

一般化ランジュバン方程式に対する脱出問題

鳴門教育大学大学院 学校教育研究科 本田 裕昇 (Hiroataka Honda)

Naruto University of Education

鳴門教育大学大学院 学校教育研究科 宮口 智成 (Tomoshige Miyaguchi)

Naruto University of Education

概要

遅延抵抗関数が指数関数で与えられる一般化ランジュバン方程式について、ダブルウェル型ポテンシャルからの平均脱出時間を調べた。まず、補助変数を追加することで、一般化ランジュバン方程式をマルコフ化し (マルコフ埋め込み)、さらにこのマルコフ化された系に対するフォッカー・プランク方程式を導いた。次に、フォッカー・プランク方程式を粗視化し、2 状態の (マルコフ的) マスター方程式に帰着させることで、平均脱出時間を摂動論的に求めた (高次元系に対するクラマースの方法)。その結果、通常のマルコフ的ランジュバン方程式より、平均脱出時間が短くなることが分かった。

1 はじめに

一般化ランジュバン方程式 (GLE) は、非マルコフ的なランダム現象を記述する基礎方程式であり、幅広く応用されている。GLE は一般に、射影演算子法を用いて、ミクロな決定論的力学から導かれる [13]。一方、ミクロな自由度がブラウン運動をしている場合にも、(速い自由度をプロジェクトアウトすることで) GLE が得られることがある。実際、具体的な例として、高分子モデル (ラウスモデル) [10, 14] や、1 次元の多体ブラウン運動 (シングルファイル拡散) の標識粒子の運動 [9] が GLE によって記述されることが知られている。また、実験においても、タンパク質分子の末端間距離の時間変動や [12]、複雑流体の粘弾性の解析 [11]、あるいは一分子計測実験の現象論的モデル [2] として利用されている。

こうした普遍性および応用上の重要性にもかかわらず、非調和なポテンシャルエネルギー上の GLE については、理論解析が余り進んではない (調和ポテンシャル上の GLE の場合、ラプラス変換を用いた理論解析がよく知られている [15])。その主要な原因は、非調和ポテンシャル上の GLE に関しては、フォッカー・プランク方程式を一般的に導出することが困難であることにある [1] (通常のランジュバン方程式の場合、どのようなポテンシャルエネルギーに対してもフォッカー・プランク方程式が導出できる [4]。ただし、GLE についても、調和ポテンシャルの場合のみフォッカー・プランク方程式が導出できる; 文献 [6] を参照)。そのため、初通過時間解析や脱出問題など、フォッカー・プランク方程式が重要な役割をはたす問題 [4] を、GLE に対して

解析することは非常に難しい課題である。実際、これまでの先行研究は、ポテンシャルにカットオフを導入し局所的に調和ポテンシャルとして扱うか [6], もしくは数値シミュレーションによる解析 [5] に限られている。

一方、本論文では、遅延抵抗関数を指数関数とした GLE に対し、非調和ポテンシャル上のダイナミクスを解析的に調べた。現在、遅延抵抗関数がべき関数で与えられる GLE が広く調べられているが [2, 5, 6, 12, 15], この系の理論的な解析は容易ではない。そこで、本論文では、まず最も理論解析が容易な指数関数的な遅延抵抗関数について GLE を詳しく解析し、(べき関数など) より一般的な場合への足掛りとしたい。本論文の構成は以下の通りである。第 2 節では、GLE の定義を紹介し、さらに遅延抵抗関数が指数関数で与えられる場合に、GLE と等価なマルコフ的ランジュバン方程式を導出する。第 3 節では、前節で得られたランジュバン方程式に対して、フォッカー・プランク方程式とその定常分布を導出する。第 4 節は本論文の主結果であり、GLE の脱出問題に関する理論解析の結果を示す。特に、高次元系に対するクラーメースの方法 (この方法は Kramers の古典的な方法を、Gardiner が高次元系へ拡張したものであり [4], 本論文では Kramers–Gardiner (KG) 法と呼ぶことにする) を用いて、2 状態の (マルコフ的) マスター方程式に帰着させることで、平均脱出時間を摂動論的に導出する。さらに、シミュレーションによる結果も報告する。最後に、第 5 節に全体のまとめと今後の課題について述べる。

2 一般化ランジュバン方程式とマルコフ埋め込み

この節では、まず GLE と揺動散逸定理について紹介する。さらに、指数関数的な記憶を持つ GLE と通常のランジュバン方程式との関係を整理する。また、次節でこの GLE に対するフォッカー・プランク方程式を導出するために、GLE をマルコフ化しておく (GLE と等価なマルコフ的ランジュバン方程式を導く)。ここで、マルコフ化の方法は、文献 [5] に紹介されている「マルコフ埋め込み (Markov embedding)」の特殊な場合に相当する。

まず、GLE は以下のように定義される [8]:

$$\frac{dx}{dt}(t) = u(t) \quad (1)$$

$$m \frac{du}{dt}(t) = -m \int_0^t \gamma(t') u(t') dt' + R(t) - \frac{\partial V}{\partial x}(x) \quad (2)$$

ここで、 $x(t)$ と $u(t)$ は、それぞれ時刻 t におけるブラウン粒子の位置と速度、 m は粒子の質量を表わす。 $\gamma(t)$ はブラウン粒子が受ける抵抗の記憶効果を決める関数であり、遅延抵抗関数と呼ばれる。また、 $V(x)$ はポテンシャルエネルギーであり、 $R(t)$ は

ランダム力を表している。ただし、 $R(t)$ がガウス過程であることを仮定する。また、揺動散逸定理により、ランダム力の自己相関関数と遅延抵抗関数は

$$\langle R(t)R(t') \rangle = mkT\gamma(t-t') \quad (3)$$

の関係を満たすことが要請される。ここで、 k はボルツマン定数、 T は環境の温度を表す。また、 $\langle \cdot \rangle$ はアンサンブル平均である。

以下では、GLE の特別な場合として、遅延抵抗関数 $\gamma(t)$ が指数減衰する場合について考える：

$$\gamma(t) = \gamma\lambda e^{-\lambda|t|} \quad (4)$$

ここで、抵抗係数 γ は時間に依存しない定数である。この遅延抵抗関数は、 $\lambda \rightarrow \infty$ の極限で $\gamma(t) \rightarrow \gamma\delta(t)$ のように、デルタ関数に収束する。したがって、この極限において、式 (1)–(4) で定義される GLE は、通常のランジュバン方程式 [8]

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt}(t) = u(t) \\ m\frac{du}{dt}(t) = -m\gamma u(t) + R(t) - \frac{\partial V}{\partial x}(x) \end{cases} \quad (5)$$

に帰着する。

次に、GLE と等価なマルコフ的ランジュバン方程式を導出する。まず、ランダム力 $R(t)$ が次のランジュバン方程式で記述されると仮定する：

$$\dot{R}(t) = -\lambda R(t) + \lambda\sqrt{2m\gamma kT}\xi(t) \quad (6)$$

ここで、 $\xi(t)$ はホワイトガウスアンノイズであり $\langle \xi(t) \rangle = 0$ 、 $\langle \xi(t)\xi(t') \rangle = \delta(t-t')$ をみたす。このとき、 $R(t)$ もガウス過程であり、さらに標準的なブラウン運動の理論 [8] から

$$\langle R(t)R(t') \rangle = mkT\gamma\lambda e^{-\lambda|t|} \quad (7)$$

であるが、この式は GLE に対する揺動散逸定理 [式 (3) および、式 (4)] と一致していることが分かる。したがって、(ガウス過程が自己相関関数のみで一意的に定まることから [8]) GLE のランダム力 $R(t)$ を式 (6) で定義しても差し支えない [すなわち、 $x(t)$ や $u(t)$ の統計性は変化しない]。

さらに、式 (2) の記憶項に表れる積分を消去するために補助変数 $\zeta(t)$ を

$$\sqrt{\lambda}\zeta(t) = -\int_0^t m\gamma\lambda e^{-\lambda|t-t'|}u(t')dt' + R(t)$$

と定義する。この両辺を t で微分し、式 (6) を用いれば

$$\sqrt{\lambda}\dot{\zeta}(t) = -\eta\lambda u(t) - \sqrt{\lambda}\zeta(t) + \sqrt{2\lambda\eta kT}\xi(t) \quad (8)$$

という関係式を得る。ただし、 $\eta = m\gamma$ とおいた。これらのことから、GLE [式 (1)–(4)] は次式で与えられるマルコフ的なランジュバン方程式に書き換えられる：

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt}(t) = u(t) \\ m \frac{du}{dt}(t) = \sqrt{\lambda} \zeta(t) - \frac{dV}{dx}(x) \\ \frac{d\zeta}{dt}(t) = -\lambda \zeta(t) - \sqrt{\lambda} \eta u(t) + \sqrt{2\lambda \eta kT} \xi(t) \end{cases} \quad (9)$$

この確率微分方程式は、 $\lambda \rightarrow \infty$ のとき、ランジュバン方程式 [式 (5)] に帰着する。第 4 節で紹介する、GLE の数値シミュレーションは上式を用いて行っている。

3 フォッカー・プランク方程式と定常分布

この節では、前節で導出した 3 変数のランジュバン方程式 [式 (9)] に対するフォッカー・プランク方程式を導出し、さらにその定常分布 (平衡状態) を導く。フォッカー・プランク方程式は、ブラウン粒子の位置に関する確率密度関数の時間発展を記述する線形偏微分方程式であり、次節で脱出時間の平均を求める際に重要な役割をはたす。

まず、一般に n 次元の確率過程 $\mathbf{x}(t)$ が、

$$d\mathbf{x}(t) = \mathbf{A}(\mathbf{x}, t)dt + \mathbb{B}(\mathbf{x}, t)d\mathbf{W}(t) \quad (10)$$

で与えられる場合を考える。ここで、 $\mathbf{A}(\mathbf{x}, t)$ は n 次元ベクトル、 $\mathbb{B}(\mathbf{x}, t)$ は $n \times n$ 行列とする。また、 $d\mathbf{W}(t)$ は n 次元のウィナー過程である。このランジュバン方程式に対するフォッカー・プランク方程式は

$$\partial_t P = - \sum_i \partial_i [A_i(\mathbf{x}, t)P] + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \partial_i \partial_j ([\mathbb{B}(\mathbf{x}, t)\mathbb{B}^t(\mathbf{x}, t)]_{ij}P) \quad (11)$$

となることが知られている [4]。ただし、 $P \equiv P(\mathbf{x}, t)$ は、時刻 t におけるブラウン粒子の位置 $\mathbf{x}(t)$ の確率密度関数 (PDF) である。また、 $\mathbb{B}^t$ は、 $\mathbb{B}$ の転置行列、 ∂_i は i 番目の変数に関する偏微分を表している。

一方、ランジュバン方程式 (9) を行列表記すれば、

$$\begin{pmatrix} dx \\ du \\ d\zeta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u \\ \frac{\sqrt{\lambda} \zeta - V'(x)}{m} \\ -\lambda \zeta - \sqrt{\lambda} \eta u \end{pmatrix} dt + \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2\lambda \eta kT} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} dw_1 \\ dw_2 \\ dw_3 \end{pmatrix} \quad (12)$$

となる。このことから、式 (10) のベクトル $\mathbf{A}(\mathbf{x}, t)$ と行列 $\mathbb{B}(\mathbf{x}, t)$ は、式 (12) の右辺第 1 項目のベクトルと、右辺第 2 項目の行列でそれぞれ与えられることが分かる。し

たがって、対応するフォッカー・プランク方程式は、式 (11) から、

$$\frac{\partial}{\partial t}P = -\frac{\partial}{\partial x}(uP) - \frac{\sqrt{\lambda}\zeta - V'(x)}{m} \frac{\partial P}{\partial u} + \frac{\partial}{\partial \zeta} \left[(\lambda\zeta + \sqrt{\lambda}\eta u) P \right] + \lambda\eta kT \frac{\partial^2}{\partial \zeta^2} P \quad (13)$$

となる。このフォッカー・プランク方程式の定常分布 $P_s(x, u, \zeta)$ は

$$P_s(x, u, \zeta) = N \exp \left[-\frac{1}{kT} \left(V(x) + \frac{mu^2}{2} + \frac{\zeta^2}{2\eta} \right) \right] \quad (14)$$

で与えられることが容易に確かめられる¹。ここで、 N は規格化定数である。

4 脱出問題

ここでは、前節で導出したフォッカー・プランク方程式 (13) と定常分布 (14) を用いて、KG 法を適用する。KG 法は 1 次元の脱出問題に対する Kramers の方法を Gardiner が多次元に拡張したものであるが、その本質は、粗視化変数に対するマルコフ的なマスター方程式を導出するために、相空間の中に脱出前と脱出後を分離する平面を巧妙に定義する点である [4]。この節では、特に、ダブルウェル型ポテンシャルからの平均脱出時間を KG 法を用いて求める。最後に、通常のランジュバン方程式 ($\lambda \rightarrow \infty$ の場合) と比較を行う。

4.1 粗視化変数の定義

文献 [4] に従って、KG 法を GLE に適用する。まず、フォッカー・プランク方程式 (13) を次のように行列表示する：

$$\partial_t P(\mathbf{x}, t) = \nabla \cdot \mathbf{J}(\mathbf{x}, t), \quad (15)$$

$$\mathbf{J}(\mathbf{x}, t) \equiv -\mathbf{v}(\mathbf{x})P(\mathbf{x}, t) + \mathbb{D}\nabla P(\mathbf{x}, t) \quad (16)$$

ここで、 $\mathbf{J}(\mathbf{x}, t)$ は確率密度のフラックスであり、 $\mathbf{x}$, $\mathbf{v}(\mathbf{x})$, $\mathbb{D}$ はそれぞれ、

$$\mathbf{x} = \begin{pmatrix} x \\ u \\ \zeta \end{pmatrix}, \quad \mathbf{v}(\mathbf{x}) = \begin{pmatrix} u \\ \frac{\sqrt{\lambda}\zeta - V'(x)}{m} \\ -\lambda\zeta - \sqrt{\lambda}\eta u \end{pmatrix}, \quad \mathbb{D} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda\eta kT \end{pmatrix} \quad (17)$$

と定義した。

¹式 (14) は、変数分離形 $P_s(x, u, \zeta) = N \exp \left(-\frac{V(x)}{kT} - \frac{mu^2}{2kT} \right) \exp \left(\frac{f(\zeta)}{kT} \right)$ を仮定し、式 (13) に代入することで得られる。

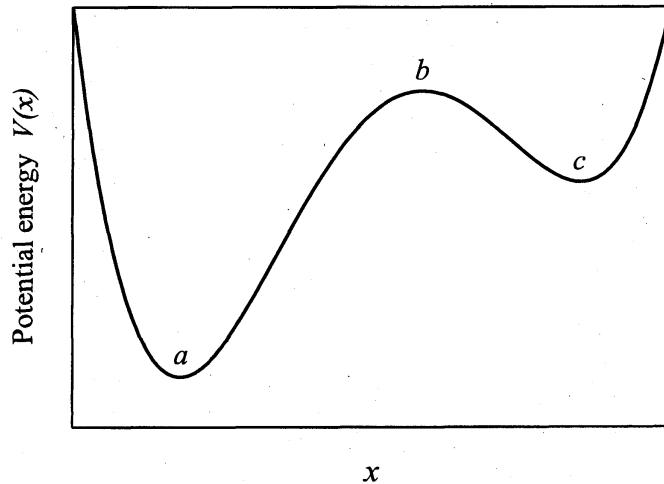


図 1: ダブルウェル型ポテンシャル

また, ポテンシャルエネルギー $V(x)$ を図 1 のようなダブルウェル型であるとする (左右対称性は仮定しない). 特に, $x = a, c$ で極小値を取り, $x = b = 0$ で極大値を取るとする. 簡単のため, $x = b = 0$ の近傍で, $V(x) \simeq V_0 - \frac{V_2}{2}x^2$ と表せることを仮定しておく ($V_2 > 0$). このとき, 定常分布 $P_s(x, u, \zeta)$ [式 (14)] は点 $a \equiv (a, 0, 0)$ と $c \equiv (c, 0, 0)$ で極大値を取り, 点 $b \equiv (0, 0, 0)$ が鞍点になる. ただし, 鞍点 $x = b$ での $P_s(x)$ の値は, a, c での値と比べてはるかに小さいとする (環境の温度 T が小さければ, この条件は満たされる). さらに, 連続なパラメータ w によって指定される平面 $S(w)$ を

$$S(w) : c_1 x + c_2 u + \zeta = \lambda^{1/2} w \quad (18)$$

と定義する². また, 平面 $S(w_a), S(w_b), S(w_c)$ は, それぞれ, 点 a , 点 b , 点 c を通るものとする (特に, $w_b = 0$ となる). さらに, 3 次元相空間 (x, u, ζ) 内の, 曲面 $S(w)$ の左側の領域 (x の値が小さい側) を $L(w)$ と表記し, この領域に粒子が存在する確率を

$$M(w, t) \equiv \int_{L(w)} dx P(x, t), \quad (19)$$

$$M_s(w) \equiv \int_{L(w)} dx P_s(x) \quad (20)$$

と表す. 次節とその次の節で, 粗視化変数

$$n_a(t) \equiv M(w_b, t) \quad (21)$$

$$n_c(t) \equiv 1 - n_a(t) \quad (22)$$

² c_1, c_2 は w に依存させる必要があるが, (低温極限を取った後の) 最終的な結果は $w = 0$ におけるこれらの値のみが重要になる (詳細は文献 [7] を参照). そこで, ここでは, w の依存性をあらわに書かないことにする.

が従う微分方程式 (2 状態のマスター方程式) を導く. これは, フォッカー・プランク方程式の粗視化ダイナミクスを導出することを意味している. そのためには, ダブルウェルの左側と右側をうまく分ける (相空間内の) 平面 $S(w)$ を, 巧妙に選ばなくてはならない. また, 定常状態について, $n_a^s \equiv M_s(w_b)$, $n_c^s \equiv 1 - n_a^s$ と定義しておく.

4.2 粗視化変数の時間発展方程式

式 (19) の両辺を t で微分し, 体積分を面積分に直せば

$$\dot{M}(w, t) = \int_{S(w)} dS \cdot [-v(\mathbf{x})P(\mathbf{x}, t) + \mathbb{D}\nabla P(\mathbf{x}, t)] \quad (23)$$

となる. ここで,

$$\beta(\mathbf{x}, t) = \frac{P(\mathbf{x}, t)}{P_s(\mathbf{x})} \quad (24)$$

とおけば, 式 (23) は, 次のように表せる:

$$\dot{M}(w, t) = \int_{S(w)} dS \cdot \left\{ \mathbf{J}_s(\mathbf{x})\beta(\mathbf{x}, t) + [\mathbb{D}\nabla\beta(\mathbf{x}, t)]P_s(\mathbf{x}) \right\} \quad (25)$$

ここで, $\mathbf{J}_s(\mathbf{x}) \equiv -v(\mathbf{x})P_s(\mathbf{x}) + \mathbb{D}\nabla P_s(\mathbf{x})$ は定常状態における流れを表す.

この定常状態における流れ $\mathbf{J}_s(\mathbf{x})$ は次のように書くことができる:

$$\mathbf{J}_s(\mathbf{x}) = -\mathbb{A}\nabla P_s(\mathbf{x})$$

ここで, 反対称行列 $\mathbb{A}$ は

$$\mathbb{A} = \frac{kT}{m} \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & -\sqrt{\lambda}\eta \\ 0 & \sqrt{\lambda}\eta & 0 \end{pmatrix}$$

と定義した. すると, 式 (25) から, 境界項を無視することで

$$\dot{M}(w, t) = \int_{S(w)} dS \cdot [(\mathbb{A} + \mathbb{D})\nabla\beta(\mathbf{x}, t)]P_s(\mathbf{x}) \quad (26)$$

が得られる. さらに, 平面 $S(w)$ 上において $P_s(\mathbf{x})$ が極値を取る点を $\mathbf{x}_m(w)$ と表わし, $S(w)$ の法線ベクトルを $\mathbf{n}$ と表すことにする. 低温極限においては, $S(w)$ 上で $P_s(\mathbf{x})$ は $\mathbf{x}_m(w)$ で鋭いピークを持つから, 鞍点法により式 (26) は

$$\dot{M}(w, t) \simeq \mathbf{n}^t (\mathbb{A} + \mathbb{D}) [\nabla\beta(\mathbf{x}, t)]_{\mathbf{x}=\mathbf{x}_m(w)} \int_{S(w)} dS P_s(\mathbf{x}) \quad (27)$$

と近似できる. また, $\mathbf{n}$ は $S(w)$ の単位法線ベクトルであり, 具体的に

$$\mathbf{n} = \frac{1}{\sqrt{c_1^2 + c_2^2 + 1}} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (28)$$

と与えられる.

また, $\mathbf{x}_m(w)$ を

$$\mathbf{x}_m(w) = \begin{pmatrix} x(w) \\ u(w) \\ \lambda^{1/2}w - c_1x(w) - c_2u(w) \end{pmatrix} \quad (29)$$

と表せば, これが $V(x) + mv^2/2 + u^2/(2\eta)$ の極小を与える点であることから,

$$\begin{cases} c_1mu(w) + c_2V'(x(w)) = 0 \\ V'(x(w)) - \frac{c_1}{\eta}[\lambda^{1/2} - c_1x(w) - c_2v(w)] = 0 \end{cases} \quad (30)$$

が成り立つ. 一方,

$$\mathbf{x}_m(w_a) = \mathbf{a}, \quad \mathbf{x}_m(w_c) = \mathbf{c} \quad (31)$$

であることが容易に分かる. さらに, ここでは, 次式を満たすことを要請する:

$$\mathbf{x}_m(w_b) = \mathbf{b} \quad (32)$$

すると, $w = w_b$ の近傍で, 式 (30) は

$$\begin{cases} c_1mu(w) - c_2V_2x(w) = 0 \\ -V_2x(w) - \frac{c_1}{\eta}[\lambda^{1/2} - c_1x(w) - c_2v(w)] = 0 \end{cases} \quad (33)$$

となる.

4.3 マスター方程式の導出

ここで, 平面 $S(w)$ をうまく選んで, マスター方程式を導出する. まず, $\mathbf{x}_m(w)$ の方向微分 $\partial_w \mathbf{x}_m(w)$ が, ベクトル $(\mathbb{A} + \mathbb{D})^t \mathbf{n}$ に平行になるように選ぶ:

$$\sigma(w)\partial_w \mathbf{x}_m(w) = (\mathbb{A} + \mathbb{D})^t \mathbf{n} \quad (34)$$

これを用いれば, 式 (27) は

$$\dot{M}(w, t) \simeq \sigma(w)p(w)\partial_w \beta(\mathbf{x}_m(w), t) \quad (35)$$

と変形することができる。ここで,

$$p(w) = \int_{S(w)} dSP_s(x) \quad (36)$$

とおいた。 $x(w), u(w), \sigma(w)$ は式 (34) から具体的に計算でき,

$$x(w) = \frac{c_2 w}{m\eta\sqrt{\lambda}}, \quad u(w) = \frac{\sqrt{\lambda}\eta - c_1}{m\eta\sqrt{\lambda}} w, \quad \sigma(w) = \frac{\eta kT \lambda^{1/2}}{(1 + c_1^2 + c_2^2)^{1/2}} \quad (37)$$

を得る。 $w = w_b$ の近傍で, これらの式が成立する。また, $p(w)$ [式 (36)] も, $w = w_b$ 近傍においては $[V(x) \simeq V_0 - V_2 x^2/2]$ とおけることを用いて, スカラー関数の面積分を計算すると

$$\begin{aligned} p(w) &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dx du P_s(x, u, \zeta(x, u)) \sqrt{1 + \left(\frac{\partial \zeta}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \zeta}{\partial u}\right)^2} \\ &\simeq N_x e^{-\frac{V_0}{kT}} \sqrt{\frac{m(1 + c_1^2 + c_2^2)}{mc_1^2 - (m\eta + c_2^2)V_2}} \exp \left[\frac{V_2}{2kT} \frac{m\lambda}{mc_1^2 - (m\eta + c_2^2)V_2} w^2 \right] \end{aligned} \quad (38)$$

を得る。ここで, $\zeta(x, u) \equiv \lambda^{1/2} w - c_1 x - c_2 u$ および, $N_x \equiv \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\frac{V(x)}{kT}} \right\}^{-1}$ と定義した。

式 (35) を w について w_a から w_c まで積分することで,

$$\int_{w_a}^{w_c} dw \frac{\dot{M}(w, t)}{\sigma(w)p(w)} = \beta(c, t) - \beta(a, t) \quad (39)$$

を得る。ここで, 式 (31) を用いた。さらに, 式 (36) から分かるように, $1/p(w)$ は低温極限においては, $w = w_b$ に鋭いピークを持つ。そこで, 上式に再び鞍点近似を施せば,

$$\frac{\dot{n}_a(t)}{\sigma(w_b)} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dw}{p(w)} = \beta(c, t) - \beta(a, t) \quad (40)$$

ここで, 式 (21) を用いた。また, $p(w)$ を式 (38) で近似することで, 積分範囲を $(-\infty, \infty)$ へと変更した。さらに上式の右辺を, 左右の井戸内において, 極小値の近傍に確率密度が集中していることから

$$\beta(a, t) \approx \frac{n_a(t)}{n_a^s} \quad (41)$$

$$\beta(c, t) \approx \frac{n_c(t)}{n_c^s} \quad (42)$$

と近似する。すると, 式 (40) から, マスター方程式が導かれる:

$$\dot{n}_a(t) = \frac{\sigma(w_b)}{\kappa} \left[\frac{n_c(t)}{n_c^s} - \frac{n_a(t)}{n_a^s} \right] \quad (43)$$

ここで, $\kappa \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dw}{p(w)}$ と定義した. $n_c(t)$ についても同様の微分方程式が導出される. 最後に κ と n_a^s のより具体的な表式を導出しておく. 式 (38) を用いることで,

$$\kappa = \frac{e^{\frac{V_0}{kT}}}{N_x} \sqrt{\frac{2\pi kT}{\lambda V_2 (1 + c_1^2 + c_2^2)}} \frac{mc_1^2 - (m\eta + c_2^2) V_2}{m} \quad (44)$$

となる. また, n_a^s については,

$$n_a^s \simeq \frac{N_x}{N_x^a} \quad (45)$$

と評価することができる [7]. ここで, $N_x^a \equiv \left\{ \int_{-\infty}^{w_b} e^{-\frac{V(x)}{kT}} \right\}^{-1}$ と定義した.

4.4 平均脱出時間

この節では, 平均脱出時間 τ_λ の具体的な表式を導出する. そのために, まず c_1, c_2 を求める. 式 (33) と式 (37) を用いて, $1/\lambda$ について摂動計算を行うと,

$$\begin{cases} c_1 \simeq \lambda^{1/2} \left(\tilde{c}_1 + \frac{\hat{c}_1}{\lambda} \right) \\ c_2 \simeq \lambda^{1/2} \left(m + \frac{\hat{c}_2}{\lambda} \right) \end{cases} \quad (46)$$

となる. ここで,

$$\tilde{c}_1 = \frac{\eta + \sqrt{\eta^2 + 4mV_2}}{2} \quad (47)$$

$$\hat{c}_1 = \tilde{c}_1 - \eta \quad (48)$$

$$\hat{c}_2 = \frac{2(\tilde{c}_1 - \eta)}{2\tilde{c}_1 - \eta} V_2 \quad (49)$$

と定義した³.

一方, マスター方程式 (43) から, 左側のポテンシャル井戸からの平均脱出時間 τ_λ は

$$\tau_\lambda = \frac{\kappa n_a^s}{2\sigma(w_b)} \quad (50)$$

で与えられることが分かる⁴. さらに, 式 (37), (44), (45) より, 左側の井戸からの平均脱出時間 τ_λ は

$$\tau_\lambda = \frac{e^{\frac{V_0}{kT}}}{2N_x^a} \left(\frac{2\pi}{kTV_2} \right)^{1/2} \frac{mc_1^2 - (m\eta V_2 + c_2^2) V_2}{m\eta\lambda} \quad (51)$$

³ここで, $\tilde{c}_1 = (\eta - \sqrt{\eta^2 + 4mV_2})/2$ を棄却した理由は 1 次元系 (overdamped system) の結果との整合性による. 詳細は文献 [7] を参照.

⁴ここでは, 左側の井戸から出た粒子が境界 $S(w_b)$ に到達するまでの時間を脱出時間と定義している. したがって, 境界に到達した後, また左側の井戸に戻る可能性が 1/2 だけある. そのため, 平均脱出時間 τ_λ は, マスター方程式 (39) から決まる $N_a(t)$ の減衰時間より 1/2 だけ小さい値になる (詳細は文献 [7] を参照). 元々の KG 法 [4] では, 式 (39) の積分範囲を (w_a, w_b) にすることで, 自然に 1/2 というファクターを導いている.

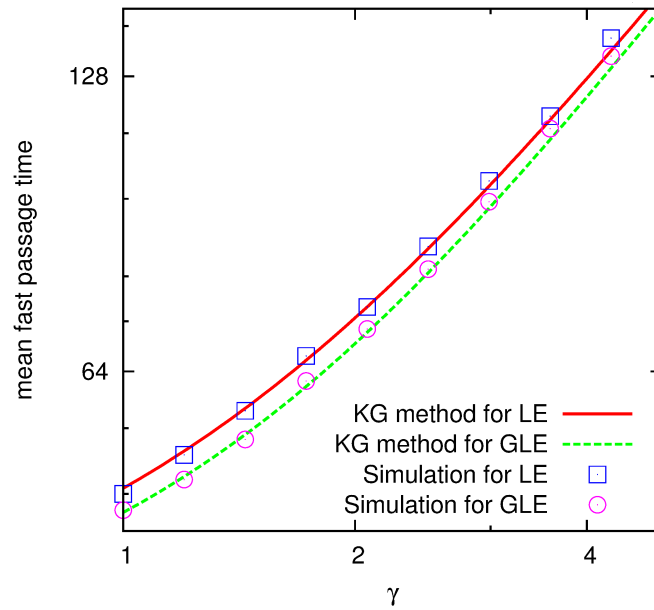


図 2: 平均脱出時間 vs. 抵抗係数 γ . 実線はマルコフ的なランジュバン方程式 (5) に対する理論の結果 [式 (52) で $\lambda \rightarrow \infty$ にしたもの]; 破線は指数関数的な遅延抵抗関数を持つ一般化ランジュバン方程式 (1) 及び (2) に対する理論の結果 [式 (52)]. プロットは, ランジュバン方程式と GLE の数値実験結果を表す. 各パラメータは, $T = 0.1$, $m = k = 1.0$, $\lambda = 5.0$ とした. また, ポテンシャルエネルギー $V(x)$ は, $V(x) = \frac{1}{4}(x^2 - 1)^2$ とおいた.

となる. これを式 (46) を用いて整理すると,

$$\tau_\lambda = \frac{\tilde{c}_1 e^{\frac{V_0}{kT}}}{2N_x^a} \left(\frac{2\pi}{kTV_2} \right)^{1/2} \left(1 - \frac{\gamma \tilde{c}_1 - \eta}{\lambda 2\tilde{c}_1 - \eta} \right) \quad (52)$$

が得られる. ここで, $\eta = m\gamma$ であることを用いた. 図 2 において, 上式と平均脱出時間の数値実験との比較を示す. 理論の結果 [式 (52)] と数値実験の良好一致が見られた.

5 まとめと課題

本論文では, 指数関数的な記憶を持つ GLE に対して, KG 法 を用いて脱出問題を調べた. 具体的には, まず GLE をマルコフ化し (マルコフ埋め込み), そのマルコフ化した系に対するフォッカー・プランク方程式を導出した. さらに, このフォッカー・プランク方程式に対する粗視化ダイナミクスを導出することで, 平均脱出時間を求め

た. その結果, 記憶が無い場合とある場合を比較すると, 記憶がある場合の方が脱出時間が短くなる (脱出が速くなる) ことが分かった [式 (52)]. 例えば, べき関数的な記憶がある GLE の場合, 拡散が遅くなることがよく知られているが [15], 今回の結果から, 記憶項の関数系によって拡散が速くなることがある, ということが分かった. どのような遅延抵抗関数の場合に速くなるのか (あるいは, 遅くなるのか) を明らかにすることは今後の課題である.

また, 粗視化ダイナミクス (マスター方程式) を導出する際に, 脱出前と脱出後を分ける平面 $S(w_b)$ を定義したが, この平面と GLE のノイズ以外の決定論的ダイナミクスとの関係を議論する必要がある (文献 [7] において報告する予定である). 特に, セパトリックスとの関係性が予想されるが [4], もしそうであれば, 決定論的ダイナミクスがカオス的である場合, KG 法は破綻する可能性がある. こうした KG 法の適応限界を知るためには, 背後の決定論的ダイナミクスの理解が重要である.

また, 本論文で展開したマルコフ埋め込みを用いた解析的アプローチは, GLE の有効な解析手法であると考えられる. 例えば, 周期ポテンシャル中 [16] の GLE の解析や, ポテンシャルが時間依存する場合, 特に GLE に対する確率共鳴 [3] の解析などにも適応可能である. ただし, 遅延抵抗関数がべき関数の場合, マルコフ化した系の自由度が高くなり, 理論解析が困難となる. こうした遅延抵抗関数がべき関数で与えられる GLE は, 現在非常に重要視されており, 応用上も大変重要である [2, 5, 9, 10, 11, 12, 14]. したがって, この問題は今後の重要課題の一つであると考えている.

参考文献

- [1] S. A. Adelman. Fokker-Planck equations for simple non-Markovian systems. *J. Chem. Phys.*, 64(1):124–130, 1976.
- [2] W. Deng and E. Barkai. Ergodic properties of fractional Brownian-Langevin motion. *Phys. Rev. E*, 79(1):011112, Jan 2009.
- [3] L. Gammaitoni, P. Hänggi, P. Jung, and F. Marchesoni. Stochastic resonance. *Rev. Mod. Phys.*, 70:223–287, Jan 1998.
- [4] C. Gardiner. *Stochastic Methods: A Handbook for the Natural and Social Sciences*. Springer, 4th edition, 2009.
- [5] I. Goychuk. Viscoelastic subdiffusion: From anomalous to normal. *Phys. Rev. E*, 80(4):046125, Oct 2009.

- [6] I. Goychuk and P. Hänggi. Anomalous Escape Governed by Thermal $1/f$ Noise. *Phys. Rev. Lett.*, 99:200601, Nov 2007.
- [7] H. Honda and T. Miyaguchi. Escape problem for generalized Langevin equation. in preparation, 2014.
- [8] R. Kubo, M. Toda, and N. Hashitume. *Statistical Physics II. Nonequilibrium Statistical Mechanics*. Springer-Verlag, 1991.
- [9] L. Lizana, T. Ambjörnsson, A. Taloni, E. Barkai, and M. A. Lomholt. Foundation of fractional Langevin equation: Harmonization of a many-body problem. *Phys. Rev. E*, 81:051118, May 2010.
- [10] C. Maes and S. R. Thomas. From Langevin to generalized Langevin equations for the nonequilibrium Rouse model. *Phys. Rev. E*, 87:022145, Feb 2013.
- [11] T. G. Mason and D. A. Weitz. Optical measurements of frequency-dependent linear viscoelastic moduli of complex fluids. *Phys. Rev. Lett.*, 74(7):1250–1253, Feb 1995.
- [12] W. Min, G. Luo, B. J. Cherayil, S. C. Kou, and X. S. Xie. Observation of a power-law memory kernel for fluctuations within a single protein molecule. *Phys. Rev. Lett.*, 94:198302, May 2005.
- [13] H. Mori. Transport, Collective Motion, and Brownian Motion. *Prog. Theore. Phys.*, 33(3):423–455, 1955.
- [14] D. Panja. Generalized langevin equation formulation for anomalous polymer dynamics. *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*, 2010(02):L02001, 2010.
- [15] N. Pottier. Aging properties of an anomalously diffusing particule. *Physica A*, 317(3-4):371–382, Jan. 2003.
- [16] H. Risken. *The Fokker-Planck Equation: Methods of Solution and Applications*. Springer, 2nd edition, 1996.