p') + D_p \frac{\partial^2}{\partial p'^2} \right] \varphi_n(p') = -\lambda_n \varphi_n(p') \quad (14.23)$$

の解である。  $\xi = 0$  とすれば左辺第2項がなく、free Brownian particle の場合で Hermite polynomials で解けて

$$\lambda_0 = 0$$

$$\lambda_n > 0 \quad \lambda_n \sim 0(r)$$

の固有値が存在することが示せる。この中  $\lambda_0$  は定常状態に対応し、  $\lambda_n$  は exponential のように decay する解に対応する。  $\xi \neq 0$  の場合には  $\xi$  が小さいとして perturbation で解くことができ

$$\begin{aligned} \lambda_0(\xi) &= -i \frac{\bar{p}}{m} \xi + \frac{kT}{mr} \xi^2 + \dots \\ &= -i \frac{\bar{p}}{m} \xi + D \xi^2 + \dots \end{aligned} \quad (14.24)$$

が得られる。(読者の演習に供する)。ここに

$$D = \frac{kT}{mr}, \quad \xi = mr \quad (14.25)$$

であるから (14.20) により、 (14.24) は

久保亮五

$$\lambda_0(\xi) = -i \frac{k}{\zeta} \xi + D \xi^2 + \dots \quad (14.26)$$

$$D = \frac{kT}{\zeta}$$

(14.22)で、 $n=0$  の項以外は  $t \geq \frac{1}{\gamma}$  で小さくなるから、 $n=0$  のみが残る、

$$f(\xi, p, t) \sim e^{-\lambda_0(\xi)t} \varphi(p, \xi) \quad (t \gg \tau^{-1}) \quad (14.27)$$

という漸近評価ができる。

$$\int dp f(\xi, p, t) = g(\xi, t) \quad (14.28)$$

によつて函数  $g$  を定義すれば、(14.27)により  $g$  は

$$\frac{\partial}{\partial t} g(\xi, t) = -\lambda_0(\xi) g(\xi, t) \quad (14.28)$$

をみたす、 $g(\xi, t)$  を逆変換して得られる函数

$$\frac{1}{2\pi} \int g(\xi, t) e^{-i\xi x} d\xi = f(x, t) \quad (14.29)$$

の満す方程式は

$$\frac{\partial f(x, t)}{\partial t} = -\lambda_0\left(\frac{\partial}{i\partial x}\right) f(x, t) \quad (14.30)$$

であるが、 $\xi^2$  までの近似では (14.26) により

$$\frac{\partial f}{\partial t}(x, t) = \left[ -\frac{k}{\zeta} \frac{\partial}{\partial x} + D \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right] f(x, t) \quad (14.31)$$

となる。これは (14.6) の diffusion eq. である。

(14.29)で定義した  $f(x, t)$  と transition probability の間には、

(14.17) (14.28)によつて

$$f(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} P(x, p, t) dp$$

の関係が成り立つ。今は  $x$  の分布のみに注目し、 $p$  の方には「目をつぶつて」いるのであるから、当然こうでなければならない。

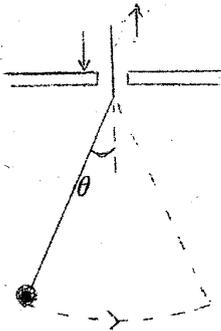
なお Brownian particle は velocity の correlation time  $\tau^{-1}$  の間に

mean free path  $\ell$ を動くが、その距離で外力が著しく変化するようでは F-P eq から diffusion eq. への移行はできないことにも注意する要がある。

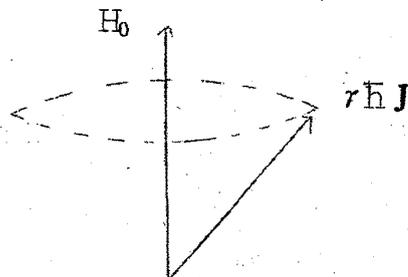
### III Random Frequency Modulation

#### §15 Random Frequency Modulation

これから Brownian motion と密接な関係のある random frequency modulation について述べる。例えば



図のような単振子の、吊糸を不規則に上げ下げすることによって frequency を random に modulate させる時、振子の運動は random process としてどんなものであろうか？或は又  $r\hbar J$  (rigyromagnetic ratio) の magnetic moment をもつスピンを考えてみよう。ここに強さ  $H_0$  の静磁場をかけると magnetic



moment は静磁場のまわりに角振動数  $\omega = rH_0$  で precession を行う。そこへ静磁場に垂直な面内で直線的に偏光している電磁波を当て、その frequency

久保亮五

を連続的に変えて行くと、Zeeman splitting  $rH_0$  に丁度等しい frequency のところで電磁波の共鳴吸収が起るであろう。そしてその吸収曲線は  $\delta$  関数の形を持つだろう。もしも静磁場を random に modulate させてやったら、吸収曲線の line-shape はどのようなものになるであろうか？

このような場合を考えるために、簡単な model として、振動子の坐標  $x$  は次の運動方程式、

$$\dot{x}(t) = i\omega(t)x(t) \quad (15.1)$$

に従うとする。ここに  $\omega(t)$  は random であり、したがって  $x(t)$  も random この方程式は Langevin eq. と同様、Stochastic differential eq. である。これはすぐに積分できて

$$x(t) = x(t_0) e^{i\int_{t_0}^t \omega(t') dt'} \quad (15.2)$$

$x(t_0) \equiv 1$  として (15.2) は

$$x(t) = e^{i\int_{t_0}^t \omega(t') dt'} \quad (15.3)$$

これは時間的に変化する角速度をもつ単位円上の運動である。更に

$$\omega(t) = \omega_0 + \omega'(t) \quad (15.4)$$

として、 $\omega$  を時間的に constant な部分と、random に modulate する部分とに分けてやれば (14.2') は

$$x(t) = e^{i\omega_0(t-t_0)} \cdot e^{i\int_{t_0}^t \omega'(t') dt'} \quad (15.5)$$

角速度  $\omega_0$  で回る回転系に移れば  $e^{i\int_{t_0}^t \omega'(t') dt'}$  だけを考えればよい。

考えている点は時間と共に異なる角度で単位円周上を random に 左回りに回つたり右回りに回つたりするであろう。その様子はいわば「単位円周上の Brownian motion」と言つてよいものである。

(14.1) は数学的には既に話した Langevin equation

$$\frac{du}{dt} = -\beta u + f(t)$$

に似ている。異なる点は、ここでは方程式の係数が random であることである。したがって Langevin eq. に用いられた Rice の方法などを直に用いることはできない。

これから問題にして行くことは、modulation  $\omega(t)$  が与えられた時、それから derive される stochastic process  $x(t)$  がどのようなものであるかということである。

まず correlation function  $\langle x(t_1)x(t_2) \rangle$  がどのようなものになるかを考えよう。多くの物理的な問題の多くではこれが最も重要なものである。さきの magnetic spin の例で言えば、line shape correlation function の Fourier 変換、すなわち power spectrum に他ならない。逆に line-shape の知識から modulation の性質、したがってミクロな機構の推定も可能である。これは次のように考えれば理解できよう。

random variable  $x(t)$  を Fourier 分解して

$$x(t) = \sum_{\omega_n} x(\omega_n) e^{i\omega_n t}$$

としてみれば、これは異なる振動数をもつ oscillator の集まりに対応する frequency  $\omega_n$  の oscillator に frequency  $\omega$  の電磁波を当てる時には  $\omega = \omega_n$  の時に resonance が起る。そして吸収の強度は  $|x(\omega_n)|^2$  に比例する。ところが既に §10 でやったように

$$\lim_{T \rightarrow \infty} T \langle |x(\omega)|^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \langle x(0)x(t) \rangle e^{-i\omega t} dt$$

であつたから、absorption intensity は

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle x(t_0)x(t_0+t) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (15.6)$$

に比例する。すなわち

$I(\omega)$  が吸収曲線の line-shape を与える。

(15.5) によつて

$$\begin{aligned} \langle x(t_0)x(t_0+t) \rangle &= e^{i\omega_0 t} \left\langle e^{i \int_{t_0}^{t_0+t} \omega'(t') dt'} \right\rangle \\ &= e^{i\omega_0 t} \cdot \phi(t) \end{aligned} \quad (15.7)$$

久保亮五

とかかれる。ここに

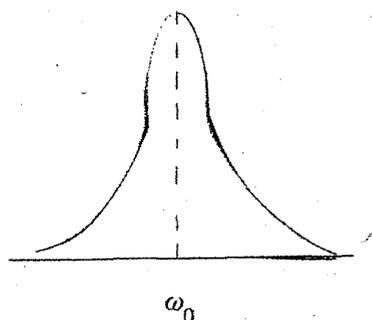
$$\phi(t) = \left\langle e^{i \int_{t_0}^{t_0+t} \omega'(t') dt'} \right\rangle \quad (15.8)$$

とおいた。(15.7)により、(15.6)を

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \phi(t) e^{-i(\omega-\omega_0)t} dt \quad (15.9)$$

とかいてもよい。

$I(\omega)$ のグラフは例えば下のようになる。便宜のため



$\phi(t)$ を「relaxation function」と呼ぶ

$\phi(t)$ は実際、relaxation として観測される。後にもつとくわしく述べるが、この $\phi(t)$ は横緩和とよばれるものである。スピン系の磁化を静磁場 $H_0$ から傾けたとすると、横成分は時間の経過とともに消散してゆく。この緩和過程は induction によつて直接にも観測されるが $\phi(t)$ はこれを記述するものである。

さて(15.9)から分るように line-shape を見るためには relaxation function  $\phi(t)$  が求まればよい。 $\phi(t)$ は(2.5)によつて

$$\begin{aligned} \phi(t) &= \left\langle e^{i \int_{t_0}^{t_0+t} \omega'(t') dt'} \right\rangle \\ &= \exp \left[ i \int_{t_0}^{t_0+t} \langle \omega'(t_1) \rangle dt_1 + i^2 \int_{t_0}^{t_0+t} dt_1 \int_{t_0}^{t_0+t_1} dt_2 \langle \omega'(t_1) \omega'(t_2) \rangle + \dots \right. \\ &\quad \left. \dots + i^n \int_{t_0}^{t_0+t} dt_1 \int_{t_0}^{t_0+t_1} dt_2 \dots \int_{t_0}^{t_0+t_{n-1}} dt_n \langle \omega'(t_1) \dots \omega'(t_n) \rangle + \dots \right] \end{aligned} \quad (15.10)$$

もしも  $\omega'(t)$  が Gaussian ならば cumulant は 2 次でおしまいになる。又、  
(15.4) のように constant な部分を分離して

$$\langle \omega'(t) \rangle = 0 \quad (15.11)$$

と assume してよい。但し今考えている process は stationary であるとしている。

### §16 Gaussian Modulation

きちんとした数学的な議論のために、また実際の物理の問題としての意味から、まずこの節では  $\omega'(t)$  が Gaussian process である場合を取扱う。

このとき

$$\phi(t) = e^{-\int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \langle \omega'(t_1) \omega'(t_2) \rangle} \quad (16.1)$$

これは、今迄に何回もやつた手続きに従つて

$$\phi(t) = \exp \left[ -\Delta^2 \int_0^t (t-t') \varphi(t') dt' \right] \quad (16.2)$$

と書直せる。ここに

$$\Delta^2 = \langle \omega'^2 \rangle \quad (16.3)$$

$$\varphi(t) = \frac{\langle \omega'(0) \omega'(t) \rangle}{\Delta^2} \quad (16.4)$$

$\varphi(t)$  は  $\omega'$  の規格化された相関函数である。Gaussian という仮定により、問題には  $\Delta^2$  と  $\varphi(t)$  の二つで完全に定まつてしまう。

Line-shape も correlation function  $\varphi(t)$  によつて完全に決定される。

(尚  $\langle \omega'(t) \rangle = 0$  とつたから (16.4) の  $\langle \omega'(t_1) \omega'(t_2) \rangle$  は moment でも cumulant でもどちらでも同じことである。)

相関函数  $\varphi(t)$  は一般に、 $t \rightarrow \infty$  で 0 に近づくもので途中、振動するようなこともあり得るが、ともかく、大体は時間とともに減少する。 $t=0$  では  $\varphi$  は

久保亮五

1となるが、 $\varphi(t)$ のグラフは図のようにここでは必ず水平の切線をもたなければならない。なぜなら定常という仮定によつて

$$\frac{d}{dt_0} \langle \omega'(t_0+t) \omega'(t_0) \rangle = 0$$

であるが一方この微分は

$$\frac{d}{dt_0} \langle \omega'(t_0+t) \omega'(t_0) \rangle = \langle \dot{\omega}'(t_0+t) \omega'(t_0) \rangle + \langle \omega'(t_0+t) \dot{\omega}'(t_0) \rangle$$

$t = 0$ では

$$\langle \dot{\omega}'(0) \omega'(0) \rangle + \langle \omega'(0) \dot{\omega}'(0) \rangle = 2 \langle \dot{\omega}'(0) \omega'(0) \rangle$$

$$\therefore \varphi(0) = \frac{\langle \omega'(0) \dot{\omega}'(0) \rangle}{J^2} = 0 \quad (16.5)$$

そしてグラフは  $t=0$  で必ず下に凹である何故なら

$$\frac{d^2}{dt_0^2} \langle \omega'(t_0+t) \omega'(t_0) \rangle = 0$$

であるが一方

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dt_0^2} \langle \omega'(t_0+t) \omega'(t_0) \rangle &= \langle \ddot{\omega}'(t_0+t) \omega'(t_0) \rangle + 2 \langle \dot{\omega}'(t_0+t) \dot{\omega}'(t_0) \rangle \\ &\quad + \langle \omega'(t_0+t) \ddot{\omega}'(t_0) \rangle \end{aligned}$$

$t=0$ と置くと

$$\ddot{\varphi}(0) = \frac{\langle \omega'(0) \ddot{\omega}'(0) \rangle}{J^2} = - \frac{\langle \dot{\omega}'(0) \dot{\omega}'(0) \rangle}{J^2} < 0 \quad (Q, E, D) \quad (16.6)$$

$\varphi(t)$ が0に近づくまでの時間をそのcorrelation time  $\tau_c$ とよぶ。すなわち、 $\tau_c$ は

$$\left. \begin{aligned} \varphi(t) &\sim 1 & t &\ll \tau_c \\ \varphi(t) &\sim 0 & t &\gg \tau_c \end{aligned} \right\} \quad (16.7)$$

となるような時間である。あるいは

$$\begin{aligned}\tau_c &\equiv \int_0^{\infty} \varphi(t) dt \\ &= \frac{1}{\langle \omega'^2 \rangle} \int_0^{\infty} \langle \omega'(t_0) \omega'(t_0+t) \rangle dt\end{aligned}\quad (16.8)$$

と定義してもよからう。よつぽど意地わるい場合でなければこの  $\tau_c$  は上の  $\tau_c$  として適当な目安である。

frequency modulation の効果は  $\tau_c$  の大小に支配される。定性的に考えてみよう。modulation の起り方が slow であるならば、単位円周上を点は  $\omega'$  の「気が変わる」までに、それまでのほぼ一定な  $\omega'$  の値のまま何周かするであろう。即ちこの場合は  $\omega'$  が意味を持つのである。このとき line-shape は  $\omega'$  の distribution を直ちに映し出す。すなわち

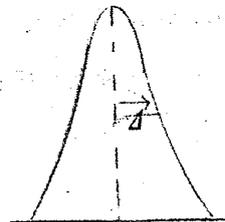
$$I(\omega - \omega_0) = P_0(\omega') \quad (16.9)$$

で  $P$  は random variable  $\omega'$  の distribution function である。

この議論は Gaussian process に限らず一般に通用するが、今、特に Gaussian としたから、 $P(\omega')$  は Gaussian で図のような形をもつ。ここで modulation の起り方が「遅い」といつた意味はもつとはつきりした条件としては、すぐ後で説明するように

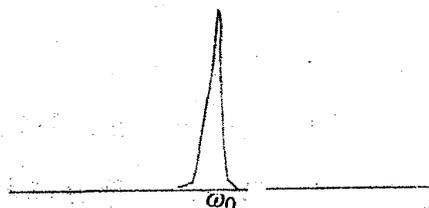
$$4 \cdot \tau_c \gg 1 \quad (16.10)$$

で与えられる。



これに反して modulation の起り方が fast であるならば、 $\omega'$  は絶えず「気を変つていて、単位円周上で点は回るいとまもないであろう。(静止系に移れば  $\omega_0$  で回っていることになる。) 従つて line-shape は

$$I(\omega - \omega_0) = \delta(\omega - \omega_0) \quad (16.11)$$



久保亮五

modulationの起り方が「速い」というmeasureは(16.10)の反対で、

$$\Delta\tau_c \ll 1 \quad (16.12)$$

によつて与えられる。

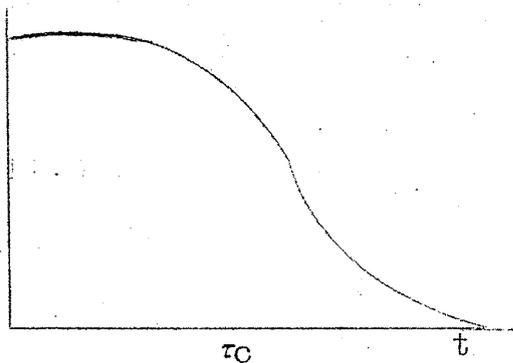
このように perturbation  $\omega(t)$ が速く変化する結果として resonance line の巾が狭くなる現象を "motional narrowing" という。

これは magnetic resonance ではよく知られたことである。spin にはたらく磁場が、たとえば他の spin との相互作用からくる local field で modulate され、そのために resonance がひろがっている場合を考えよう。原子の運動、あるいは spin の運動によつてこの local field が時間的に変動するとき、その変動が おそい 限りは、line のボケは local field の分布を直接に映し出しているが、その変動が はやい となると、local field は "average out" されてきかなくなり、line は鋭くなつてくる。これが motional narrowing である。この場合、はやい、おそい、の区別は line のボケ自体との比較で Zeeman frequency  $\omega_0$  との比較ではないことが重要なポイントである。(  $\omega_0$  が問題になるのはいわゆる nonadiabatic effect だけである。これには後に触れる機会があろう。 )

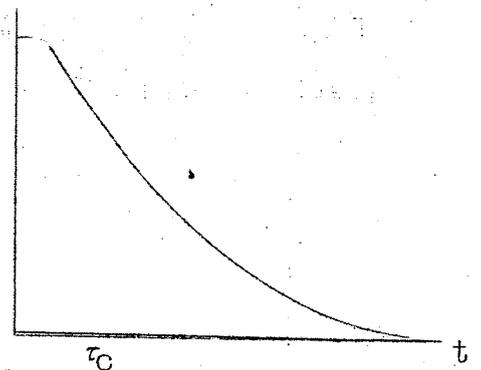
次に以上の問題をもう少しきちんと扱つてみよう。

(16.2) の  $\phi(t)$  の振舞い方として次の2つの typical な場合がある。

(a)  $\phi(t)$



(b)  $\phi(t)$



第1の場合はいわゆる "dynamical coherence" が dominant な場合である。この場合には  $\phi(t)$  が値をもつ  $t$  の範囲の大部分にわたつて条件 (16.5)

(16.6) が支配的である，第2の場合は dynamical coherence が速かに失われて exponential のように decay する。

まず (16.2) に戻つて  $\phi(t)$  の大よその振舞い方を調べてみよう。  $t \ll \tau_c$  の時には

$$\phi(t) \sim 1$$

$$\dot{\phi}(t) \sim 0$$

であるから

$$\phi(t) \sim e^{-\frac{d^2}{2}t^2}$$

と近似できる。すなわち

$$\phi_0(t) \equiv e^{-\frac{d^2}{2}t^2} \quad (16.13)$$

と定義すれば

$$\phi(t) \sim \phi_0(t) \quad t \ll \tau_c \quad (16.14)$$

これを "short time approximation" とよぼう。

一方、  $t \gg \tau_c$  に対しては、(16.2) で積分の上限  $t$  を  $\infty$  におきかえてもよいから、(16.8) を考慮して

$$\phi(t) \equiv \exp\{-d^2\tau_c t + b\} \equiv \phi_\infty(t) \quad (t \gg \tau_c) \quad (16.15)$$

と近似することができる。ここに

$$b = d^2 \int_0^\infty t \phi(t) dt \quad (16.16)$$

である。(16.15) で定義された  $\phi_\infty(t)$  は  $t$  の大きいところでの近似であるからこれを long time approximation とよぼう。

さて、どんな場合に、 $\phi(t)$  の挙動全般が  $\phi_0(t)$ 、または  $\phi_\infty(t)$  でよく近似されるか、という問題を考えよう。 $\phi_0(t)$  は  $t \ll \tau_c$  でよいが、 $t \sim \tau_c$  での値は

$$\phi_0(\tau_c) = e^{-\frac{d^2\tau_c^2}{2}} \quad (16.17)$$

久保亮五

である。もし、

$$\phi(\tau_0) \ll 1 \quad (16.18)$$

すなわち

$$A \cdot \tau_0 > 1 \quad (16.19)$$

であれば、 $\phi_0$ がいけなくなるところではその値じしんが既に小さい。裏返せば、 $\phi(t)$ が値をもつ $t$ の範囲では、short time approximation  $\phi_0(t)$ が $\phi(t)$ の近似として役立ち、それがだめになるところはもう、 $\phi(t)$ が充分小さいところにすぎないということである。すなわち、(16.19)が成立つなら $\phi(t)$ の全般の挙動は $\phi_0(t)$ で近似されるということになる。

反対に

$$A \cdot \tau_0 < 1 \quad (16.20)$$

であると、short time approximationは、 $\phi(t)$ がまだ1に近い値をもつところでもうだめになつてしまうのであるから、 $\phi(t)$ の全体を表現するものとしては役立たない。反対に、long time approximation  $\phi_\infty(t)$ は $t \sim \tau_0$ では(16.20)が成立つと

$$\phi_\infty(\tau_0) = \exp\{-A^2\tau_0^2 + b\} \sim 1 \quad (16.21)$$

であり、 $t > \tau_0$ での挙動、すなわち $\phi(t)$ のおもな減少を記述し、その全体的な挙動を表現するものとして役立つことになる。

故に

$$A \cdot \tau_0 \gtrsim 1 \quad (16.22)$$

が二つの極端の分れ目である。(16.19)が成立てば、slow modulationで、

$$\phi(t) \sim \phi_0(t)$$

したがって(15.9)、(16.13)から

$$I(\omega - \omega_0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \Delta^2} e^{-\frac{(\omega - \omega_0)^2}{2\Delta^2}} \quad (16.23)$$

$$(\Delta \tau_0 > 1)$$

反対に (16.20) が成立てば fast modulation で、

$$\varphi(t) \sim \varphi_0(t)$$

line shape は

$$I(\omega - \omega_0) = \frac{1}{\pi} e^{-b} \frac{r}{(\omega - \omega_0)^2 + r^2} \quad (16.24)$$

$$(\Delta \tau_0 < 1)$$

$$r = \Delta^2 \cdot \tau_0 \quad (16.25)$$

で与えられることになる。これは Lorentzian である。

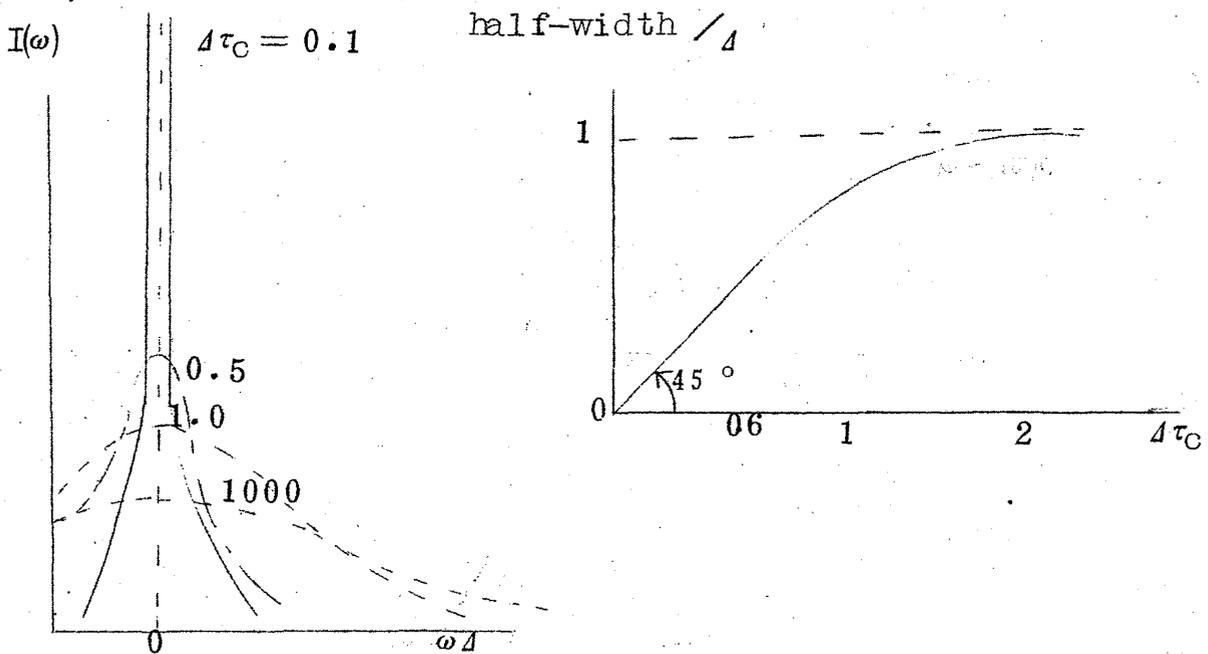
この幅  $r$  は (16.25) で与えられるが、 $\Delta \tau_0 < 1$  であるから

$$r = \Delta \cdot \Delta \tau_0 < \Delta \quad (16.25)$$

で、(16.23) のガウス型分布の幅よりも小さくなり、 $\tau_0$  が小さくなるとともに  $r$  はそれに比例して小さくなり、スペクトル線は鋭くなる、これが motional narrowing あるいは perturbation の "average out" である。これは後に述べるように、Gaussian modulation に限らず、一般的な事柄である。両極端の間は  $\varphi(t)$  の形によることで、それを与えなくては定まらないが、 $\varphi(t)$  がすなおな函数であれば、中間はあまり問題ではない。たとえば

$$\varphi(t) = e^{-t/\tau_0} \quad (16.26)$$

とした実際の計算の結果は次の図に示したようなもので、スペクトルの幅はほとんど、二つの直線部分から成るようなもので、 $\Delta \tau_0 \lesssim 0.6$  くらいからもう比例的な narrowing が始まる。この意味で narrowing の条件は (16.20) に記したようにむしろ  $\ll 1$  ではなく  $< 1$  の程度であるといつてよい。これは実際的にはかなり重要な注意である。



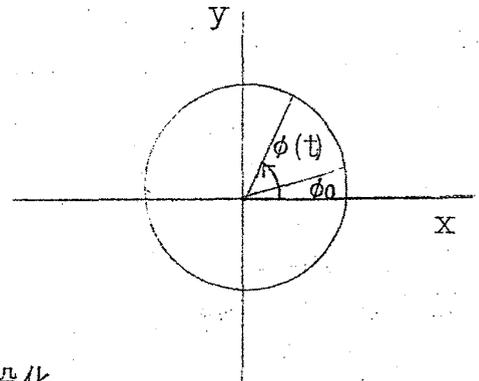
§17 Brownian motion

motional narrowingについてはまだ話すことがあるが、ここで一旦 Brownian motion に戻る。

$$\phi(t) - \phi_0 = \int_{t_0}^t \omega(t') dt' \quad (17.1)$$

と置けば

$$x(t) = e^{i(\phi(t) - \phi_0)} \quad (17.2)$$



先程述べた relaxation function  $\phi(t)$  を一般化して、angle  $\phi(t)$  についての characteristic function

$$\phi(\xi, t) = \langle e^{i\xi(\phi(t) - \phi_0)} \rangle \quad (17.3)$$

を定義する。再び  $\omega(t)$  は Gaussian であり、考えている process は stationary であることを assume すれば (17.3) は (15.8) と essential に同じで、(16.2) によつて

$$\phi(\xi, t) = e^{-\frac{1}{2}B(t-t_0)\xi^2} \quad (17.4)$$

となる。ここに

$$B(t) \equiv 2A^2 \int_0^t (t-\tau) \varphi(\tau) d\tau \quad (17.5)$$

時刻  $t=t_0$  に  $\phi=\phi_0$  であつたのが時刻  $t=t$  には  $\phi=\phi(t)$  になる transition probability は  $\Phi(\xi, t)$  の Fourier 逆変換で与えられる:

$$\begin{aligned} P(\phi_0 t_0 \rightarrow \phi t) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(\xi, t) e^{-i\xi(\phi-\phi_0)} d\xi \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi B(t-t_0)}} e^{-\frac{(\phi-\phi_0)^2}{2B(t-t_0)}} \end{aligned} \quad (17.6)$$

実際、(16.2)は(17.6)によつて求めた平均値

$$\phi(t) = \langle e^{i(\phi-\phi_0)} \rangle$$

に他ならない。上の議論は何も円周上の運動でなくてもよいわけで、一直線上の運動でもよい。たとえば

$$\left. \begin{array}{l} \phi \rightarrow y \\ \omega \rightarrow v \end{array} \right\} \quad (17.7)$$

という置換えをすれば  $y$  軸上の random Motion を表わすことになる。

$$\begin{array}{c} v \rightarrow \\ \hline y \end{array}$$

すなわち、速度  $v(t)$  が random process として与えられているとき、その積分、 $y(t)$ 、すなわち stochastic equation eq.

$$\dot{y}(t) = v(t) \quad (17.8)$$

できる  $y(t)$  がどのような process になるかという問題の答が直ちに与えられる。特に  $v(t)$  が Gaussianかつ stationary であるとすれば

$$P(y_0 t_0 \rightarrow y t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi B(t-t_0)}} e^{-\frac{(y-y_0)^2}{2B(t-t_0)}} \quad (17.9)$$

久保亮五

ここに

$$\begin{aligned} B(t) &= \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \langle v(t_1) v(t_2) \rangle \\ &= 2 \int_0^t (t-\tau) \langle v(t_0) v(t_0+\tau) \rangle d\tau \end{aligned} \quad (17.10)$$

§11で注意したように (17.8) は Rice の方法ではうまく解けなかったが、ここでは上のようにして簡単に解かれたのである。

$t-t_0 \ll \tau_c$  では

$$B(t-t_0) \sim \langle v^2 \rangle (t-t_0)^2 \quad (17.11)$$

したがって (17.9) は

$$P(y_0 t_0 \rightarrow y t) \sim \frac{1}{\sqrt{2\pi \langle v^2 \rangle (t-t_0)^2}} e^{-\frac{(y-y_0)^2}{2 \langle v^2 \rangle (t-t_0)^2}} \quad (17.12)$$

すなわち速度の correlation がなくなる程度の時間では transition probability はこのような形になる。これは時間に関する 1 階の微分方程式にはならない、従って process  $y(t)$  はこの時間範囲では Markoffian ではない。

$t-t_0 \gg \tau_c$  では

$$B(t-t_0) \sim 2D(t-t_0) \quad (17.13)$$

ここに

$$D \equiv \langle v^2 \rangle \tau_c \quad (17.14)$$

その時

$$P(y_0 t_0 \rightarrow y t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D(t-t_0)}} e^{-\frac{(y-y_0)^2}{4D(t-t_0)}} \quad (17.15)$$

これはよく知られているように微分方程式

$$\frac{\partial P}{\partial t} = D \frac{\partial^2 P}{\partial y^2} \quad (17.16)$$

の解である。この方程式は Fokker-planck equation の特別の場合である。従つて process  $y(t)$  はこの時間範囲では Markoffian としてふるまう。結局このように、位置  $y$  だけに注目する場合、その random process は一般には markoffian でなく、ただ、速度  $v$  の correlation time よりも長い時間に限ることによつて markoffian character を得るということは一般的な定理として注意する必要がある。これは時間の尺度の coarse graining である。

これらの点をもつと明らかにするために、同じ問題を別な方法で取扱おう。それは 分布函数に対する random な Liouville equation を用いる方法で後に見るように extensive な一般化を許す。

一次元の Brown 運動について、Brownian prorticle の分布函数を ensemble を考え、その

$$f(y, t)$$

とする分布函数の時間的变化を記述する方程式は、Liouville eq.

(連続の式)

$$\frac{\partial}{\partial t} f(y, t) = - \frac{\partial}{\partial y} (v(t) f(y, t)) \quad (17.17)$$

である。簡単のためここでは  $v$  は  $y$  にはよらないとする。尚 (14.49) は連続の方程式である。

$f(y, t)$  を Fourier 分解すれば

$$f(y, t) = \int_{-\infty}^{\infty} f(k, t) e^{iky} dk \quad (17.18)$$

$$f(k, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(y, t) e^{-iky} dy \quad (17.19)$$

Fourier component で書くと (17.17) は

久保亮五

$$\frac{d}{dt} f(k, t) = -ikv(t) f(k, t) \quad (17.20)$$

この式は (15.1) と全く同じである。すなわち distribution function の Fourier component は modulate された random な振動を行うと解釈することができる。(17.20) を積分して

$$f(k, t) = f(k, t_0) e^{-ik \int_{t_0}^t v(t') dt'} \quad (17.21)$$

$v$  の randomness について平均すると

$$\langle f(k, t) \rangle = f(k, t_0) \langle e^{-ik \int_{t_0}^t v(t') dt'} \rangle \quad (17.22)$$

$v(t)$  が Gaussian , stationary であることを assume すれば

$$= f(k, t_0) e^{-\frac{1}{2} B(t-t_0) k^2} \quad (17.23)$$

但し、 $B(t)$  は再び (17.10) で与えられる。

$t = t_0$  における分布

$$f(y, t_0) = \delta(y - y_0) \quad (17.24)$$

或は Fourier component で書いて

$$f(k, t_0) = \frac{1}{2\pi} e^{-iky_0} \quad (17.25)$$

であるとする。これを initial condition として  $\langle f(y, t) \rangle$  を求めると、この  $\langle f(y, t) \rangle$  は transition probability

$P(y_0 t_0 \rightarrow y t)$  に他ならない。 :

$$\begin{aligned}
P(y_0, t_0 \rightarrow y, t) &= \int_{-\infty}^{\infty} \langle f(k, t) \rangle e^{iky} dk \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2\pi} e^{-iky_0} \cdot e^{-\frac{1}{2}B(t-t_0)k^2} \cdot e^{iky} dk \\
&= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2}B(t-t_0)k^2} e^{ik(y-y_0)} dk \\
&= \frac{1}{\sqrt{2\pi B(t-t_0)}} e^{-\frac{(y-y_0)^2}{2B(t-t_0)}} \quad (17-30)
\end{aligned}$$

これは (17.9) と一致する。

そこでこれらの言おうとすることは方程式 (17.16)

$$\frac{\partial P}{\partial t} = D \frac{\partial^2 P}{\partial y^2}$$

の成立する限界についてである。

前にのべたように (17.13) が成立つためには  $t \gg \tau_0$  でなければならない一方 (17.23) に motional narrowing の考えを適用すると、これを

$$\sim e^{-Dk^2(t-t_0)}$$

としてよいのは、narrowing condition

$$l^2 \tau_0 < 1$$

が成立つときであるが、この  $l$  は (17.10) (17.23) からわかるように

$$l^2 = \langle v^2 \rangle k^2$$

久保亮五

であるから、

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} \cdot \tau_c \equiv \ell \quad (17.31)$$

と置けば narrowing condition は

$$k \cdot \ell \ll 1 \quad (17.32)$$

を意味する。すなわち

transition probability が微分方程式 (17.16) をみたすのは波数が

$$k \ll \frac{1}{\ell} \quad (17.33)$$

をみたす Fourier component、或は

$$k^{-1} \gg \ell \quad (17.34)$$

のような wave length に対してであることがわかる。

すなわち、我々の顕微鏡の分解能が  $\ell$  の程度を区別し得ないものであるならば (spacial coarse graining)、Brownian particle の分布の変化は diffusion eq. に従うことになる。

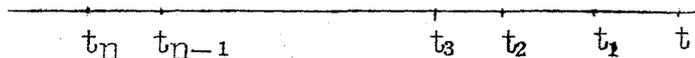
diffusion eq. は  $t \gg \tau_c$  について成立つが、このように spacially coarse-grained distribution function は  $t < \tau_c$  の範囲では殆んど変化しない。したがって spacial coarse-graining はいわば temporal coarse graining を自然に伴うものである。

## §18 一般的な場合の narrowing

話を frequency modulation に戻す。§16 では  $\omega'(t)$  が Gaussian であることを仮定したが、Gaussian でないとすると (15.10) のように

$$\begin{aligned} \phi(t) &= \left\langle e^{i \int_0^t \omega'(t') dt'} \right\rangle \\ &= \exp \left[ i \int_0^t \langle \omega'(t_1) \rangle dt_1 + i^2 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \langle \omega'(t_1) \omega'(t_2) \rangle_C + \right. \\ &\quad \left. + i^3 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \int_0^{t_2} dt_3 \langle \omega'(t_1) \omega'(t_2) \omega'(t_3) \rangle_C + \dots \right] \quad (18.1) \end{aligned}$$

$\omega'(t)$  の correlation time を  $\tau_c$  とする。(18.1) の cumulants は、cumulants の一般的な性質 (§2 Theorem I) により、その中に含まれる



時点の間隔の中、1つでも  $\tau_c$  よりも大きいものがあれば 0 になつてしまう  $\langle \dots \rangle_C$  が値を持つのは、時点間の間隔がすべて  $\tau_c$  以下の小さい範囲にあるように時点が混み合う場合である。したがって  $t \gg \tau_c$  ならば

第 2 項は  $t \cdot \tau_c^2 \Delta^2$  の order

第 3 項は  $t \cdot \tau_c^3 \Delta^3$  の order

...

...

...

第 n 項は  $t \tau_c^{n-1} \Delta^n$  の order

久保亮五

となる。故に (18.1) は  $t \gg \tau_0$  に対して

$$\phi(t) = \exp \left[ t \left( \frac{\delta}{\tau_0} - i\omega_0 \right) \right] \quad (18.2)$$

の形になる。 $\left( \frac{\delta}{\tau_0} - i\omega_0 \right)$  は一般に complex で、 $t \gg \tau_0$  の漸近形 (long time approximation)

$$\phi(t) \sim e^{i\epsilon t - rt + \delta} \equiv \phi_\infty(t) \quad (18.3)$$

が得られる。

これに対応する line-shape はこの Fourier 変換で

$$I(\omega - \omega_0) = \frac{e^\delta}{\pi} \frac{r}{\{ (\omega - \omega_0) - \epsilon \}^2 + r^2} \quad (\omega \sim \omega_0) \quad (18.4)$$

のような Lorentzian である。

$\omega \sim \omega_0$  の近傍について成立つ。

一方、 $t \ll \tau_0$  では  $\omega$  の時間変化が無視されるから、

$$\phi(t) \sim \int e^{i\omega t} P_0(\omega) d\omega \equiv \phi_0(t) \quad (18.5)$$

これが short time approximation である。

これに対応する line - shape はもちろん

$$I(\omega - \omega_0) = P_0(\omega) \quad (18.6)$$

となる。ここに  $P_0(\omega)$  は  $\omega$  の distribution function である。

中心からはなれた far wing ではこの形にならない。

relaxation が実際に  $\phi_\infty(t)$  に近いか、 $\phi_0(t)$  に近いか、また、

line shape が (18.4) の Lorentzian に近いか、

(18.6) の  $P_0(\omega)$  に近いか、

は Gaussian modulation として §16 に説明したことと同じである。

すなわち

$$(a) \quad \phi_0(\tau_C) \ll 1, \quad \phi_\infty(\tau_C) \ll 1 \quad (18.7)$$

であれば、 $\phi(t)$  の減少の大部分は  $\phi_0(t)$  でよく記述される。

ここでは dynamical coherence がものを言う。line shape は perturbation の分布を直接に反映する。これは Slow modulation である。反対にもし

$$(b) \quad \phi_0(\tau_C) \simeq 1, \quad \phi_\infty(\tau_C) \simeq 1 \quad (18.8)$$

久保亮五

であれば  $\phi(t)$  の減少は大部分  $\phi_{\infty}(t)$  で記述され、dynamical coherence は失われ、(18.3) のように simple exponential decay をする。spectral line は narrow された Lorentzian になつてしまう。これはいわば central limit theorem に対応したことも考えられる。(18.8) はまた

$$\gamma\tau_0 < 1, \delta < 1 \quad (18.9)$$

という条件でもあるから、これを一般的な narrowing condition としてよいであろう。