

一つのスキーム——分子動力学から

京都大学理学部 大藪 卓 (TAKAHI OYABU)

0。はじめに。

これは、分子動力学の一環として、筆者の考えを述べたものである。分子動力学は、計算機科学のものであるが、理論的なものも考えられる。MOLECULAR DYNAMICSであるから、MICROの対象を問題にするのであろうが、一方にMACROの方程式、MACROの現象が存在している。これらは、相互連環しているものであり、分子論的基礎は、極めて本質的な考察となる。

又、多体問題となって、MACROな現象の解明、説明に大いに有効である。

ここでは、LANGEVIN方程式の形の方程式を取り上げて考える。

LANGEVIN方程式は、BROWN運動のヒナ型として、つとに有名である。これは、分子一個に着目した方程式ととらえる。これから、MOLECULAR DYNAMICSが色々考えられる。例えば、

LANGEVIN方程式から、FOKKER-PLANCK方程式が導かれる。これは、BROWN運動を説明している。MICROでは、LANGEVIN方程式。

しかし、MACROでは、FOKKER-PLANCK方程式 == 両者は対応している。このような様々な対応を示すのが第一の目的である。

LANGEVIN方程式の考え方は、確率過程論にとっても、示唆的である。非平衡の熱力学の確率過程化という事が考えられる。

1。基本スキーム。

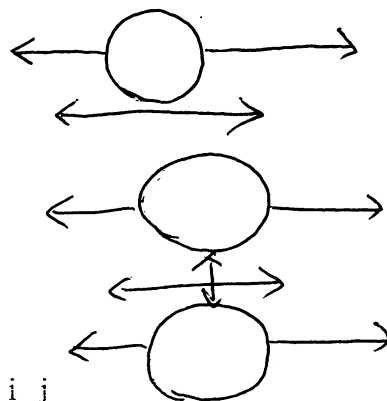
基本スキームとは、次のものである。

$$m \, dv / dt = - \gamma v + F(t)$$

$$m \, dv_i / dt = - \gamma_i v_i + \sum F_{ij}$$

$$m \, dv / dt = - f(v) + F(t)$$

$$m \, dv_i / dt = - f_i(v) + \sum F_{ij}$$



これは、LANGEVIN方程式と同じようなものである。いわゆる、NEWTONの運動方程式である。

NEWTONIAN FLUIDES.

NON-NEWTONIAN FLUIDES.

一般に、

$$f(v) = A_0 + A_1 v + A_2 v^2 + A_3 v^3 + \dots$$

$$f(v) = A_0 + A_1 U + A_2 U_x + A_3 U_{xx} + \dots$$

これは、NON-LINEAR LANGEVIN方程式の可能性を示している。

これらが、我々の基本スキームである。

2. BROWN運動。LANGEVIN方程式。

ここで、EINSTEIN-STOKES LAWを導いてみよう。

$$m dv/dt = -\gamma v + F(t)$$

$$f(v) = 6\pi r \eta v. \quad \text{STOKES LAW.}$$

$$F(t) = -d/dx(\mathcal{U}) \quad \mathcal{U} : \text{化学ポテンシャル.}$$

$$\mathcal{U} = \mathcal{U}_0 + kT \log(\rho)$$

$$J = \rho v. \quad \text{FICK I: } J = -D \partial \rho / \partial x.$$

$$m d/dt (J/\rho) = -6\pi r \eta (J/\rho) + kT/D (J/\rho)$$

$$J/\rho = A \exp(-6\pi r \eta + kT/D)(x)$$

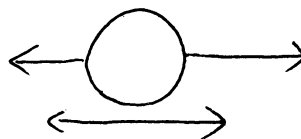
EINSTEIN-STOKES LAW.

$$D = kT / 6\pi r \eta$$

さて、LANGEVIN方程式。

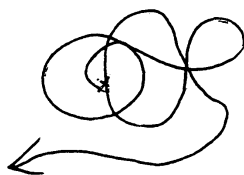
$$m dv/dt = -\gamma v + F(t).$$

これは、直接積分出来る。



$$V(t) = \exp(-\gamma t/m) V(0) + \exp(-\gamma t/m) \int_0^t dt' 1/m \exp(\gamma t'/m) F(t').$$

BROWN運動。



LANGEVIN方程式から、FOKKER-PLANCK方程式が導かれる。

FOKKER-PLANCK方程式=====MARKOV過程が対応している。

拡散方程式<=====>GAUSS過程。BROWN運動。拡散過程。

$$U_t = D \Delta U \iff U = U(t, x) = \exp(t D \Delta) U_0(x).$$

$$U_t = D \Delta U + A U \iff U = U(t, x) = \exp(t A) \exp(t D \Delta) U_0(x).$$

MARKOV型のGAUSS過程。 $X_t = f(t) \int g(u) dB u$.

これだと、BROWN運動との結び付きが非常によく分かる。

ORNSTEIN-UHLENBECKのBROWN運動というものもあるが、割愛する。

3. ONSAGER SCHEME

[ONSAGER SCHEME]

(I) PHENOMENOLOGICAL EQUATION. 現象論的方程式。

$$J_i = \sum L_{ij} X_j$$

(II) DISSIPATIVE FUNCTION: 散逸関数。

$$TdS/dt = \sum J_k X_k \geq 0$$

(III) RECIPROCITY: 相反性。

$$L_{ij} = L_{ji}.$$

さて、これは、次のような考察である程度説明出来る。

$$mdv_i/dt = -\gamma_i v_i + \sum F_{ij}.$$

$$J_i = \gamma_i v_i.$$

$$F_{ij} = \sum L_{ij} X_{ij}.$$

$$0 = -\gamma_i v_i + \sum L_{ij} X_{ij}.$$

$$F_{ij} = K_{ij} F_{ji}.$$

$$\text{---} \text{---} \text{---} \text{O} < \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} > \text{O} \text{---} \text{---} \text{---}$$

$$\text{RECIPROCITY} \iff L_{ij} = L_{ji} \iff K_{ij} = K_{ji}.$$

さて、問題は、散逸関数である。これは、これを見ていただけでは分からない。

$$TdS/dt = Td_i S/dt + Td_e S/dt = dE/dt + pdV/dt - \sum \mu_i dN_i/dt$$

このような熱力学的関係式を見る必要がある。

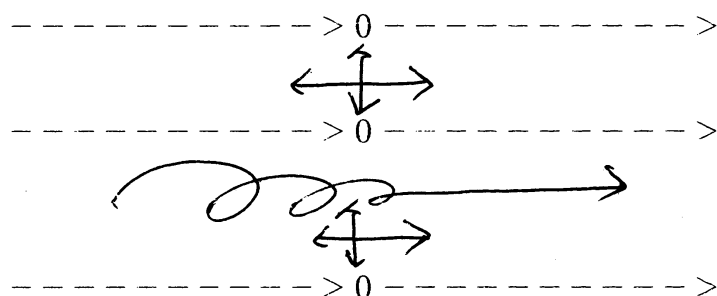
しかし、何よりも重要なのは、散逸の起源をある程度教えているという事である。

FRictional FORCE === 摩擦力。 $f(v)$ という項。

拡散 SCHEME: $J = -D U_x$. 力 $X = -U_x$.

$$Td_i S/dt = J X = (-D U_x) (-U_x) = D U_x^2 \geq 0.$$

さて、ONSAGER SCHEMEは、様々なTRANSPORT PHENOMENAに有用である。



ENTROPY FLOW====MASS FLOW

COUPLINGS

THERMO-FLOW.

これらにも、ONSAGER SCHEMEが適用される。=====LANGEVIN型の我々の方程式。

MICRO=====我々のスキーム。

MACRO=====ONSAGERのSCHEME.。巨視的方程式。

MICRO<=====>MACRO.

MEMBRANE TRANSPORT.



X=====力。

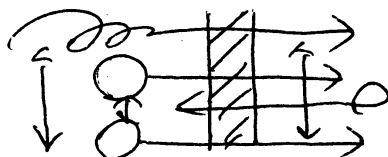
J=====流れ。

$$J_i = \sum L_{ij} X_j.$$

例。KEDEM-KATCHALSKYの式。

$$J_v = L_p (\Delta P - \sigma RT \Delta C)$$

膜輸送。MEMBRANE TRANSPORT.



NERNST EQUATION. 電気化学ポテンシャル。

$$\mu = \mu_0 + RT \log (U) + ZF \Phi$$

$$\Delta \Phi = RT / ZF \log (U)_{II} / (U)_{II}.$$

DONNAN平衡。

このようにして、ONSAGERのSCHEMEという形になって、MACROの世界が語られる。基礎=====分子動力学=LANGEVIN型の方程式。

4。非平衡の熱力学の確率過程化。

$$m dv/dt = -\gamma v + F(t)$$

$$m v dv/dt = -\gamma v v + v F(t)$$

$$d/dt (1/2 m v^2) = -\gamma v v + v F(t)$$

$$dE/dt = -J dX_d + v F(t)$$

$F(t)$: RANDOM VARIABLE====>全てRANDOM VARIABLES。

$$J dX_d = J_d(t) X_d(t) * \text{RANDOM VARIABLE.}$$

これを、DISSIPATION PROCESSと名付ける。

上は、又、確率微分方程式とも見なされる。

$$dE(t) = -J dX_d dt + v F(t) dt.$$

$$\text{ONSAGERのSCHEME}====J_i = \sum L_{ij} X_j$$

$$X====\text{RANDOM FORCE}====J====\text{RANDOM FLOW.}$$

よって、

$$JX = J(t) X(t) : \text{RANDOM VARIABLE.}!!!!!!$$

====LINEAR RESPONSE。

ENTROPY BALANCE EQUATION.

$$dS = diS + deS$$

$deS = \text{RANDOM VARIABLE}====>\text{全てRANDOM VARIABLES.}$

ENTROPY PROCESS。

$$dS(t) = diS(t) + deS(t)$$

熱力学的関係式。

$$TdS = T diS + T deS = dE + p dV - \sum \mu_k dN_k$$

$$TdS/dt = T diS/dt + T deS/dt = dE/dt + p dV/dt - \sum \mu_k dN_k/dt$$

$$TdS/dt = \sum J_k X_k$$

$$T diS/dt = \sum J_k^{(d)} X_k^{(d)}$$

$$T deS/dt = \sum J_k^{(e)} X_k^{(e)}$$

ENTROPY-ENERGY BALANCE EQUATION.

$$TdS = T diS + T deS = dE = dH : \text{HAMILTONIAN.}$$

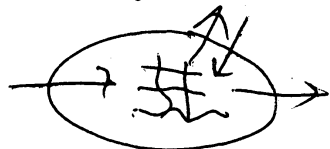
$$dH = \int dt \sum J_k^{(d)} X_k^{(d)} + \int dt \sum J_k^{(e)} X_k^{(e)}$$

$deS====\text{RANDOM VARIABLE}====>\text{全てRANDOM VARIABLES.}=====\text{非平衡の熱力学の確率過程化.}$

ENTROPY FLOW====RANDOM VARIABLE====>

DISSIPATION TERMも、RANDOM VARIABLE.
OUTER FORCE. OUTER FLOW. DISSIPATION.

$$\partial S / \partial t = \partial i S / \partial t + \partial e S / \partial t = - \sum_k J_k \cdot n + \int dV \alpha$$



FLUCTUATION. ===== 確率過程。しかし、次のような考えもある。

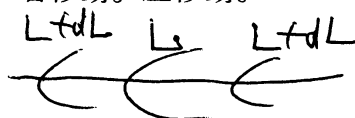
$$\partial / \partial t (x) = L(x)$$

$$\partial / \partial t (x + dx) = L(x + dx)$$

$$L(x + dx) = E(x + dx) = (L + dL)(x)$$

FLUCTUATION =====> PERTURBATION ===== 決定論的方程式。

固有地の右移動。左移動。



H-定理。(散逸構造の)

$$H = - \sum p_i \ln p_i \quad H = - \int dV \sum p_i \ln p_i$$

$$dH/dt = \sum J_k X_k - RT d/dt \left(\sum p_i \right)$$

$$dH/dt = \int dV \sum J_k X_k - RT d/dt \left(\int dV \sum p_i \right)$$

ENTROPY FLOW ===== RANDOM VARIABLE =====> H(t)
もRANDOM VARIABLE.

===== ENTROPY PROCESS.

$$dH(t) = \sum J_k X_k dt - RT d/dt dt \left(\sum F_j(t) \right)$$

$$H(t) = \int dt \sum J_k X_k - RT \left(\int dt \sum F_j(t) \right).$$

例えば、F === B(t) : BROWNIANなら、

$$H(t) = \int dt J_k(t) X_k(t) - RT \left(\sum B_j(t) \right).$$

これらは、ENTROPY過程である。

このようにして、LANGEVIN方程式の考え方にのっとって、非平衡の熱力学の確率過程化が考えられるのである。!!!!

又、LANGEVIN CHAOSという考えもある。確率過程 === CHAOS.

次に、BOLTZMANN方程式も我々の考えの中にある。

BOLTZMANN方程式。

$$f_t + v f_x + (\quad) = Q[f, f]$$

これは、我々の考え方と同じものである。=== MOLECULAR BASIS.

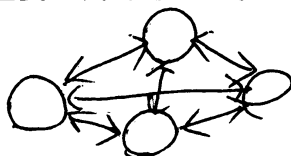
MICRO EQUATION.

よく知られているように、これから、F O K K E R - P L A N C K 方程式が導かれる。

(M A S T E R 方程式)。

唯、この場合、D I S S I P A T I O N という考えが無い。速度分布と、衝突によるそれらの相互関係の方程式である。

これも、一種の確率過程である。この非弾性衝突の場合が、我々の H - S T R U C T U R E S という考えに非常に重要な例を与える。



5. L A N G E V I N 方程式の周辺。

(I) E I N S T E I N - S T O K E S F O R M U L A .

(I I) B O L T Z M A N N 方程式。

(I I I) M A S T E R 方程式。

(I V) F O K K E R - P L A N C K 方程式。

(V) 連続の方程式。

(V I) B R O W N 運動。

L A N G E V I N 方程式 =====> F O K K E R - P L A N C K 方程式。

B O L T Z M A N N 方程式 =====> F O K K E R - P L A N C K 方程式。

M A S T E R 方程式 =====> B O L T Z M A N N 方程式。

=====> F O K K E R - P L A N C K 方程式。

=====> 化学反応の方程式。

=====> 反応拡散系。

L A N G E V I N 方程式 =====> B R O W N 運動。

M I C R O < =====> M A C R O

$$m \, d v / d t = - f(v) + F(t)$$

$$f(v) = A_0 + A_1 v + A_2 v^2 + A_3 v^3 + \dots$$

$$f(v) = A_0 + A_1 U + A_2 U_x + A_3 U_{xx} + A_4 U_{xxx} + \dots$$

$f(v) = \dots = \text{NON-LINEAR} = \dots \rightarrow \text{NON-LINEAR LANG EVIN EQUATION. ? ? ? ? ?}$

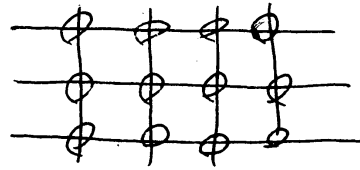
多体問題。

$$m \, d \langle v \rangle / d t = - \gamma \langle v \rangle + \sum \langle F(t) \rangle$$

確率平均 =====> D I F F U S I O N E Q U A T I O N ===== F O K K E R - P L

L A T T I C E S C H E M E .

L A T T I C E .



L A T T I C E間の相互作用。

摩擦力。

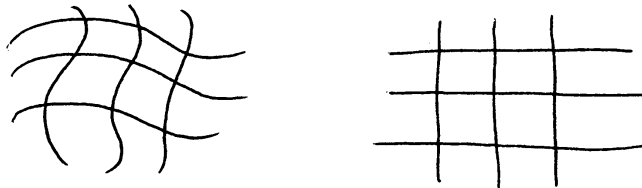


運動方程式。

$$m \frac{d v_i}{d t} = - f_i(v) + \sum_j F_{ij}$$

これは、静的L A T T I C Eであれば、緒力の釣り合い方程式となる。

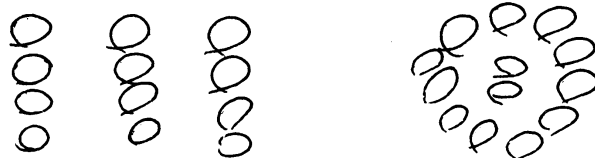
しかし、このS C H E M Eは、L A T T I C Eがゆっくり変形するような場合も含んでいる。



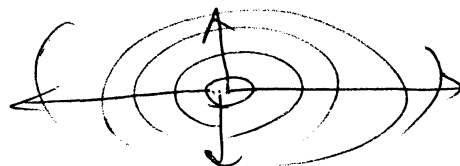
溶液なかの色々な変形体の記述に特に有効であると思われる。例えば、先に示したP O L Y M E Rの例など。-----。



M O L E C U L A R C O N F I G U R A T I O N S .



D I S S I P A T I O N W A V E S .



静的L A T T I C E .

可動性L A T T I C E .

要するに、多体問題である。

7. 相転移の理論。

LANGEVIN方程式を利用した相転移の理論が存在している。

MARKOV的LANGEVIN方程式。

$$\frac{\partial}{\partial t} A_i = v_i(A) - \sum_j L_{ij} \frac{\partial}{\partial A_j} (\beta H) + Q_i$$

$$\langle \Theta_i(t) \Theta_j(t') \rangle = 2 L_{ij} \delta(t-t')$$

変数の組 $\{A_j\}$ の確率分布 $P(A, t)$ に対する FOKKER-PLANCK 方程式は、

$$\frac{\partial}{\partial t} P = - \sum_i \frac{\partial}{\partial A_i} (v_i P) + \sum_{i,j} \frac{\partial}{\partial A_i} L_{ij} \left[\frac{\partial}{\partial A_j} + \frac{\partial}{\partial A_j} (\beta H) \right] P.$$

例。スピン変数 $\{\Psi_l(t)\}$ にたいする最も簡単な LANGEVIN 方程式は、

$$\frac{\partial}{\partial t} \Psi_l(t) = -L \frac{\partial}{\partial \Psi_l} (\beta H) + Q_l(t)$$

FOKKER-PLANCK 方程式は、

$$\frac{\partial}{\partial t} P = \int d\mathbf{r} \frac{\delta}{\delta \Psi(\mathbf{r})} \Phi(\mathbf{r}) L \left[\frac{\delta}{\delta \Psi(\mathbf{r})} + \left(\frac{\delta}{\delta \Psi(\mathbf{r})} \beta H \right) \right] P.$$

これらから、非常に系統的な相転移理論が進行して行く。これだけでは、何の事か分からないだろうが、要するに、使っているのは、LANGEVIN 方程式と、FOKKER-PLANCK 方程式である。

8. 終わりに

これで、私の分子動力学を終わりにするが、この中にはかなり重要な考え、結果が含まれている事にきずかれるだろう。分子動力学は、COMPUTER SIMULATION として、今やりゅうせいを極めているが、LANGEVIN 型方程式からどういう理論的な事が得られるか、という事を考えたのである。又、筆者は、COMPUTER が扱えないので、何にも NUMERICAL CALCULATION をお見せ出来ない事を、おわびする。

私の感じとしては、なおもこれらに付け加える事が出来ると思う。

又、再三述べたように、これらは、多体問題の SCHEME である。

MICRO-----MACRO という重要な観点も存在している。MICRO で見ると、NEWTON の運動方程式になる、という事は何か示唆的である。これに関しては、協同現象という考えも重要であると思う。

ABSTRACT

MY MOLECULAR DYNAMICS is presented.
IN SHORT, we have LANGEVIN TYPE EQUATION.

By this SCHEME ONLY, we can do rather nice theories.

$$m dv/dt = -\gamma v + F(t)$$

$$m_i dv_i/dt = -\gamma_i v_i + \sum_j F_{ij}.$$

These are THE MANY BODY PROBLEMS.

EINSTEIN-STOKES LAW.

STOCHASTIC PROCESSES

POLYMER CONFIGURATIONS PROBLEMS

YUKAWA DISTRIBUTIONS

-----etc. ----. etc.

ONE SCHEME — — — FROM THE
MOLECULAR DYNAMICS

TAKASHI OYABU

FACULTY OF SCIENCE KYOTO UNIVERSITY.

KYOTO 606, JAPAN.