講義ノート

液体のダイナミックスと非平衡物理学

九大・理・物理　吉森　明

記録係

名大院・理・物理　木村　明洋[1]
三重大・物理工・量子工　鳥飼　正志[2]
京大院・情報・数理工　後藤 振一郎[3]

(2004年3月29日受理)

本講義ノートは2003年9月30日から10月2日の間に、名古屋大学大学院情報科学研究科にて行なわれた、九州大学理学研究院物理学部門の吉森明による「液体のダイナミックスと非平衡物理学」を懇切丁寧に解説して下さった集中講義をまとめたものである。講義ノートでも何度も述べているように、本講義の表面上の目的は非平衡物理学の理解である。しかし、真の目的は理論を志す若手の研究者に対してどのような論理展開で考え、研究を行なうかの重要性を訴えるものである。

目 次

1　講義の目的と非平衡物理学の概観　359
1.1　講義の目的 359
1.2　非平衡物理の階層性と統一原理 359
1.3　様々な研究 360

2　線形応答理論と溶媒和ダイナミックス　361
2.1　溶媒和ダイナミックス 361
2.1.1　どんな現象か? 361
2.1.2　応答関数と時間相関関数 361
2.1.3　久保公式 362
2.2　位相空間とリュービル方程式 363
2.2.1　位相空間 363

[1]E-mail: akimura @ tb.phys.nagoya-u.ac.jp
[2]E-mail: torikai @ phen.mie-u.ac.jp
[3]E-mail: sgoto @ amp.i.kyoto-u.ac.jp

2.2.2　平均 364
2.2.3　リュービル演算子 365
2.3　久保公式の導出 366
2.3.1　仮定の重要性 366
2.3.2　外場のある系の時間発展 366
2.3.3　摂動展開 369
2.4　まとめ 371
2.4.1　仮定 372
2.4.2　分子動力学法との比較 372

3　運動論的スケールの基礎方程式と射影演算子法　374
3.1　運動論的スケールの基礎方程式 374
3.1.1　運動論的スケールの方程式 374
3.1.2　自由エネルギー 374
3.1.3　本節の目的 375
3.2　射影演算子 376
3.2.1　始めに 376
3.2.2　3 次元空間での射影 376
3.2.3　関数空間への拡張 377
3.3　非線形ランジュバン方程式の理論 378
3.3.1　方針 378
3.3.2　一般化された非線形ランジュバン方程式 380
3.3.3　マルコフ近似 380
3.4　川崎・Gunton の方法 382
3.4.1　新しい射影演算子 382
3.4.2　平均値の時間発展方程式 383
3.4.3　マルコフ近似 385
3.4.4　まとめ 386

1　講義の目的と非平衡物理学の概観

本節の要点

本講義では、非平衡物理の事項のうち、久保公式と射影演算子を取り上げる。この講義を通して考えることが大事なことを理解してもらう。特にどんな理論やモデルも、結果が合うことよりもなぜ合うかが大事なことを分かってもらうことが講義の目的の１つである。

非平衡物理学に関しては統一的な原理はまだ分かっていないが、非平衡現象を考えるうえで時間空間スケールの階層性が大事である。また非平衡物理の研究には、微視的なレベルからの理解の方法と、確率過程等のモデル化の、２つの伝統的な流れがある。さらに最近は、熱揺らぎが問題にならない現象や、緩和しない現象の研究も盛んである。

1.1　講義の目的

本講義の表面上の目的は、非平衡物理の理論のうち、(1) 線形応答理論における久保公式 (§2)、(2) 射影演算子法 (§3)、を液体の動的現象と対応させて解説することである。

そして真の目的は、考えることの重要性を理解してもらうことである。

非平衡物理に限らず物理学一般に対する研究方法として、(1) 実験、(2) 計算機シミュレーション、(3) 理論、の３つがある。特に (3) の理論の役割は「考えること」である。モデルや近似があった時、実験や計算機シミュレーションを良く再現するのが良いモデルや近似と言われる。しかし、大事なことは、『何故再現するか?』そして、その背後に隠れているものは何かを解明することである。

1.2　非平衡物理の階層性と統一原理

ここでは、物理現象の階層性と統一原理[4]について説明する。平衡物理では、統一原理が各階層毎に完成されている。まず微視的な階層における法則は古典力学 (量子力学) である。中間的な階層はカノニカル分布を中心とした統計力学で記述できる。これを更に巨視的なスケールで観る場合、熱力学がこの階層の統一原理といえる。

非平衡物理でも、微視的な法則は平衡物理と同じく古典力学 (量子力学) である。中間的な階層をとばして情報を落とした巨視的なスケールでは、流体力学や熱力学が統一原理である。しかし、現在の非平衡物理学では、中間的な階層の統一原理が存在しない。この階層の現象に関する理論はあるが、それらは対応する現象によって理論が異なっていて、統一原理とは言えない。以下に各階層の関係を表で表した。

[4](注)：本講義では、「芋づる式に全ての理論を導くことができる原理」を統一原理と呼んでいる。

	平衡系の物理	非平衡系の物理
微視的な法則	古典力学 (量子力学)	
↓	↓	↓
情報をおとす (粗視化)	カノニカル分布 (平衡分布)	統一原理わかっていない
	統一原理	
↓	↓	↓
巨視的なスケール	熱力学	流体力学、熱力学
		(それぞれの理論で問題)

1.3　様々な研究

非平衡物理学の研究については、主に 1970 年代くらいまでは、平衡状態に緩和する系の研究が中心であった。その研究は大きく二つに分類できる。それは、(1) 微視的な基礎付けにこだわる研究、そしてもう一つが、(2) 各々の現象の理解、である。(2) はブラウン運動の理論から始まるものである。以下にその歴史の一覧を示す[5]。

(1)	(2)
	1905 アインシュタインの関係式
	1908 ランジュバン方程式
1931 オンサーガーの相反定理	
	1940 Kramers の研究
(線形応答の研究)	
1951 Calen-Welton の揺動散逸定理 、伊藤積分	
1956 久保公式	
(射影演算子法)	
1961 Zwanzig	
1965 森理論 (線形)	
1973 森・藤坂 (非線形) (§ 3-3)	
川崎 (非線形) (§ 3-3)	
川崎・Gunton(非線形) (§ 3-4)	

また、最近は平衡状態に緩和しない系の研究もさかんである。その他に、Prigogin による非平衡相転移の研究 (1977 年にノーベル賞を受賞)、散逸構造の研究、ブラウン運動による '仕事' の研究、非平衡定常状態熱力学の研究などがある。

[5](注)：一覧の中にあるブラウン運動を記述する基礎方程式として、ランジュバン方程式がある。これは、ミクロな溶媒分子中に溶けたマクロな溶質分子のブラウン運動を記述する確率的微分方程式である。例えば一個の微小粒子が流体から受けるランジュバン方程式は $m(dv/dt) = -\xi v + F(t)$ と表される。ここで、溶質の質量を m、速度を v、抵抗係数を ξ とした。$F(t)$ は粒子がそのまわりの多数の溶媒分子から受ける力の合力から平均の抵抗力 $-\xi v$ を除いた部分で、揺動力と呼ばれている。この方程式は微小粒子の速度 v に対して線形な微分方程式であるが、本講義では、この線形ランジュバン方程式を一般化した非線形ランジュバン方程式や、川崎・Gunton の方法を紹介する。

2 線形応答理論と溶媒和ダイナミックス

2.1 溶媒和ダイナミックス

本節の要点

ここでは溶媒和ダイナミックスはどういう現象かを説明する。またこの現象を考える際に線形応答理論すなわち、"久保公式" が大事な役割を果たすことを理解してもらう。溶媒和ダイナミックスとは、光などで溶質溶媒間の相互作用を変えた時の溶媒の動的反応である。この反応を分子動力学 (molecular dynamics、 MD) シミュレーション[6]で計算すると、ある規格化された蛍光のエネルギーの時間変化と時間相関関数は一致することを示すことが出来る。

2.1.1 どんな現象か?

光等で溶質を励起して溶媒-溶質間の相互作用を変えることにより、溶質の周りに形成される溶媒が受けるポテンシャルを急激に変化させることができる。このポテンシャルの変化に対応して、溶質の周りの溶媒は安定な構造に向かって緩和する。溶質はその緩和の途中の時刻 t に光を発し、励起状態から基底状態に遷移する (図 2.1.1 参照)。いま注目する観測量は、このとき発する蛍光のエネルギー $E(t)$ である。溶媒分子の動的応答に関する物理量は $E(t)$ から求められる。

2.1.2 応答関数と時間相関関数

蛍光スペクトルの振動数 $\nu(t)$ は励起状態と基底状態のエネルギー差 $E(t)$ に比例し、励起状態での溶媒和ダイナミックスにしたがって時間変化する。溶質を $t=0$ で光励起させたときのエネルギーの時間変化を追うために、光励起直後に 1 になるように規格化した関数 $S(t)$ を定義する。関数 $S(t)$ は、MD では

$$S(t) = \frac{E(t) - E(\infty)}{E(0) - E(\infty)} \tag{1}$$

と定義し、実験では

$$S(t) = \frac{h\nu(t) - h\nu(\infty)}{h\nu(0) - h\nu(\infty)} \tag{2}$$

と定義する。また、以下のように相関関数、

$$C(t) = \frac{\langle \Delta E_0(t) \Delta E_0(0) \rangle}{\langle \Delta E_0^2(0) \rangle} \tag{3}$$

を定義する。ただし、$E_0(t)$ を基底状態から見た励起状態のエネルギーとして、

$$\Delta E_0(t) = E_0(t) - \langle E_0 \rangle \tag{4}$$

[6](注) : MD シミュレーションを行なう際には、現象に対応する実験系に合うように、パラメータとアルゴリズムを設定しなければならない。本講義において、MD とは実験系の分子運動を古典力学に従うものとして数値計算する場合を考えている。その仮定のもとで、その系の溶質や溶媒の性質を示すパラメータを決定するために、原子が受ける溶質や溶媒の電子状態が形成するポテンシャル (力場という) を電子状態理論を使って計算する。そして、実験系の条件 (温度 T、圧力 V、分子数 N、エネルギー E 等が一定かどうか)、に合わせてアルゴリズム (NVT、 NPT、 or NET 等が一定) を指定する。そして、上記の設定のもとでニュートンの運動方程式を数値計算して、各原子の座標や運動量を得る。MD の詳細は、「コンピュータシミュレーションの基礎」(岡崎進 著、化学同人) を参考にすると良い。

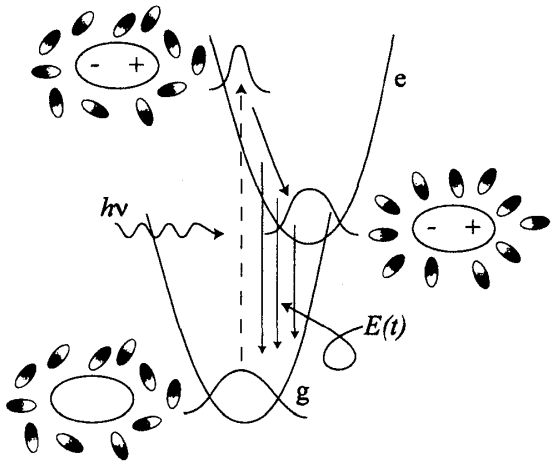

図 1: 溶質を白い楕円、溶媒を灰色の楕円で描いた溶媒和ダイナミックスの模式図。溶質が基底状態および励起状態にあるときに溶媒の受けるポテンシャルを、それぞれ下に凸の放物線 g および e で表した。各放物線上の山型の曲線は、系の状態の分布を表す。溶質が基底状態にあるときの溶媒（図左下）に光（エネルギー $h\nu$）が入射することによって、g と e のポテンシャルエネルギー差が $h\nu$ である溶質だけが励起されて、鋭いピークをもつ分布がポテンシャル e 上にできる。この瞬間は溶媒の配置は基底の場合と変わらないが（図左上）、時間が経つにつれて溶媒の配置は新しい安定状態（図右）へと緩和していく。緩和の途中で発する蛍光のエネルギー $E(t)$ の分布の時間変化は、系の状態分布の時間変化を反映している。

と表した。括弧 $\langle\cdot\rangle$ は初期状態（あとで示すように今の場合は溶質が基底にあるときの系の状態）の分布に関する平均をとることを示す。

以下では、MD の計算結果が、4 つの仮定の下で、

$$C(t) = S(t) \tag{5}$$

を満たすことを示す。この関係式は久保公式から導出されるものである。以下では久保公式の導出を行なう。

2.1.3　久保公式

久保公式は、応答関数と相関関数との関係を与える公式である。系にかかる外場を $f(t)$ とし[7]、ミクロスケールの力学変数を $X(t)$ とすると、久保公式の主張は次のように書ける：変数 $X(t)$ の統計平均の時間変化は、

$$\langle X(t)\rangle = \langle X_0\rangle + \int_0^t \alpha(t-t')f(t')dt' \tag{6}$$

のように表される。ここで、平均括弧 $\langle\cdot\rangle$ は外場がない系での統計平均を表す。ただし、X_0 は外場がない時の力学変数である。右辺の第二項の被積分関数に含まれる応答関数は、

$$\alpha(t) = -\beta\langle\Delta\dot{X}_0(t)\Delta X_0(0)\rangle \tag{7}$$

[7](注)：本講義ノートでは久保公式において、$f(t)$ について “外場” という言葉を使っているが、一般的には “小さな (もしくは摂動的な) 外力” と言われている。また、本小節は講義の流れからいくと、前小節で溶媒和ダイナミックスを例にしておきながら、久保公式の一般論を述べているので、読者には分りづらいかもしれない。しかし、敢えてここでは講義の雰囲気を本講義ノートから味わってもらうために割愛せず残すことにした。

という関係を満たす。ただし、$\beta = -1/(k_B T)$、$\Delta X_0(t) = X_0(t) - \langle X_0 \rangle$ と定義した。

これまでの研究から、久保公式から得られる式 (5) が MD の計算でも成り立つことがわかっている。強調すべき点は、MD の結果が久保公式に合う場合、何故合うかということを考えなければならないということである。そのために久保公式の導出に踏み込んで考えるのである。すなわち、ここでは $C(t) = S(t)$ を導き出し、何故 MD の結果が久保公式に合うのかを理解してもらう。

2.2 位相空間とリュービル方程式

本節の要点

まず出発点を明確にしよう。それは、平均と時間相関関数を位相空間上の積分で表し、またリュービル演算子を導入し、物理量 $X(t)$ に関するリュービル方程式を導出することである。

本節では、MD の設定のもとで応答関数 $S(t)$ が久保公式をもとに計算した相関関数と一致することを証明するのが目的である。ここでの MD の設定とは、「古典力学に従う閉じた系」というものである。閉じた系というのは、考えている粒子以外の他の粒子とは相互作用していない系である。逆に言うと、相互作用している全ての粒子を考える、という意味である。したがって、時間発展は今持っている情報だけで完全に計算できる[8]。物理量 X は、全ての粒子の位置と運動量 $\{q_l(t), p_l(t)\}$ の関数で書ける。さらに平均は $t = 0$ の初期の分布でとる。そして $X(t)$ に関するリュービル方程式の形式解 $X_\mu(t) = \mathrm{e}^{Lt} X_\mu(0)$ を導出する。

2.2.1 位相空間

目的は MD の設定でのもとでの応答関数と、久保公式から導き出される相関関数との関係を導きだすことである。まず、MD の設定に合わせて、力学の言葉で問題を明確にしておこう。簡略化のために位相空間の $6N$ 個の変数を

$$\{q_l(t), p_l(t)\} \equiv \{q_1(t), \cdots, q_{3N}(t), p_1(t), \cdots, p_{3N}(t)\} \tag{8}$$

のようにまとめて表すことにする。すると物理量 X は、

$$X = X(\{q_l(t), p_l(t)\}) \tag{9}$$

と表される。あるいは簡単のため時刻 0 の変数 $q_l(0), p_l(0)$ を単に q_l, p_l と書くことにすると、時刻 t の物理量 X は $\{q_l, p_l\}$ および t のみで決まるから

$$X = X(\{q_l, p_l\}, t) \tag{10}$$

と書くこともできる。

[8](注)：また、閉じていない系というのは熱浴や粒子浴と接している系で、モデルによっては確率過程的な取扱が必要となる。

例えば溶媒和ダイナミックスにおける蛍光のエネルギー E は溶媒の位置変数 $\{q_l(t)\}$ を使って、

$$\begin{aligned} E &= V_g(\{q_l(t)\}) - V_e(\{q_l(t)\}) \\ &= E(\{q_l(t)\}) \end{aligned} \tag{11}$$

と表される。ここで溶質が基底状態および励起状態にあるときに溶媒がもつポテンシャルエネルギーをそれぞれ V_g、V_e とした。ただし、これらのポテンシャルエネルギーは運動量に依存しないと仮定した。

2.2.2　平均

まず、$\langle E(t)\rangle$ を MD でどう計算するかが問題である。以下ではその計算方法を示す。

初期条件として $t=0$ で溶質-溶媒の相互作用を変えて（つまり溶質を励起状態にして）MD を走らせる。その際に、まず 1 つの軌道について $E_1(t)$ を計算を行なう。そして、別の初期値から $E_2(t)$ を計算を行なう。これを何度も繰り返しおこない、N 個目の軌道 $E_N(t)$ を得る。それら N 個の異なった初期値に対応する軌道を、

$$\langle E(t)\rangle \equiv \frac{1}{N}\sum_i E_i(t) \tag{12}$$

の様にして平均をとる。

次に解析的に取扱いやすいように平均値 $\langle E(t)\rangle$ を位相空間上の変数で平均化する形式を示す。まず、$E(t)$ は $t=0$ の初期状態で完全に決まるので、位相空間の変数を使って蛍光のエネルギー $E(t)$ を

$$E(t) = E(\{q_l(t)\}) = E(\{q_l\},t) \tag{13}$$

のように表すことができる。そして、系が励起状態のもとで時間発展したときのエネルギーを MD で求め、それらの平均値を

$$\langle E(t)\rangle = \int d\Gamma E(\{q_l\},t)\rho(\{q_l,p_l\}) \tag{14}$$

の様に表す。ただし、$d\Gamma = \prod_{l=1}^{l=3N} dq_l dp_l$ と定義した。また $\rho(\{q_l,p_l\})$ は、溶質が基底状態にあるときの定常分布関数である。この分布関数は q_i が $q_i \sim q_i + dq_i$ かつ、p_i が $p_i \sim p_i + dp_i$ にある確率 $\rho(\{q_l,p_l\})d\Gamma$ を与える関数である。

同様に溶質-溶媒の相互作用を変えずに（つまり基底状態のままで）初期値をいろいろ変えて平均をとることで、相関関数 $\langle \Delta E_0(t)\Delta E_0(0)\rangle$ を得ることができる。その相関関数を位相空間の積分で表すと、

$$\langle \Delta E_0(t)\Delta E_0(0)\rangle = \int d\Gamma \Delta E_0(\{q_l\},t)\Delta E_0(\{q_l\})\rho(\{q_l,p_l\}) \tag{15}$$

となる。ここで、基底状態で時間発展したときの蛍光のエネルギーを $E_0(\{q_l\},t)$ と書いて、$\Delta E_0(\{q_l\},t)$ を $\Delta E_0(\{q_l\},t) = E_0(\{q_l\},t) - \langle E_0\rangle$ と定義した。添字の 0 は、基底状態で時間発展したときの物理量であることを表す。

2.2.3 リュービル演算子

ここでは蛍光のエネルギー $E(t) = E(\{q_l(t)\})$ を一般的に $X(t) = X(\{q_l(t), p_l(t)\})$ として考える。物理量 $X(t)$ を時間微分すると、

$$\begin{aligned} \frac{dX}{dt} &= \sum_l \left\{ \frac{dq_l(t)}{dt}\frac{\partial X}{\partial q_l(t)} + \frac{dp_l(t)}{dt}\frac{\partial X}{\partial p_l(t)} \right\} \\ &= L(\{q_l(t), p_l(t)\})X(\{q_l(t), p_l(t)\}) \end{aligned} \tag{16}$$

となる。これをこの講義ではリュービル方程式と呼ぶことにする[9]。ここで、リュービル演算子を

$$L(\{q_l(t), p_l(t)\}) = \sum_l \left\{ \frac{dq_l(t)}{dt}\frac{\partial}{\partial q_l(t)} + \frac{dp_l(t)}{dt}\frac{\partial}{\partial p_l(t)} \right\} \tag{17}$$

と定義した。ただし L は $q_l(t), p_l(t)$ だけで書けて、t を陽に含まないと仮定した。この場合、リュービル方程式の解は形式的に

$$X(t) = \mathrm{e}^{tL(\{q_l(0), p_l(0)\})}X(\{q_l(0), p_l(0)\}) \tag{18}$$

と表すことが出来る。以下でその証明を行なう。

[証明]：任意の物理量 A に関するリュービル方程式

$$\frac{dA}{dt} = L(\{q_l(t), p_l(t)\})A(\{q_l(t), p_l(t)\}) \tag{19}$$

から出発する。まず、$A = X, t = 0$ のとき

$$\frac{dX(0)}{dt} = L(\{q_l(0), p_l(0)\})X(\{q_l(0), p_l(0)\}) \tag{20}$$

となる。次に、$A = LX = \dot{X}$ とすると $t = 0$ で、

$$\frac{d^2X(0)}{dt^2} = L^2(\{q_l(0), p_l(0)\})X(\{q_l(0), p_l(0)\}) \tag{21}$$

となる。この操作を繰り返すことで、

$$\frac{d^nX(0)}{dt^n} = L^n(\{q_l(0), p_l(0)\})X(\{q_l(0), p_l(0)\}) \tag{22}$$

を得る。

一方、$X(t)$ をテーラー展開して上式を代入すると

$$\begin{aligned} X(t) &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^n}{n!}\frac{d^nX(0)}{dt^n} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^n}{n!}L^n(\{q_l(0), p_l(0)\})X(\{q_l(0), p_l(0)\}) \\ &= \exp[tL(\{q_l(0), p_l(0)\})]X(\{q_l(0), p_l(0)\}) \end{aligned} \tag{23}$$

[9](注)：他の文献にあたるときの便宜のため付記すると、古典系での式 (16) はふつう Poisson 方程式と呼ばれる。Liouville 方程式というときは、古典系で分布関数 $\rho(\{q_l, p_l\}, t)$ の従う方程式のことを指す。

が得られる。[証明終]

上記の結果から、式 (16) は $\dot{X} = L(\{q_l, p_l\})X(\{q_l, p_l\}, t)$ と書きなおされ、$L(\{q_l(t), p_l(t)\})$ を用いる必要がない（ここで再び $q_l(0)$、$p_l(0)$ を単に q_l、p_l と書いた)。そこで、これ以降に用いるリュービル演算子は引数を $\{q_l(t), p_l(t)\}$ ではなく $\{q_l, p_l\}$ とするのが便利であるのでそうする。

2.3　久保公式の導出

本節の要点

本節では久保公式の導出とそれに必要な仮定を理解する。繰り返すが、なぜMDの結果が久保公式と合うのかを考える際には仮定を知ることが大事である。久保公式では次の仮定が必要となる。

仮定 (1) 外場はハミルトニアンに含まれる

仮定 (2) 外場は充分に小さい。

仮定 (3) 外場をかける前の分布は、外場のない系での平衡状態の分布である。

仮定 (4) 平衡分布はカノニカルである。

久保公式の導出にあたって、まず外場のある系のリュービル演算子をあらわに書く。そして森公式 (34) を使って外場を摂動とみなした摂動展開を行なう。

2.3.1　仮定の重要性

これまでに紹介したように、溶媒和ダイナミックスでは $S(t) = C(t)$ となることがMDの結果として知られている。この結果は、久保公式にあう。繰り返すが、その際に「結果が合うこと」よりも「結果が何故合うかを考えること」が重要なことを理解してもらいたい。結果が合うことはすなわち、久保公式の導出に必要な仮定がMDで満たされていることを示唆していると考えてよいだろう。したがって、久保公式の四つの仮定について考えることが重要である。

2.3.2　外場のある系の時間発展

久保公式の導出のために必要な仮定の一つめは、

仮定 (1)：外場はハミルトニアンの中に含まれる

である。ここでは外場を $f(t)$ として、ハミルトニアンが

$$H(t) = H_0(\{q_l(t), p_l(t)\}) - X(\{q_l(t)\})f(t) \tag{24}$$

とかける場合を考える。つまりここでは、物質の濃度勾配や温度勾配などの、ハミルトニアンの中に書けない外場は扱わない。

溶媒和ダイナミックスを例としてハミルトニアンを書いてみよう。時刻0で光が当たって溶質が励起されたとすると、溶媒が溶質から受けるポテンシャルは t が負のときは $V_g(\{q_l(t)\})$ であり t が正のときは $V_e(\{q_l(t)\})$ である。負の時刻のときのハミルトニアンを式 (24) の H_0 となるよう

にとると、外場 $f(t)$ を

$$\begin{aligned} f(t) &= 0, (t<0) \\ &= 1, (t \geq 0) \end{aligned} \tag{25}$$

として

$$\begin{aligned} H(t) &= \sum_l \frac{p_l(t)^2}{2m_l} + V_{\mathrm{g}}(\{q_l(t)\}) - E(\{q_l(t)\})f(t) \\ &= \sum_l \frac{p_l(t)^2}{2m_l} + V(t) \end{aligned} \tag{26}$$

となる。ここで

$$E(\{q_l\}) = V_{\mathrm{g}}(\{q_l\}) - V_{\mathrm{e}}(\{q_l\}) \tag{27}$$

$$V(t) = V_0(\{q_l(t)\}) - E(\{q_l(t)\})f(t) \tag{28}$$

と定義し、$V_0(\{q_l(t)\}) \equiv V_{\mathrm{g}}(\{q_l(t)\})$ とした。

一般の場合に戻って、リュービル演算子は

$$L = \sum_l \left\{ \dot{q}_l \frac{\partial}{\partial q_l} + \dot{p}_l \frac{\partial}{\partial p_l} \right\} \tag{29}$$

なので、X が $\{p_l\}$ に依存しないことを使って、正準方程式[10] からリュービル演算子は

$$\begin{aligned} L(t) &= \sum_l \left\{ \frac{p_l}{m_l}\frac{\partial}{\partial q_l} - \frac{\partial V}{\partial q_l}\frac{\partial}{\partial p_l} \right\} \\ &= \sum_l \left\{ \frac{p_l}{m_l}\frac{\partial}{\partial q_l} - \frac{\partial V_0}{\partial q_l}\frac{\partial}{\partial p_l} \right\} + \sum_l \frac{\partial X}{\partial q_l}\frac{\partial}{\partial p_l} f(t) \\ &\equiv L_0(\{q_l, p_l\}) + \Delta L(\{q_l, p_l\})f(t) \end{aligned} \tag{30}$$

と表される。ここでは、リュービル演算子のうち外場に関与する項を $\Delta L(\{q_l, p_l\})$ と表した。

次に森公式の導出を行なう。この公式は§3でも使う。まず、リュービル演算子が以下のように二つの演算子の和で、

$$L(\{q_l, p_l\}) = L_0(\{q_l, p_l\}) + L_1(\{q_l, p_l\}) \tag{31}$$

と書ける時、

$$U(t, t') = \exp[L(t-t')] \tag{32}$$

$$U_0(t, t') = \exp[L_0(t-t')] \tag{33}$$

と定義すると、

$$U(t,0) = \int_0^t U(t',0) L_1 U_0(t,t') dt' + U_0(t,0) \tag{34}$$

[10](注)：$\dot{q}_i = \partial H/\partial p_i, \dot{p}_i = -\partial H/\partial q_i$ (「古典力学」(ゴールドスタイン著) によると Hamilton の正準方程式と呼ばれている。)

のように $U(t,0)=\exp[Lt]$ を分けることが出来る。ここではこれを森公式と呼ぶことにする[11]。

[証明]：演算子が L_0 と L_1 の和で表せるので、

$$\frac{dU(t,0)}{dt}=U(t,0)L=U(t,0)L_0+U(t,0)L_1 \tag{35}$$

である。ここで、

$$X(t) = U(t,0) \tag{36}$$

$$f(t) = U(t,0)L_1 \tag{37}$$

と置くと式 (35) は

$$\dot{X}(t)=X(t)L_0+f(t) \tag{38}$$

となる。初期条件として $X(0)=1$ であるから、

$$A(t)\equiv\int_0^t U(t',0)L_1U_0(t,t')dt'+U_0(t,0) \tag{39}$$

と定義して、$A(t)=X(t)$ を示せば森公式 (34) を証明したことになる。したがって、上式を t で微分すると、

$$\dot{A}(t)=U(t,0)L_1U_0(t,t)+\int_0^t U(t',0)L_1\frac{d}{dt}U_0(t,t')dt'+\frac{d}{dt}U_0(t,0) \tag{40}$$

となり、また、

$$\frac{dU_0(t,0)}{dt}=U_0(t,0)L_0 \tag{41}$$

であるから、

$$\begin{aligned}\dot{A}(t) &= U(t,0)L_1+\int_0^t U(t',0)L_1U_0(t,t')L_0dt'+U_0(t,0)L_0\\ &= U(t,0)L_1+A(t)L_0=A(t)L_0+f(t)\end{aligned} \tag{42}$$

となる。$A(0)=1$ だから $X(t)=A(t)$ であり、森公式 (34) がなりたつことが証明された。[証明終]

そこで演算子 L_0, L_1 をそれぞれ、

$$L_0 = L_0(\{q_l,p_l\}) \tag{43}$$

$$L_1 = \Delta L(\{q_l,p_l\}) \tag{44}$$

と場合を考えると、$t<0$ の場合、

$$U(t,0)=U_0(t,0)=\exp[L_0t] \tag{45}$$

となり、基底状態での運動を表す。そして $t\geq 0$ の場合、森公式 (34) により、

$$U(t,0)=\int_0^t U(t',0)\Delta LU_0(t,t')dt'+U_0(t,0) \tag{46}$$

の様に、基底状態の運動と外場の入った運動に分けて表すことが出来る。

[11](注)：一般化されたランジュバン方程式を森方程式あるいは森公式と呼ぶことがある。

2.3.3 摂動展開

以下では $t \geq 0$ の場合のみを考慮する。外場がある場合の位相空間上で平均化された物理量 X の時間変化は、森公式 (34) を使って、

$$\begin{aligned}\langle X(t)\rangle &= \int d\Gamma \rho(\{q_l,p_l\})X(\{q_l,p_l\},t)\\ &= \int d\Gamma \rho(\{q_l,p_l\})U(t,0)X(\{q_l,p_l\})\\ &= \langle U(t,0)X(\{q_l,p_l\})\rangle \equiv \langle U(t,0)X\rangle\\ &= \langle U_0(t,0)X\rangle + \int_0^t \langle U_0(t',0)\Delta L U_0(t,t')X\rangle dt' + O(\Delta L^2) + \cdots \end{aligned} \tag{47}$$

と表すことが出来る。最後の式変形では、式 (46) を再帰的に用いた。

以上までは、リュービル方程式を出発点として一切の近似を行なっていない。ここで、

仮定 (2)：ΔL は充分小さい

という仮定を用いて $\langle X(t)\rangle$ について ΔL の二次以上のオーダーの項を無視する。すると、

$$\langle X(t)\rangle = \langle U_0(t,0)X\rangle + \int_0^t \langle U_0(t',0)\Delta L U_0(t,t')X\rangle dt' \tag{48}$$

と表される。

更に、

仮定 (3)：$\rho(\{q_l,p_l\})$ は $f(t)=0$ の時 ($t<0$、(基底状態)) の平衡分布

という仮定をする。この仮定により、溶質が基底状態にあるときの平衡分布での平均をとっているから、基底状態で時間発展する任意の物理量 $A_0(t) = A_0(\{q_l,p_l\},t) = U_0(t,0)A$ の平均値は時間変化しない。すなわち、

$$\langle A_0(t)\rangle = \langle U_0(t,0)A\rangle = \langle A\rangle \tag{49}$$

となる。これを使うと、

$$\langle U_0(t,0)X\rangle = \langle X\rangle \tag{50}$$

である。また、$A = \Delta L U_0(t,t')X$ と置けば、

$$\langle U_0(t',0)\Delta L U_0(t,t')X\rangle = \langle \Delta L U_0(t,t')X\rangle \tag{51}$$

と表すことが出来る。さらに、$U_0(t,t') = \exp[L_0(t-t')] = U_0(t-t')$ とかくと

$$\begin{aligned}\langle X(t)\rangle &= \langle X\rangle + \int_0^t dt' \langle \Delta L U_0(t-t')X\rangle\\ &= \langle X\rangle + \int_0^t dt' \langle \Delta L X_0(t-t')\rangle \end{aligned} \tag{52}$$

となる。

さらに、上式の右辺第二項の被積分関数を、位相空間上の積分で表記すると、

$$\langle \Delta L X_0(t) \rangle = \int d\Gamma \rho(\{q_l, p_l\}) \Delta L X_0(t) \tag{53}$$

であり、ΔL はその定義 (30) から、

$$\Delta L = \sum_l \frac{\partial X}{\partial q_l} \frac{\partial}{\partial p_l} \tag{54}$$

である。そこで p_l について部分積分すると、$|p_l| = \infty$ では $\rho(\{q_l, p_l\}) = 0$ であること、X が $\{p_l\}$ に依存しないことを用いると

$$\begin{aligned} \langle \Delta L X_0(t) \rangle &= \sum_{l'} \int dq_{l'} \prod_{k \neq l} dp_k dq_k \left[\rho(\{q_l, p_l\}) \frac{\partial X}{\partial q_{l'}} X_0(t) \right]_{p_{l'} = -\infty}^{p_{l'} = \infty} - \int d\Gamma \sum_l \frac{\partial \rho}{\partial p_l} \frac{\partial X}{\partial q_l} X_0(t) \\ &= - \int d\Gamma \sum_l \frac{\partial \rho}{\partial p_l} \frac{\partial X}{\partial q_l} X_0(t) \end{aligned} \tag{55}$$

となる。

そして、最後の仮定として

仮定 (4)：ρ はカノニカル分布 ($\rho \propto \exp[-\beta H_0]$)

を用いる。特にマクスウェル分布の場合 $\rho \propto \exp[-\beta \sum_l p_l^2 / 2m_l] \rho(\{q_l\})$ となるので、

$$\frac{\partial \rho}{\partial p_l} = -\beta \frac{p_l}{m_l} \rho = -\beta \dot{q}_l \rho \tag{56}$$

であるから、

$$\sum_l \frac{\partial \rho}{\partial p_l} \frac{\partial X}{\partial q_l} = - \sum_l \beta \dot{q}_l \rho \frac{\partial X}{\partial q_l} = -\beta \rho \dot{X} \tag{57}$$

となる。$X = X(0) = X_0$ なので、結局 $\langle \Delta L X_0(t) \rangle$ は

$$\begin{aligned} \langle \Delta L X_0(t) \rangle &= - \int d\Gamma (-\beta \rho \dot{X}) X_0(t) \\ &= \beta \langle \dot{X}_0 X_0(t) \rangle \end{aligned} \tag{58}$$

と表すことが出来る。

ここで、平衡分布では $\langle X_0(t) X_0(0) \rangle = \langle X_0(t + t_0) X_0(t_0) \rangle$ が成り立つ。したがって、両辺を t_0 で微分すると

$$\langle \dot{X}_0(t + t_0) X_0(t_0) \rangle + \langle X_0(t + t_0) \dot{X}_0(t_0) \rangle = 0 \tag{59}$$

である。今考えている状況は、$t \geq 0$ の場合である。ここで $t_0 = 0$ と置き、更に外場は $f(t) = 1$ であるから、式 (52) の右辺第二項の被積分関数である式 (58) を用いて、§ 2.1.3 で述べた式 (6) 内の応答関数 $\alpha(t)$ とを比べると

$$\alpha(t) = \beta \langle X_0(t) \dot{X}_0(0) \rangle = -\beta \langle \dot{X}_0(t) X_0(0) \rangle \tag{60}$$

という関係式を得ることが出来る。これは久保公式である。

$S(t) = C(t)$ を示す。式 (52) の第二項は

$$\begin{aligned}\int_0^t \langle \Delta L X_0(t-t')\rangle dt' &= -\beta \int_0^t \langle \dot{X}_0(t-t') X_0(0)\rangle dt' = -\beta \int_0^t \langle \dot{X}_0(\tau) X_0(0)\rangle d\tau \\ &= -\beta\{\langle X_0(t) X_0(0)\rangle - \langle X_0^2(0)\rangle\} \\ &= -\beta\{\langle \Delta X_0(t) \Delta X_0(0)\rangle - \langle \Delta X_0^2\rangle\} \end{aligned} \tag{61}$$

となる。ただし、$\tau = t - t', X_0(t) = \Delta X_0(t) + \langle X_0\rangle$ としたので $\langle \Delta X_0\rangle = \langle \Delta X_0(t)\rangle = 0$ である。

したがって、平均化物理量 $\langle X\rangle$ の時間変化は、四つの仮定の下で、

$$\langle X(t)\rangle = \langle X\rangle - \beta\{\langle \Delta X_0(t) \Delta X_0(0)\rangle - \langle \Delta X_0^2\rangle\} \tag{62}$$

と表すことが出来る。

そこで、励起状態のダイナミックスから

$$S(t) = \frac{\langle X(t)\rangle - \langle X(\infty)\rangle}{\langle X(0)\rangle - \langle X(\infty)\rangle} \tag{63}$$

を求めると、

$$\langle X(t)\rangle - \langle X(\infty)\rangle = -\beta\{\langle \Delta X_0(t) \Delta X_0(0)\rangle - \langle \Delta X_0(\infty) \Delta X_0(0)\rangle\} \tag{64}$$

となるので、

$$S(t) = \frac{\langle \Delta X_0(t) \Delta X_0(0)\rangle}{\langle \Delta X_0^2\rangle} = C(t) \tag{65}$$

となり、基底状態のダイナミックスから得られる相関関数で表すことが出来た。

2.4 まとめ

本節の要点

以上のように、$S(t) = C(t)$ を久保公式を用いて示すことが出来たが、実は、§2-3 で説明した 4 つの他に、系は古典力学に従うという仮定 (これを (0) とする) をしていた。溶媒和ダイナミックスの MD では、その設定と 3 つの仮定 (1)、(3)、(4) は完全に満たしている。仮定 (2) については、満たされているかどうかは自明でなく、溶質と溶媒の相互作用の大きさが関係している。以上のようにして、系のダイナミクスの理解をより深めることが出来ること、を解ってもらいたい。また、小さい溶質の場合になると久保公式と MD による計算との間に系統的なずれがある。そのずれに対しては、別の理論が必要である。それが動的密度汎関数法で、§3 でその一般論として運動論的スケールの基礎方程式を扱う。

2.4.1　仮定

久保公式の導出にあたり、

(0) 時間発展は古典力学に従う

という仮定の前提のもとに、以下の四つの仮定を用いた。

(1) 外場はハミルトニアンに含まれる。

(2) ΔL は小

(3) ρ は外場が無いとき ($f(t) = 0$) の平衡分布

(4) ρ はカノニカル分布

ただし仮定 (0) は拡張可能で、量子力学でも、ハミルトン系でなくても、決定論でなく (つまり確率過程) でもよい。

2.4.2　分子動力学法との比較

図 2 に示すように、MD においては $S(t) = C(t)$ という関係が非常によく成り立っている。しかし、合うことよりも "何故合うか?" が大事である。すなわち、MD で久保公式の仮定がどれくらい満たされているかという疑問から、現象の深い理解をすることができる。

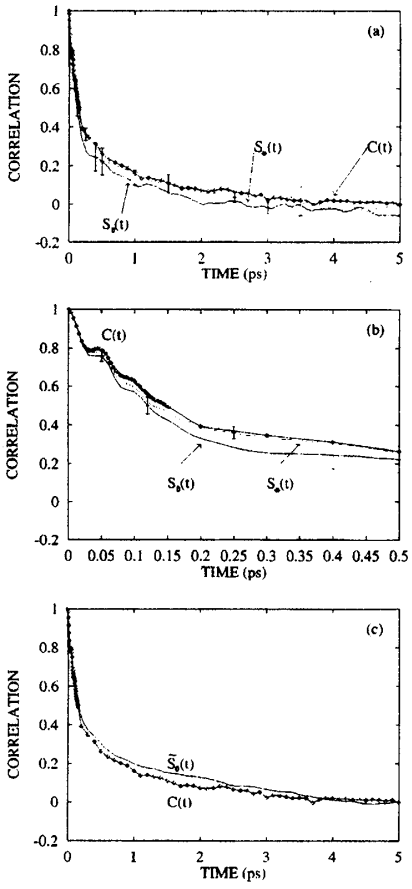

図 2: 文献 Brown, R., *J. Chem. Phys.*, vol. 102, (1995), p. 9059-9068. より引用、この図では $S(t)$ と $C(t)$ の定義が逆になっている。この論文では溶媒をメタノールとして、溶質を AMBO という六員環が二つ並んだような構造の分子を溶かした場合の溶媒和ダイナミックスを、MD シミュレーションによって解析した結果である。この図は、溶質 AMBO を励起させてからの応答関数 $C(t)$ を MD の結果から計算し、それとともに、線形応答近似 (Linear response approximation) を用いて相関関数 $S(t)$ を計算し比較したものである。図から明らかなように、$C(t) = S(t)$ が非常に良く成り立っていることがわかる。

MD においてはハミルトニアンに外場を含めており、また初期条件として外場の無いカノニカ

ル分布を満たす平衡状態をサンプリングしている。したがって、仮定 (0)(1)(3)(4) の適用可能性は自明である。しかし、この MD において仮定 (2) が満たされているかどうかは不明である。ところが、久保公式を使って $S(t)$ と $C(t)$ を計算すると、$S(t) = C(t)$ となる。したがって、このことから仮定 (2) も満たされていると考えるのが自然である。すなわち、この系は「溶質と溶媒の相互作用が弱い」ということを満たしていることを示している。以上のようにして、シミュレーションの結果を久保公式を比較することで現象の理解が深まるのである。

実際、溶質と溶媒の相互作用については、多くの研究がなされている。ここでは、溶質の大きさに注目しよう。溶質が大きい場合、多くの MD では久保公式が成り立っていて応答関数と相関関数が良く一致している。しかし、小さい溶質については、久保公式からの系統的なずれが示されている。これは、溶質と溶媒の相互作用という観点から理解しやすい。電気的な相互作用を考えると、大まかに言って、溶質の中心に電荷が集中しているから、溶質が大きい方が相互作用が弱い。

以上のように、溶質が小さい場合は、相互作用が大きくなるために久保公式の仮定を満たさないことから、$C(t) = S(t)$ が成り立たなくなる。そのような場合の MD は、様々な溶質と溶媒の組み合わせで同様の傾向を示している。これを、具体的に式で書くと

$$S_{0\to1}(t) > S_{1\to0}(t), \quad S_{0\to1}(t) > C_0(t), \quad C_1(t) > C_0(t) \tag{66}$$

と表される。ここで、$S_{0\to1}(t)$ は、溶質が始め中性で、終状態がイオンや双極子のように電荷分布に偏りがある場合の応答関数である。$S_{1\to0}(t)$ は、その逆で電荷分布に偏りがある状態から中性の状態に変化させた時の応答関数である。上記二つの応答関数は、各々 (1) 式を参照して、各々の過程に合わせて定義したものである。$C_1(t)$ と $C_0(t)$ は、溶質が電荷分布に偏りがある場合と、中性の時の時間相関関数 (3) 式であり、各々の過程に合わせて (応答関数と同様に) 定義が異なる。特に (3) 式の平均は平衡状態でとるので、溶質の状態によって原理的には 2 つの関数が定義されることになる。ただし、久保公式が成り立っている場合は、この 4 つの関数は完全に一致する。ところが、溶質が小さい場合には (66) 式で表したような系統的なずれがある。(66) 式は、溶質を光励起直後 2ps 経った時のそれぞれの関数の値の大小関係を表していて、大きい方が遅いことを示す。これが、何によるものか、どういう物理的な背景があるのかを調べるのには、もちろん、久保公式は使えない。線形応答を超える方法が必要である。それが動的密度汎関数法で、次の節では、それの一般論である運動論的スケールの基礎方程式を説明する。

3　運動論的スケールの基礎方程式と射影演算子法

3.1　運動論的スケールの基礎方程式

本節の要点

非平衡現象は、時間空間スケールにより基礎方程式が異なる。特に、微視的スケールと巨視的スケールの間の運動論的スケールと呼ばれる領域での基礎方程式はまだ確立していない。本節では二種類の自由エネルギーと、それを使った非平衡現象を表す方程式の形を理解することを目的とする。

二種類の自由エネルギーとは、(i) デルタ関数で位相空間を制限してつくる、(ii) 外場をかけて欲しい平均値を無理やり制限してつくる、というものである。また本節では動的密度汎関数のかわりに 1 変数の方程式を射影演算子法で導くことにする。§3-2 は練習で、§3-3 が本番である。

3.1.1　運動論的スケールの方程式

§1 で述べたように、時間空間スケールによって現象を記述す “基礎方程式” が異なる。おさらいすると、最も微視的なスケールでは分子間力をすべてあらわに考えたリュービル方程式 (16) をもとにすれば良く、一方、最も巨視的なスケールでは、流体力学方程式等が非平衡物理の基礎方程式となる。上記二つの間のスケールを運動論的スケールと呼ぶ。この運動論的スケールの非平衡系の基礎方程式はまだ確立されていない。現在その候補の一つとして挙げられるのが “動的密度汎関数法” (Time Dependent Density Functional Method、略して TDDFM) である。ここで “…理論” と呼ばずに敢えて “…法” と呼んでいるのは、未だ完全に運動論的スケールの基礎方程式として確立されていないためである。TDDFM を用いると、久保公式からの系統的なずれを生じる MD の結果もよく説明できることが分かっている。その方程式は、時間変化が遅い物理量を $\hat{S} = \hat{S}(\{q_l(t), p_l(t)\})$ とし、$\hat{S}(\{q_l(t), p_l(t)\}$ の平均を $S(t)$ とすると

$$\frac{dS(t)}{dt} = -DM(S)\frac{dF(S)}{dS} \tag{67}$$

と表される。$F(S)$ は自由エネルギーである。S として密度関数をとると動的密度汎関数法になる (ただし、上式は 1 変数表示で一般的なものではない)。

3.1.2　自由エネルギー

運動論的スケールの方程式を導出する前に、二種類の自由エネルギーを定義する。

一つめの自由エネルギーは

$$F_{\rm d}(S) = -k_B T \ln\langle\delta(\hat{S} - S)\rangle \tag{68}$$

と定義する。ここで、$\langle\delta(\hat{S} - S)\rangle$ は、

$$\langle\delta(\hat{S} - S)\rangle = \int d\Gamma \rho_{\rm eq}(\{q_l, p_l\})\delta(\hat{S}(\{q_l, p_l\}) - S) \tag{69}$$

のように定義されている。これは図3に示したように、平衡状態の分布関数 $\rho_{\rm eq}$ を、$\hat{S}(\{q_l, p_l\}) = S$ を満たす位相空間の等高線上において足しあげたものである。すなわち、物理量 $\hat{S}(\{q_l, p_l\})$ の値

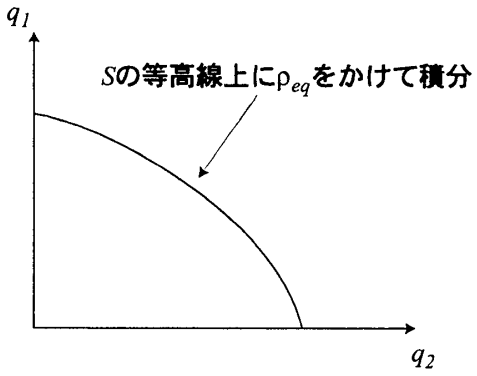

図 3: 位相空間上の $\hat{S}(\{q_l, p_l\}) = S$ を満たす等高線

が S になる状態だけで構成した分配関数から自由エネルギーを定義したものと考えてよい。

二つめの自由エネルギーは、まず物理量 $\hat{S}$ が

$$S = \langle \hat{S} \rangle_{lt} = \frac{\langle \hat{S} \mathrm{e}^{-\lambda \hat{S}} \rangle}{\langle \mathrm{e}^{-\lambda \hat{S}} \rangle} \tag{70}$$

を満たすように $\lambda = \lambda(S)$ を決める[12]。そのようにして決めた $\lambda(S)$ を用いて、自由エネルギーを

$$F(S) \equiv \tilde{F}(\lambda(S)) - k_B T \lambda(S) S \tag{71}$$

と定義する。ただし、$\tilde{F}(\lambda)$ は

$$\tilde{F}(\lambda) = -k_B T \ln \langle \mathrm{e}^{-\lambda \hat{S}} \rangle \tag{72}$$

と表される。これは、図4のように物理量 $\hat{S}$ が、位相空間内で $\hat{S}(\{q_l, p_l\}) = S$ の等高線上付近に分布するように外場 λ をかけた状態の自由エネルギーを求めていることに相当する。外場をかける操作は、別の見方からすると、λ を変数とする自由エネルギー $\tilde{F}(\lambda)$ を求めてから、S を変数とするようにルジャンドル変換したことに相当する。

3.1.3 本節の目的

§2で久保公式がMDと合うのはなぜかを“考え”たように、本節でもTDDFMがMDと合うのはなぜかを考える。そのためには、どのような仮定で諸方程式が導かれているかという疑問に答えなければならない。それは $S(t)$ に関する方程式を導くことで理解できる筈である。

以下に見るように，いくつかの仮定をすることで $S(t)$ に関する方程式として $F_{\rm d}$ を含む式あるいは F を含む式を導くことができる。まず、$F_{\rm d}$ を用いる事による定式化を行なうと、非線形ラン

[12](注)：文献 A. Yoshimori, *Phys. Rev. E* vol. 59 (1999) p. 6535-6540. によると、このような外場 λ を導入してアンサンブル平均をとることを、拡張ギブスアンサンブルと呼ぶ (本講義では一般化されたギブス分布と呼んでいる)。拡張ギブスアンサンブルについては参考文献§3-1-1 を参考にするとよい。

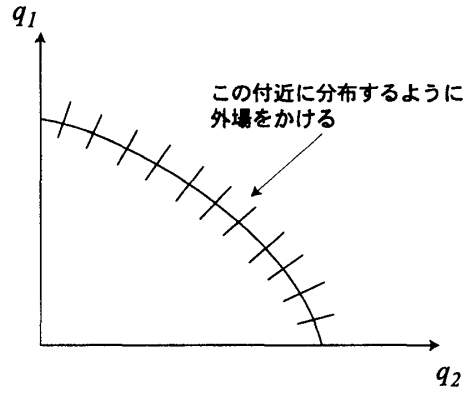

図 4: 位相空間上の $\hat{S}(\{q_l, p_l\}) = S$ の等高線と、その近傍の分布

ジュバン方程式が導出される。この方程式の特徴は方程式内にランダム力が含まれているところである。一方、F を含む基礎方程式を導出すると、TDDFM となる。この TDDFM には非線形ランジュバン方程式に含まれていたランダム力の項が消えているところが特徴である。また、$S(t)$ に関する方程式が F を用いた形になるための仮定はなにかということも考える。

§3-3 では非線形ランジュバン方程式を導出する。この方程式では $F_{\rm d}$ が含まれている。また §3-4 では川崎・Gunton の方法を示すが、この方程式では F が含まれる。

3.2　射影演算子

本節の要点

本節の目的は運動論的スケールの方程式をリュービル方程式 (16) から導くことである。そのために、射影演算子法を導入する。射影演算子とは、ある関数を部分空間に射影する演算子である。

3.2.1　始めに

ここでは微視的スケールのリュービル方程式 (16) から運動論的スケールでの物理量 $S(t)$ に関する方程式を導く事が目的である。そのためのテクニックとして射影演算子法は非常に有効である。射影演算子法とは、一般的に表された任意の状態を表す関数の中から必要な状態を表す関数だけ引き出す演算子である。すなわち、射影演算子法によって微視的スケールのリュービル方程式と運動論的スケールの TDDFM の二つの階層を繋ぐことができる。

3.2.2　3 次元空間での射影

簡単のために 3 次元空間での射影から始めよう。すなわち、正規直交系 $\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \mathbf{X}_3$ がある時、任意のベクトル $\mathbf{A}$ は、

$$\mathbf{A} = a_1\mathbf{X}_1 + a_2\mathbf{X}_2 + a_3\mathbf{X}_3 \tag{73}$$

と表すことが出来る。ただし a_μ は $\mathbf{A}$ と $\mathbf{X}_\mu$ の内積である。それを以下では、$(\mathbf{A}\cdot\mathbf{X}_\mu)$ と表すことにする。

例えば、$\mathbf{A}$ を $\mathbf{X}_1\mathbf{X}_2$ 平面に射影するという操作を行列 P で表すと、

$$P\mathbf{A} = a_1\mathbf{X}_1 + a_2\mathbf{X}_2 = \sum_{\mu}^{2}(\mathbf{A}\cdot\mathbf{X}_\mu)\mathbf{X}_\mu \tag{74}$$

となる (図 5 参照)。したがって、行列 P が射影演算子に相当する。

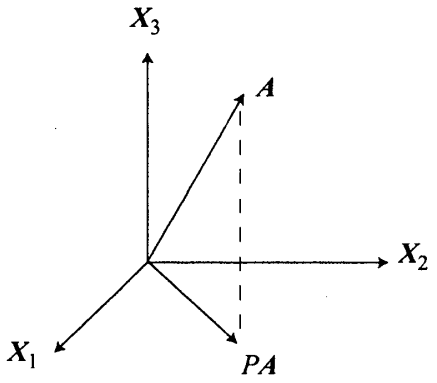

図 5: 3 次元空間を例にした射影演算子 P の概念図

3.2.3 関数空間への拡張

それでは、3 次元空間での射影のイメージをもとに射影演算子を関数空間 (つまりヒルベルト空間) へと拡張してみよう。対象の名前は違うが、下の表にあるように、3 次元空間で任意のベクトルを、ある平面 (もしくは直線) に射影した操作は関数空間へと拡張できる。

3 次元ベクトル空間	関数空間
$\mathbf{A}$:ベクトル	$A(\{q_l,p_l\})$:関数
1 つのベクトルを単位ベクトルの和で表す	1 つの関数を別の関数の和で表す
$\mathbf{A}=\sum_{\mu=1}^{3}a_\mu\mathbf{X}_\mu$	$A(\{q_l,p_l\})=\sum_\mu a_\mu X_\mu(\{q_l,p_l\})$
行列 P	演算子 P
$\mathbf{A}$ を $\mathbf{X}_1\mathbf{X}_2$ 平面に射影	$A(\{q_l,p_l\})$ を $X_1(\{q_l,p_l\})$ と $X_2(\{q_l,p_l\})$ のつくる部分空間に射影

ここで重要になるのは内積の定義である。当たり前であるが、ある関数を任意の部分空間へ射影する際に、内積の定義が異なれば、射影された関数は異なった関数となる。本節では内積を $A=A(\{q_l,p_l\}), B=B(\{q_l,p_l\})$ に対して、

$$(A\cdot B)\equiv\int d\Gamma A(\{q_l,p_l\})B(\{q_l,p_l\})f(\{q_l,p_l\}) \tag{75}$$

と定義する。特に、§3-3 では $f=\rho(\{q_l,p_l\})$ としているので、$(A\cdot B)=\langle AB\rangle$ のように関数 A と B の積についての統計平均と等価である。

以上のような内積の定義のもとで、$\{q_l, p_l\}$ の関数全てからなる空間での射影演算子を

$$PA(\{q_l, p_l\}) \equiv \sum_{\mu}^{M} (A \cdot X_\mu) X_\mu(\{q_l, p_l\}) \tag{76}$$

と定義する。これは、正規直交化された関数空間 $\{X_1, X_2, \cdots, X_N\}$ の部分空間 $\{X_1, X_2, \cdots, X_M\}$ に A を射影したことに相当する。

3.3　非線形ランジュバン方程式の理論

本節の要点

非線形ランジュバン方程式は、観測する大きな粒子 (ブラウン粒子) がゆっくりと動く時間スケールに着目した運動を取り出す理論である。しかし、この理論では動的密度汎関数法は導けない。非線形ランジュバン方程式は、遅い物理量 $\hat{S}$ の時間微分を $\hat{S}$ の任意関数に射影して作る。そのようにして運動を遅い部分と速い部分の 2 つに分ける。具体的には森公式 (34) を使って分ける。分けた式は厳密で、そこからマルコフ近似で非線形ランジュバン方程式を得る。すなわち、射影演算子法とマルコフ近似という仮定をつかって遅い運動を取り出す。

3.3.1　方針

まず、おそい運動とはやい運動を分けることを行なう。ブラウン運動で考えると、以下の図 6 のように、系全体の運動は、溶質である大きい粒子の運動と小さい溶媒分子の運動が混ざったものである。そして、その中には遅い運動と速い運動のモードが混ざっている。

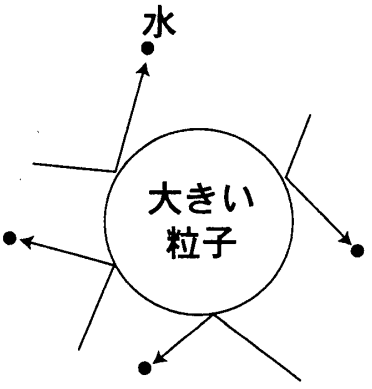

図 6: 溶液中のブラウン運動の概念図。小さな溶媒分子の運動は速いが、大きな溶質分子の運動は遅い。タイムスケールの異なるこれらの運動を分離することが目的である。

そこで、おそい運動をする物理量を $\hat{S} = \hat{S}(\{q_l, p_l\})$ とする。そして "$\hat{S}$ からなるすべての関数空間" を、射影を作る部分関数空間とする。つまり、$\hat{S}, \hat{S}^2, \mathrm{e}^{\hat{S}}, \cdots$ を部分関数空間とする。すなわち、

$$\{X_\mu\} = \{X_1, X_2, \cdots\} = \{\hat{S}, \hat{S}^2, \mathrm{e}^{\hat{S}}, \cdots\} \tag{77}$$

と表されるが、すべての関数を入れる必要はなく、互いに独立した関数だけ入れれば良い。例えば、$\hat{S}, \hat{S}^2$ があれば $\hat{S}+\hat{S}^2$ は不用である。したがって、$\{X_\mu\}$ として任意の $\hat{S}$ の関数 $f(\hat{S})$ に対して

$$f(\hat{S}) = \sum_\mu b_\mu X_\mu \tag{78}$$

と出来る X_μ の集合 $\{X_\mu\}$ を採ればよい。

ここでは $X_\mu \propto \delta(S-\hat{S})$ を用いて、上記のような関数空間の和を積分で

$$f(\hat{S}) = \int dS f(S)\delta(S-\hat{S}) \tag{79}$$

の様に表す。つぎに関数の規格化を行なう。$X(S) = c\delta(S-S')$ とすると

$$\begin{aligned} \langle X(S)X(S')\rangle &= c^2\langle\delta(S-\hat{S})\delta(S'-\hat{S})\rangle \\ &= c^2\delta(S-S')\langle\delta(S-\hat{S})\rangle \end{aligned} \tag{80}$$

となり、関数の正規直交性

$$\langle X(S)X(S')\rangle = \delta(S-S') \tag{81}$$

から規格化係数は

$$c(S) = \frac{1}{\sqrt{\langle\delta(S-\hat{S})\rangle}} = \frac{1}{\sqrt{g(S)}} \tag{82}$$

となる。ここで $g(S) \equiv \langle\delta(S-\hat{S})\rangle$ と定義した。したがって、任意の関数 A に対して射影演算子 P を施すと

$$\begin{aligned} PA &= \int dS(A\cdot X(S))X(S) \\ &= \int dS(A\cdot\frac{g(S)}{\langle g(S)\rangle^{1/2}})\frac{g(S)}{\langle g(S)\rangle^{1/2}} = \int dS\frac{\langle Ag(S)\rangle}{\langle g(S)\rangle}\delta(S-\hat{S}) \\ &= \frac{\langle Ag(\hat{S})\rangle}{\langle g(\hat{S})\rangle} \end{aligned} \tag{83}$$

となる。

ここで、リュービル演算子 L について考える。この演算子には、遅い運動と速い運動が含まれており、先に定義した射影演算子を用いれば、リュービル演算子を以下のように分解することができる。

$$L = PL + QL \tag{84}$$

ここで $Q \equiv 1-P$ で PL が遅い空間に射影された部分で QL が速い運動を表す部分である。

そこで、系の時間発展の演算子、$U(t,0) = \mathrm{e}^{Lt}$ を森公式 (34) を用いて遅い運動と速い運動に分ける。それによって一般化された非線形ランジュバン方程式を導出することが出来る。

3.3.2　一般化された非線形ランジュバン方程式

それでは一般化された非線形ランジュバン方程式の導出を行なおう。そのために $\dot{\hat{S}}(t)$ について遅い運動と速い運動に分けた表式を導出することが必要である。形式的には、リュービル演算子 $L(\{q_l(0),p_l(0)\})$ を使って、

$$\dot{\hat{S}}(t) = \exp[L(\{q_l(0),p_l(0)\})t]\dot{\hat{S}}(0) \tag{85}$$

と表される。またリュービル方程式 $\dot{\hat{S}} = L\hat{S}$ から、

$$\dot{\hat{S}}(t) = U(t,0)L\hat{S} \tag{86}$$

と表すことが出来る。ここで、前節で定義した射影演算子 (83) と森公式 (34) を使って、$U(t,0)$ を遅い運動と速い運動とに分ける。ここでは $L_0 = QL, L_1 = PL$ とおく。つまり、$\dot{\hat{S}}(t)$ は、

$$\dot{\hat{S}}(t) = \int_0^t U(t',0)PLU_0(t,t')L\hat{S}dt' + U_0(t,0)L\hat{S} \tag{87}$$

となる。明かに、遅い運動 $U(t',0)L_1$ と速い運動の項 $U_0(t,t')$ に分解できた。ここで、

$$R(t-t') = U_0(t,t')L\hat{S} \tag{88}$$

と定義すると、射影演算子の定義 (83) から、

$$\begin{aligned}\dot{\hat{S}}(t) &= \int_0^t U(t',0)PLR(t-t')dt' + R(t) \\ &= \int_0^t U(t',0)\frac{\langle LR(t-t')g(\hat{S})\rangle}{\langle g(\hat{S})\rangle}dt' + R(t)\end{aligned} \tag{89}$$

となる。ここで、上式の第一項の被積分関数内の平均操作によって、被積分関数内の時間発展演算子 $U(t',0)$ がかかっている部分で $\{q_l,p_l\}$ 依存性が残るのは $g(\hat{S})$ だけになる。したがって $U(t',0)$ は速い運動の $LR(t-t')$ には作用せず、遅い運動の $g(\hat{S})$ にのみ作用するので、

$$\dot{\hat{S}}(t) = \int_0^t \frac{\langle LR(t-t')g(\hat{S}(t'))\rangle}{\langle g(\hat{S}(t'))\rangle}dt' + R(t) \tag{90}$$

と表される。すなわち、まとめると、物理量 $\hat{S}$ に関する運動方程式は速い運動の $R(t)$ と、遅い運動の $g(\hat{S}(t'))$ に分解することが出来る。これを以降では一般化されたランジュバン方程式と呼ぶ。

3.3.3　マルコフ近似

以上のように、射影演算子 (83) と森公式 (34) を使って、遅い運動と速い運動とを分離した基礎方程式 (90) をリュービル方程式 (16) から導出することが出来た。ここまで、一切の近似を行なっていない。すなわち、リュービル方程式 (16) と同じである。ここでは、仮定として、系の運動のうち遅い運動に注目し、マルコフ近似を行なう。すなわち、(90) 式のブラケットの内にある、速

い運動の時間発展演算子を、デルタ関数に近似すると一般化されたランジュバン方程式 (90) の被積分関数内の分子の部分は、

$$\begin{aligned}\langle LR(t-t')g(\hat{S}(t'))\rangle &= \langle [LU_0(t-t')L\hat{S}]g(\hat{S}(t'))\rangle \\ &\simeq \langle [L\tau\delta(t-t')L\hat{S}]g(\hat{S}(t'))\rangle \\ &= \langle [L^2\hat{S}]g(\hat{S}(t'))\rangle\tau\delta(t-t') \end{aligned} \tag{91}$$

と近似される。よって

$$\begin{aligned}\dot{\hat{S}}(t) &= \frac{\langle [L^2\hat{S}]g(\hat{S}(t))\rangle}{\langle g(\hat{S}(t))\rangle}\tau\int_0^t \delta(t-t')dt' + R(t) \\ &= \frac{\langle [L^2\hat{S}]g(\hat{S}(t))\rangle}{\langle g(\hat{S}(t))\rangle}\frac{\tau}{2} + R(t) \end{aligned} \tag{92}$$

となる。

ここで、任意の物理量 A に対して、分布の定常性から $\langle U(t,0)A\rangle = \langle A\rangle$ だから、両辺を時間微分することで、$\langle U(t,0)LA\rangle = 0$ である。特に $t=0$ の場合 $\langle LA\rangle = 0$ である。さらに、$A = BC$ と置けば、$L = \sum_l \{\dot{q}_l\partial/\partial q_l + \dot{p}_l\partial/\partial p_l\}$ であることから $LA = [LB]C + B[LC]$ となる。よって、$\langle [LB]C\rangle = -\langle B[LC]\rangle$ となる。そこで $B = L\hat{S}, C = g(\hat{S})$ とすると、$g(\hat{S})$ の定義から

$$\begin{aligned}\langle [L^2\hat{S}]g(\hat{S}(t))\rangle &= -\langle [L\hat{S}]Lg(\hat{S}(t))\rangle = -\left\langle [L\hat{S}][L\hat{S}]\frac{\partial g(\hat{S}(t))}{\partial \hat{S}}\right\rangle \\ &= -\left\langle [L\hat{S}][L\hat{S}]\left(-\frac{\partial g(\hat{S}(t))}{\partial \hat{S}(t)}\right)\right\rangle = \frac{\partial}{\partial \hat{S}(t)}\langle [L\hat{S}]^2 g(\hat{S}(t))\rangle \\ &= \frac{\partial}{\partial \hat{S}(t)}\frac{\langle [L\hat{S}]^2 g(\hat{S}(t))\rangle}{\langle g(\hat{S}(t))\rangle}\langle g(\hat{S}(t))\rangle \end{aligned} \tag{93}$$

となる。ここで、

$$M(\hat{S}(t)) \equiv \frac{\langle [L\hat{S}]^2 g(\hat{S}(t))\rangle}{\langle g(\hat{S}(t))\rangle} \tag{94}$$

と定義して、$S(t) \equiv \hat{S}(t)$ と表す（これは単なる記号の置きかえであり、ここでの $S(t)$ は平均値 $\langle\hat{S}(t)\rangle$ とは別のものである）と、

$$\begin{aligned}\dot{S}(t) &= \frac{\tau}{2}\frac{1}{\langle g(S)\rangle}\frac{\partial}{\partial S}M(S)\langle g(S)\rangle\Big|_{S=S(t)} + R(t) \\ &= \frac{\tau}{2}\left\{\frac{\partial M(S)}{\partial S} + M(S)\frac{1}{\langle g(S)\rangle}\frac{\partial}{\partial S}\langle g(S)\rangle\right\}\Big|_{S=S(t)} + R(t) \end{aligned} \tag{95}$$

となる。最後に、一つめの自由エネルギーの定義 $F_{\rm d}(S) = -k_BT\ln\langle g(S)\rangle$ を用いれば、$\langle g(S)\rangle$ と $F_{\rm d}(S)$ との間には、

$$\frac{1}{\langle g(S)\rangle}\frac{\partial}{\partial S}\langle g(S)\rangle = -\frac{1}{k_BT}\frac{\partial F_{\rm d}(S)}{\partial S} \tag{96}$$

という関係があるので、自由エネルギー $F_{\rm d}(S)$ を用いて

$$\dot{S}(t) = \frac{\tau}{2}\left\{\frac{\partial M(S)}{\partial S} - M(S)\frac{1}{k_BT}\frac{\partial F_{\rm d}(S)}{\partial S}\right\}\Big|_{S=S(t)} + R(t) \tag{97}$$

という形になった。これは非線形ランジュバン方程式と呼ばれている。

3.4　川崎・Guntonの方法

本節の要点

本節では本講義の最終目的である、"川崎・Guntonの方法" を説明し、平均値に関する時間発展方程式を導く。川崎・Guntonの方法に使う射影演算子の定義では、内積の定義にある特殊な分布 (一般化されたギブス分布) を用いている。この分布は、物理的な意味を一般的に持っていない。そしてその射影は、定数と $\hat{S}$ の平均値からのずれで張られる部分関数空間へに対して行なわれる。そのような射影演算子と森公式 (34) から得た式に仮定としてマルコフ近似を使うと、欲しい式が得られる。つまり、川崎・Guntonの方法を用いて基礎方程式を導出する際に用いる仮定は、

仮定 (1) $t=0$ では、真の分布が一般化されたギブス分布になっている。

仮定 (2) 分布は一般的に時間変化するが、平均値の時間変化に比べ、一般化されたギブス分布からのずれの時間変化が速い。

の2つからなる。

3.4.1　新しい射影演算子

初期条件として、平衡でない分布 ρ_0 を考える。

$$\rho_0 = \rho_0(\{q_l, p_l\}) \neq \rho_{\rm eq}. \tag{98}$$

系は初期の分布 ρ_0 から時間発展して、平衡状態へと緩和していくと仮定する。ここで、初期条件の非平衡分布 ρ_0 から出発したときの時刻 t における物理量 $\hat{S}$ の統計平均を

$$S(t) \equiv \langle \hat{S}(t) \rangle_0 \equiv \int d\Gamma \rho_0 U(t,0) \hat{S} \tag{99}$$

と定義する。

つぎに新しい射影演算子を定義する。まず以下のような分布関数

$$\rho_l(t) = \rho_l(\{q_l, p_l\}, t) = \frac{\rho_{\rm eq}(\{q_l, p_l\}) {\rm e}^{-\lambda \hat{S}}}{\langle {\rm e}^{-\lambda \hat{S}} \rangle_{\rm eq}} \tag{100}$$

を定義する。ここで平均 $\langle \cdot \rangle_{\rm eq}$ は平衡分布に関する平均であり、$\lambda = \lambda(t)$ は

$$S(t) = \langle \hat{S} \rangle_{lt} \equiv \int \rho_l(t) \hat{S} d\Gamma \tag{101}$$

を満たすように決めている[13]。つまり

$$S(t) = \langle \hat{S}(t) \rangle_0 = \langle \hat{S} \rangle_{lt} \tag{102}$$

となっている。

すなわち、すべての時刻 t において分布関数 ρ_l が物理量 $\hat{S}$ の平均値として $\langle \hat{S}(t) \rangle_0$ を与えるように $\lambda(t)$ を決める。

[13](注)：この ρ_l は、$\int \rho(\{q_l, p_l\}) d\Gamma = 1$ かつ物理量 $\hat{S}$ の平均が $S \equiv \langle \hat{S} \rangle = \int \hat{S} \rho d\Gamma$ である任意の ρ のうち、情報エントロピー $-\int \rho \ln \rho d\Gamma$ を最大にする分布関数であることが示せる。

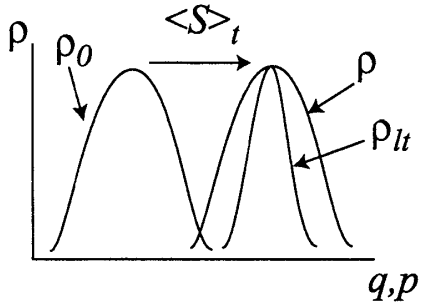

図 7: 時刻 0 の非平衡分布 ρ_0（図左の曲線）は、時間が経つにつれて緩和していく（図右へ移動）。真の分布 ρ と ρ_{lt} とは一般に異なる。ただし ρ_{lt} には外場に対応する量 λ が含まれていて、ρ による $\hat{S}$ の平均値と ρ_{lt} による $\hat{S}$ の平均値とが全ての時刻で一致するように λ が選ばれている。

では、上記のような仮定で内積を定義する。非線形ランジュバン方程式 (97) の場合では、$(A\cdot B)\equiv\int A(\{q_l,p_l\})B(\{q_l,p_l\})\rho_{\rm eq}(\{q_l,p_l\})d\Gamma$ と定義していた。川崎・Gunton の方法では

$$(A\cdot B)\equiv\langle AB\rangle_{lt}=\int A(\{q_l,p_l\})B(\{q_l,p_l\})\rho_l(\{q_l,p_l\})d\Gamma \tag{103}$$

と定義する。

以上のような内積の定義で、

$$X_1=1,\quad X_2=\frac{\delta S}{\sqrt{\langle\delta S^2\rangle_{lt}}} \tag{104}$$

で出来る部分空間に射影する射影演算子を導入する。ただし、$\delta S\equiv\hat{S}-\langle\hat{S}\rangle_{lt}$ と定義した。

すなわち、射影演算子 P を

$$PA=\sum_{\mu=1}^{2}(A\cdot X_\mu)X_\mu=\langle A\rangle_{lt}+\frac{\langle A\delta S\rangle_{lt}}{\langle\delta S^2\rangle_{lt}}\delta S \tag{105}$$

と定義する。

3.4.2 平均値の時間発展方程式

非線形ランジュバン方程式 (97) の導出と同様にまず、出発点として、

$$\dot{\hat{S}}(t)=\mathrm{e}^{Lt}L\hat{S}=U(t,0)L\hat{S} \tag{106}$$

から始める。$U(t,0)$ を森公式 (34) により二つに分ければ良いが、射影演算子 (105) が時間に依存しているので出来ない。そこで、「トリック」をつかう。まず

$$P(t)L\hat{S}=\langle L\hat{S}\rangle_{lt}+\frac{\langle(L\hat{S})\delta S\rangle_{lt}}{\langle\delta S^2\rangle_{lt}}\delta S \tag{107}$$

を調べる。簡単のために $\hat{S}=\hat{S}(\{q_l\})$、つまり、p_l によらないとすると、

$$L\hat{S}=\sum_l\frac{p_l}{m_l}\frac{\partial}{\partial q_l}\hat{S}(\{q_l\}) \tag{108}$$

である。また、$\rho_l\propto\rho_{\rm eq}\mathrm{e}^{-\lambda\hat{S}}$ であり、$\rho_{\rm eq}\propto\exp[-\beta p_l^2/2m_l]$ であるから、ρ_l は、p_l についてガウス関数である。したがって

$$\langle L\hat{S}\rangle_{lt}=\frac{\langle(L\hat{S})\delta\hat{S}\rangle_{lt}}{\langle\delta\hat{S}^2\rangle_{lt}}=0 \tag{109}$$

であるから

$$P(t)L\hat{S} = 0, \quad Q(t)L\hat{S} = L\hat{S} \tag{110}$$

となる。したがって、

$$\dot{\hat{S}}(t) = \mathrm{e}^{Lt}L\hat{S} = \mathrm{e}^{Lt}Q(t)L\hat{S} = U(t,0)Q(t)L\hat{S} \tag{111}$$

である。この式を使って、$U(t,0)$ ではなく、$U(t,0)Q(t)$ を分ける。

森公式 (34) の導出と同じ様に、$X(t) = U(t,0)Q(t)$ とすると、

$$\dot{X}(t) = U(t,0)LQ(t) + U(t,0)\dot{Q}(t) \tag{112}$$

であるから $L = P(t)L + Q(t)L$ として、

$$\dot{X}(t) = U(t,0)Q(t)LQ(t) + U(t,0)P(t)LQ(t) + U(t,0)\dot{Q}(t) \tag{113}$$

となる。$f(t) \equiv U(t,0)P(t)LQ(t) + U(t,0)\dot{Q}(t)$ と定義して、

$$\dot{X}(t) = X(t)LQ(t) + f(t) \tag{114}$$

を以前と同じようにして解く。つまり、$\partial U_0(t,t')/\partial t = U_0(t,t')LQ(t)$ で、$U_0(t,t) = 1$ となる $U_0(t,t')$ を使って

$$X(t) = \int_0^t f(t')U_0(t,t')dt' + Q(0)U_0(t,0) \tag{115}$$

と表すことができる。式 (115) は、両辺を時間 t で微分すれば、式 (114) を満たすことはすぐ分かる。上記の「トリック」は式 (115) の 2 項目の $Q(0)$ を導くのに必要だった。

式 (115) に $f(t)$ を代入すると、

$$U(t,0)Q(t) = \int_0^t \{U(t',0)P(t')LQ(t') + U(t',0)\dot{Q}(t')\}U_0(t,t')dt' + Q(0)U_0(t,0) \tag{116}$$

となる。これを使って、

$$\begin{aligned} \dot{\hat{S}}(t) &= U(t,0)Q(t)L\hat{S} \\ &= \int_0^t \{U(t',0)P(t')LQ(t') + U(t',0)\dot{Q}(t')\}U_0(t,t')L\hat{S}dt' + Q(0)U_0(t,0)L\hat{S} \end{aligned} \tag{117}$$

となる。$R(t,t') \equiv Q(t)U_0(t',t)L\hat{S}$ とすると、

$$\dot{\hat{S}}(t) = \int_0^t \{U(t',0)P(t')LR(t',t) + U(t',0)\dot{Q}(t')U_0(t,t')L\hat{S}\}dt' + R(0,t) \tag{118}$$

となる。

ここで、川崎・Gunton の方法による基礎方程式を導出するために、

仮定 (1)：初期分布関数について $\rho_0 = \rho_l(0)$、つまりはじめから ρ_l に緩和している。

を仮定する。これによって、式 (118) の両辺に ρ_0 をかけて積分すると、右辺の 2、3 項目の項が 0 となる。特に 2 項目については計算しないと分からないが、時間の都合で省く。したがって、

$$\begin{aligned}\langle\dot{\hat{S}}(t)\rangle_0 &= \int_0^t \langle U(t',0)P(t')LR(t',t)\rangle_0 dt' \\ &= \int_0^t \langle LR(t',t)\rangle_{lt'} dt' \end{aligned} \tag{119}$$

となる。一行目から二行目へ移るとき、射影演算子 P の定義 (105) を用い、$\langle\hat{S}(t)\rangle_0 = \langle\hat{S}\rangle_{lt}$ を用いた。注目すべき点は揺動項 $R(0,t)$ が消えるところである。

3.4.3 マルコフ近似

以上のように川崎・Gunton の方法では新しい射影演算子 (105) を導入する事で基礎方程式の一般形式を導出することが出来た。これに更に、

仮定 (2)：速い運動に対して、マルコフ近似が使える。

と仮定する。これは、非線形ランジュバン方程式を導出した場合と同じ処方箋で行なうことが出来る。すなわち、

$$\begin{aligned}\langle LR(t',t)\rangle_{lt'} &= \langle LQ(t')U_0(t',t)L\hat{S}\rangle_{lt'} \\ &\simeq \langle LQ(t')\tau\delta(t-t')L\hat{S}\rangle_{lt'} \\ &= \tau\langle LQ(t')L\hat{S}\rangle_{lt'}\delta(t-t') \end{aligned} \tag{120}$$

と近似することによって、平均値の時間発展の方程式は、

$$\langle\dot{\hat{S}}(t)\rangle_0 = \frac{1}{2}\tau\langle LQ(t)L\hat{S}\rangle_{lt} \tag{121}$$

となる。右辺の $\langle LQ(t)L\hat{S}\rangle_{lt}$ は、平均操作 $\langle\cdots\rangle_{lt}$ の定義にしたがって、

$$\langle LQ(t)L\hat{S}\rangle_{lt} = \frac{\langle LQ(t)L\hat{S}\exp[-\lambda\hat{S}]\rangle_{\rm eq}}{\langle\exp[-\lambda\hat{S}]\rangle_{\rm eq}} \tag{122}$$

と表される。ここで、$\langle[LA]B\rangle_{\rm eq} = -\langle A[LB]\rangle_{\rm eq}$ であるから、$A = Q(t)L\hat{S}, B = \exp[-\lambda\hat{S}]$ とすると、式 (122) の分子は、

$$\langle LQ(t)L\hat{S}\exp[-\lambda\hat{S}]\rangle_{\rm eq} = -\langle[Q(t)L\hat{S}]L\exp[-\lambda\hat{S}]\rangle_{\rm eq} \tag{123}$$

となる。また、リュービル演算子の定義を使うと $L\exp[-\lambda\hat{S}] = -\lambda[L\hat{S}]\exp[-\lambda\hat{S}]$ であるから、

$$\langle LQ(t)L\hat{S}\rangle_{lt} = \lambda\langle[Q(t)L\hat{S}]L\hat{S}\rangle_{lt} \tag{124}$$

となる。よって式 (121) は

$$\langle\dot{\hat{S}}(t)\rangle_0 = \frac{\tau}{2}\lambda\langle[Q(t)L\hat{S}]L\hat{S}\rangle_{lt} \tag{125}$$

となる。

更に、上記の基礎方程式を自由エネルギー (71) と関係づけるために、ここでは§3.1.3 中で議論した二つ目の自由エネルギーについて考える。まず、自由エネルギーの定義にしたがって、

$$\begin{aligned}\frac{d\tilde{F}(\lambda)}{d\lambda} &= \frac{d}{d\lambda}(-k_BT\ln\langle \mathrm{e}^{-\lambda\hat{S}}\rangle_{\mathrm{eq}}) = -k_BT\frac{\langle -\hat{S}\mathrm{e}^{-\lambda\hat{S}}\rangle_{\mathrm{eq}}}{\langle \mathrm{e}^{-\lambda\hat{S}}\rangle_{\mathrm{eq}}} \\ &= k_BT\langle\hat{S}\rangle_{lt} \\ &= k_BTS(t) \end{aligned} \tag{126}$$

となる。ただし、$\langle\hat{S}\rangle_{lt} = S(t)$ を用いた。したがって、自由エネルギー F の S による微分は、

$$\begin{aligned}\frac{dF}{dS} &= \frac{d}{dS}(\tilde{F}(\lambda(S)) - k_BT\lambda(S)S) \\ &= \frac{d\lambda}{dS}\frac{d\tilde{F}}{d\lambda} - k_BT\frac{d\lambda}{dS}S - k_BT\lambda \\ &= \frac{d\lambda}{dS}k_BTS - \frac{d\lambda}{dS}k_BTS - k_BT\lambda = -k_BT\lambda \end{aligned} \tag{127}$$

となる。よって、λ は自由エネルギーを使って、

$$\lambda = -\frac{1}{k_BT}\frac{dF}{dS} \tag{128}$$

と表すことが出来る。したがって、基礎方程式 (125) は、

$$\langle\dot{\hat{S}}(t)\rangle_0 = -\,DM(S)\frac{1}{k_BT}\frac{dF}{dS}\bigg|_{S=S(t)} \tag{129}$$

となる。ただし、

$$DM(S) = \frac{\tau}{2}\langle[Q(t)L\hat{S}]L\hat{S}\rangle_{lt} \tag{130}$$

と定義した。

最後に $S(t) = \langle\hat{S}(t)\rangle_0$ を用いると

$$\frac{dS(t)}{dt} = -\,DM(S)\frac{1}{k_BT}\frac{dF}{dS}\bigg|_{S=S(t)} \tag{131}$$

となる。これが、川崎・Gunton の方法で表される基礎方程式であり、式 (67) に示したものである。

3.4.4　まとめ

結局この節 (川崎・Gunton の方法) では、次の 2 つの仮定を使った。すなわち、

仮定 (1) $t = 0$ の分布 $\rho_0 = \rho_l$
仮定 (2) X_1, X_2 以外は速い運動 (マルコフ近似) である。

である。また、

(1) については、この仮定により、初期分布について、$S = \langle \hat{S} \rangle$ の値は、自由に採れるが、それ以外の自由度は制限される。

(2) については、

○ 内積の時間変化がおそい。つまり、$\langle \hat{S}(t) \rangle_{lt}$ がおそい。

○ $X_2 \propto \hat{S} - \langle \hat{S} \rangle$ がおそく、それ以外は速いことが仮定されている。たとえば、

$$Q(\delta\hat{S})^2 = (\delta\hat{S})^2 - \langle (\delta\hat{S})^2 \rangle_{lt} - \frac{\langle (\delta\hat{S})^2 \delta\hat{S} \rangle_{lt}}{\langle (\delta\hat{S})^2 \rangle_{lt}} \delta\hat{S} \tag{132}$$

$$\langle Q(\delta\hat{S})^2 \rangle_t = \langle (\delta\hat{S})^2 \rangle_t - \langle (\delta\hat{S})^2 \rangle_{lt} \tag{133}$$

は速いと仮定している。$\delta\hat{S}$ の任意の関数で言えるので、次の様な描像を考えることが出来る (図7参照)。まず、平均値はゆっくり動く。分布全体は、一般に時間変化したときに、真の分布 ρ は ρ_l からずれる。しかし、そのずれは速く緩和し、真の分布 ρ はいつもその平均値によってきまる ρ_l にすばやく近づく。

逆に、もし、川崎・Gunton 方程式 (67) がシミュレーションや実験に良く合うという事実があるのならば、上の仮定が正しい事がわかる。この仮定は、非線形ランジュバン方程式の単に $\hat{S}$ が遅いという仮定と対照的である。

最後に、上記方法は遅い運動である運動論的スケールに関する運動方程式に特化しており、非線形効果が重要である。しかし、仮定 (2) のマルコフ近似を使っているので、バルク水のような速い運動の履歴が本質的に重要な系に対しては適用できない。この場合は、運動の履歴を既述する記憶の効果が重要であり、この問題に対しては、運動の理解法としてモード結合理論 (Mode Coupling Theory、 MCT) があるが、本講義の表面上の目的から外れるので割愛する。

謝辞

本講義ノートを作成するに当たって、吉森明先生には講義の際に懇切丁寧に解説して頂き、またノート作成の際にも数多くのコメントを頂き、誠に有り難う御座いました。また、本講義を開いてくれました名古屋大学大学院情報科学研究科の長岡正隆先生には本講義ノートを物性研究に投稿することを了承して頂きましてまことに有り難う御座いました。さらに、名古屋大学大学院理学研究科の石倉孝一氏には講義ノート作成に当たり多くのコメントを頂きまして有り難う御座いました。以上本講義ノートを作成する機会を与えて下さった多くの方々に感謝の意を表しております。

また、吉森先生が講義の時にとったアンケートの集計結果のホームページが、
http://www.cmt.phys.kyushu-u.ac.jp/ A.Yoshimori/nagoyank.htm
にあります。

最後に、この講義ノートが物性研究者に関らず、若手の理論研究者にとって非常に有用であると期待しております。

記録係一同

参考文献[14]

§1 講義の目的と非平衡物理学の概観

1. (1) 講義の目的で言いたかったことは、国際キリスト教大学 (ICU) のリベラル・アーツと関係している。リベラル・アーツについては、

「ICU(リベラル・アーツ) のすべて」絹川正吉編著 東信堂、

に詳しい。また、critical thinking という考え方があるが、それも関係していると思う。これについては、

「クリティカル進化 (シンカー) 論」通田泰司・宮元博章著 北大路書房。

という本を見かけたが、読んでいないので、良いかどうか分からない。

2. 非平衡物理学の教科書は

(a)「非平衡系の統計力学」北原和夫 (岩波書店)

が、学部学生向けで分かりやすい。

(b) ライヘル「現代統計物理下」鈴木増雄訳 (丸善)(P432 以降)

は、具体例が多い。

(c) ランダウ・リフシッツ「統計物理学下」小林秋男他訳 (岩波書店)12 章

は古典的な教科書だが、評判は良くない。

(d) 現代物理学講座「統計物理学」5-7 章、戸田盛和、久保亮五編集 (岩波書店)

も古典的な教科書で、特に久保亮五が書いた 5 章と 6 章のブラウン運動の解説は深い。

§2-1 溶媒和ダイナミックス

1. 溶媒和ダイナミックスについてのレビューは、少し古いが、

(a)Maroncelli, M., 1993, J. Mol. Liquids, 57, 1,

が良いと思う。最近のものとしては、

(b)Biman Bagchi and Banjit Biswas, Advances in Chemical Physics pg. 207, vol. 109, 1999.

があるが、私もまだ読んでないので、良いか悪いか分からない。

私も後述の動的密度汎関数法のレビューを書きましたが、それに溶媒和ダイナミックスも載っています。興味のある人は、ご連絡下さい。(Journal of Theoretical and Computational Chemistry に投稿中)

[14](注)：参考文献は講義のレジメにあったものをそのまま写したものである (一部修正有)。文中に「私」と書かれてあるのは吉森先生のことである。

2. 応答関数と時間相関関数がよく合うというMDの例として、授業中に挙げた論文は、

Muiño P. L., and Callis, P. R., 1994, J. Chem. Phys., 100, 4093,

Brown, R., J. Chem. Phys., 1995, 102, 9059,

Kumar, P. V., and Maroncelli, M., 1995, J. Chem. Phys. 103, 3038.

§2-2 位相空間とリュービル方程式

1. (3) で説明した $X(t) = \mathrm{e}^{Lt}X(0)$ の証明は、§1 の文献 2(a) の P171-172 にその本質的な部分がある。

§2-4 まとめ

1. (2) で挙げたMDの論文は、§2-1 の 1 で挙げた私のレビューに詳しい雑誌名やページ数が載っています。

§3-1 運動論的スケールの基礎方程式

1. (1) で説明した非平衡現象の階層性は、例えば、

D. Zubarev, V. Morozov, and G. Röpke, *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Processes* (Akademie Verlag, Berlin, 1996), Vol. I, pp. 90-96

に詳しく載っている。

2. 動的密度汎関数のレビューは、私が書いたのがあります。(§2-1 の 1 参照)

§3-2 射影演算子

1. 森理論は、森先生自身の論文

(a)H. Mori, Prog. Theor. Phys. **33**, 423 (1965)

を読むことを薦めるが、日本語が良い人は、

(b) 藤坂博一:「非平衡系の統計力学」(産業図書、1998) P67-80

(c) 宗像豊哲:「物理統計学」(朝倉、1996) P183-190

などを挙げておく。特に (c) は、古典力学に限らず一般的に導いている。

また、

「物性研究」8 月号 (vol. 80, no. 5)P631

に私がした森先生のインタビューが載っている。

§3-3 非線形ランジュバン方程式の理論

1. この節は、

Mori, H., and Fujisaka, H., 1973, Prog, Theor. Phys., 49, 764,

Kawasaki, K., 1973, J. Phys. A, 6, 1289,

の２つの論文を参考にしている。

2. (3) のマルコフ近似は、

T. Munakata, Phys. Rev. E 67, 022101 (2003),

のやり方で説明した。

§3-4 川崎・Gunton の方法

1. この方法は、

K. Kawasaki and J. D. Gunton, Phys. Rev. A 8, 2048 (1973)

がオリジナルだが、

K. Kawasaki, J. Phys.: Condens. Matter 12 (2000) 6343,

に簡易バージョンが載っている。