第10章　凝縮相における確率過程的な動力学

10.1　ブラウン運動：現象論

凝縮相における粒子のブラウン運動は、現象論的にはランジュバン方程式

$$m\frac{dv(t)}{dt} = -m\gamma v(t) + R(t) \tag{10.1}$$

により記述される。ここで、$v(t)$ は粒子の速度、γ は媒質の摩擦係数、$R(t)$ は媒質から来るランダムな外力である。ブラウン運動の研究は、20 世紀初頭における原子論の発展と確立に際して本質的に重要な役割を果たした。ブラウン粒子のランダムな運動の背後には、媒質「分子」からのランダムな熱的衝突があることが示唆され、それがすなわち、目に見えない微小な分子あるいは原子が存在することの有力な証左となった*。

上のランジュバン方程式は、溶液内化学過程の最初のモデルとしては妥当であるように見える。しかしながら、溶質分子が小さくなり、溶媒分子と同程度の大きさになると、均一な摩擦係数を用いることの妥当性が怪しくなってくる。そこで、時間に依存する摩擦係数を取り入れた「一般化ランジュバン方程式 (Generalized Langevin equation, GLE)」の形

$$m\frac{dv(t)}{dt} = -m\int_{-\infty}^{t} \Gamma(t-\tau)v(\tau)d\tau + R(t) \tag{10.2}$$

へ、現象論的方程式を拡張することを考える。ここで、$\Gamma(t)$ は「摩擦核」と呼ばれる。上式で、τ に関する積分が含まれるということは、時刻 t における動力学が過去に依存することを示している。これは、媒質分子らの応答が有限時間の遅れを伴うという、摩擦の「記憶効果」を表す。このような記憶効果を考慮することは、溶質粒子と溶媒粒子の微視的動力学の時間スケールが同程度であるような状況を扱う際に、本質的に重要となるであろう。

上式において、積分変数を τ から $\tau' \equiv t-\tau$ へ変換すると、少し違った表式が得られる。

$$m\frac{dv(t)}{dt} = -m\int_{0}^{\infty} \Gamma(\tau')v(t-\tau')d\tau' + R(t) \tag{10.3}$$

*ブラウン運動と原子論の発展にまつわる物語は非常に興味深い上に教育的でもある。和書では、米沢富美子「ブラウン運動」（共立出版）が分かり易い。

二つの形式は等価であり、文献においては両者が見られる†。

後で第 10.2 節において、古典的なモデルハミルトニアンから一般化ランジュバン方程式が導かれることを見る。これはすなわち、一般化ランジュバン方程式で記述される動力学は、元の古典的運動方程式と同様、原理的には時間に関して可逆であり得ることを意味する。これに対し、ランジュバン方程式 (10.1) で記述される動力学は、摩擦項があるために、本来的に不可逆である。例えば、式 (10.1) の統計平均を取ると、ランダムな外力の平均 $\langle R(t) \rangle$ は消えて、$\langle v(t) \rangle$ の解は単純な指数関数的減衰 $\langle v(t) \rangle = \langle v(0) \rangle \exp(-\gamma t)$ となる。

10.1.1　粗視化

ここでは、記憶効果が短い極限で、一般化ランジュバン方程式がランジュバン方程式に帰着することを示す。これを最も簡単に見るには、摩擦核をデルタ関数で $\Gamma(t) = 2\gamma\delta(t)$ のように近似することであろう。

同様に、記憶核（摩擦核）$\Gamma(t)$ の減衰する時間よりも長い時間スケール Δt で動力学を眺めるとして、その間の $v(t)$ の変化は遅いとすると、一般化ランジュバン方程式は次式のように近似的にランジュバン方程式に帰着すると考えることが出来る。

$$m\frac{dv(t)}{dt} = -m\overline{\Gamma}v(t) + R(t) \tag{10.4}$$

ここで、

$$\overline{\Gamma} = \int_0^\infty \Gamma(\tau)d\tau$$

である。

上の式は、もう少し説明が必要かも知れない。時間を「粗視化」した場合には、一般化ランジュバン方程式は

$$m\frac{v(t+\Delta t) - v(t)}{\Delta t} = -m\int_0^\infty \Gamma(\tau)v(t-\tau)d\tau + R(t)$$

のように近似的に書くことが出来るだろう。ここで、$\Gamma(t)$ は Δt の時間内に $v(t)$

---

†式 (10.2) の積分範囲を次式のように取る場合もある。

$$m\frac{dv(t)}{dt} = -m\int_0^t \Gamma(t-\tau)v(\tau)d\tau + R(t)$$

この場合は、次式と等価になる。

$$m\frac{dv(t)}{dt} = -m\int_0^t \Gamma(\tau')v(t-\tau')d\tau' + R(t)$$

よりもずっと速く減衰すると考えるので、上式は次のように近似される。

$$
\begin{aligned}
m\frac{v(t+\Delta t)-v(t)}{\Delta t} &= -m\left\{\int_0^\infty \Gamma(\tau)d\tau\right\}v(t)+R(t) \\
&= -m\bar{\Gamma}v(t)+R(t)
\end{aligned}
$$

これは、ランジュバン方程式 (10.4) を離散化したものになっている。

このように、一般化ランジュバン方程式では保たれ得るものであった時間可逆性は、巨視的な時間スケールへ粗視化したランジュバン方程式では失われてしまうことが分かる。

10.2 一般化ランジュバン方程式の微視的モデル

10.2.1 反応系と調和振動子熱浴

この節では、調和振動子熱浴に結合した一粒子の運動を記述する簡単なモデルハミルトニアンから出発して、一般化ランジュバン方程式が導かれることを見る。その後で、ここでの議論を拡張し、任意のハミルトニアンモデルから一般化ランジュバン方程式が形式的に導かれることを示す。

次のモデルハミルトニアンを考えよう。

$$
H=\frac{p_s^2}{2}+V(s)+\sum_i\left(\frac{p_i^2}{2}+\frac{\omega_i^2}{2}x_i^2\right)+\sum_i c_i x_i s \tag{10.5}
$$

ここで、(s,p_s) は「反応系」(以後、単純に「系 (=system)」と呼ぶ)、$(x_{i,}p_i)$ は熱浴振動子の座標と運動量の組を表す。これらは、質量加重座標に変換されているとする。系のポテンシャル $V(s)$ は任意である。化学で特に興味深いのは、例えば二重井戸ポテンシャルの場合であろう。

系と熱浴の結合の強さは、係数 c_i で表される。これらは、大局的なポテンシャル面 $V(s,x)$ をエネルギー最小点 (s^0,x^0) の周りでテイラー展開したときの係数と見なすことが出来る。すなわち、

$$
c_i=\left(\frac{\partial V(s,x)}{\partial s\partial x_i}\right)_{s=s^0,x=x^0}
$$

である。極小点で一次の勾配は消えるので、これらが展開の最初の主要項である。

古典的な運動方程式は、ハミルトニアンから次のように導かれる。

$$
\dot{s}=\frac{\partial H}{\partial p_s},\quad \dot{p}_s=-\frac{\partial H}{\partial s},\quad \dot{x}_i=\frac{\partial H}{\partial p_i},\quad \dot{p}_i=-\frac{\partial H}{\partial x_i}
$$

運動量を消去すれば、座標について互いに結合した運動方程式を得る。

$$
\ddot{s}=-\frac{\partial V(s)}{\partial s}-\sum_i c_i x_i \tag{10.6}
$$

$$
\ddot{x}_i=-\omega_i^2 x_i-c_i s \tag{10.7}
$$

x_i に関する運動方程式は、ラプラス変換法を利用すれば、形式にではあるが、容易に解くことが出来る。ラプラス変換の数学的手法についての簡単な説明は、補遺 XX に含めた。

式 (10.7) のラプラス変換は、変換変数を λ として、

$$\lambda^2 \tilde{x}_i(\lambda) - \lambda x_i(0) - \dot{x}_i(0) = -\omega_i^2 \tilde{x}_i(\lambda) - c_i \tilde{s}(\lambda)$$

となる。$\tilde{x}_i(\lambda)$ について解くと、

$$\tilde{x}_i(\lambda) = \frac{\lambda}{\lambda^2 + \omega_i^2} x_i(0) + \frac{1}{\lambda^2 + \omega_i^2} \dot{x}_i(0) - c_i \frac{1}{\lambda^2 + \omega_i^2} \widetilde{s}(\lambda)$$

右辺の各項は、補遺 XX に示したように、良く知られたものである。右辺の最後の項が「畳み込み」を与えることに注意して、上式の逆変換は次のようになることが分かる。

$$x_i(t) = x_i(0) \cos \omega_i t + \frac{\dot{x}_i(0)}{\omega_i} \sin \omega_i t - \frac{c_i}{\omega_i} \int_0^t \sin \omega_i (t - \tau) s(\tau) d\tau$$

積分項を部分積分すれば、速度 $\dot{s}(t)$ が現れ、摩擦核との畳み込み積分の形になる。

$$\begin{aligned} \int_0^t \sin \omega_i (t - \tau) s(\tau) d\tau = & \\ & \left[\frac{1}{\omega_i} \cos \omega_i (t - \tau) s(\tau) \right]_0^t - \frac{1}{\omega_i} \int_0^t \cos \omega_i (t - \tau) \dot{s}(\tau) d\tau \end{aligned} \tag{10.8}$$

これらを式 (10.6) に戻して整理すると、次のような一般化ランジュバン方程式の形が得られる。

$$\ddot{s} = -\frac{\partial V(s)}{\partial s} + \zeta(0) s(t) - \int_0^t \zeta(t - \tau) \dot{s}(\tau) d\tau - s(0) \zeta(t) + R(t) \tag{10.9}$$

ただし、$\zeta(t)$ と $R(t)$ は次のように定義した。

$$R(t) \equiv -\sum_i c_i x_i(0) \cos \omega_i t - \sum_i \frac{c_i}{\omega_i} \dot{x}_i(0) \sin \omega_i t \tag{10.10}$$

$$\zeta(t) \equiv \sum_i \left(\frac{c_i}{\omega_i} \right)^2 \cos \omega_i t \tag{10.11}$$

練習問題：　式 (10.9)-(10.11) を確認せよ。

ここで、$V(s)$ について具体的な形を考察しよう。最も簡単な例は、次のような調和ポテンシャルであろう。

$$V(s) = \frac{\Omega^2}{2} s^2$$

ここで、Ω は調和ポテンシャルの周波数である。このとき、式 (10.9) 右辺の最初の二項をまとめることが出来て、

$$-(\Omega^2 - \zeta(0))s(t) \equiv -\Omega_{\mathrm{eff}}^2 s(t) \tag{10.12}$$

となる。これは、熱浴との結合のために、元の周波数 Ω よりも小さな実効的周波数 Ω_{eff} が現れると解釈できる。

一方、ポテンシャル障壁の頂上近傍を逆放物線ポテンシャル

$$V(s) \simeq -\frac{\Omega_b^2}{2}s^2$$

で近似するとすれば、実効的な周波数は熱浴との結合によって増大して見えることになる。

10.3　揺動散逸定理

前節の結果を用いて、次の問題を考えてみよう。

練習問題：　$R(t)$ と $\zeta(t)$ の間に次の関係が成り立つことを確認せよ。

$$\langle R(0)R(t)\rangle = k_B T\,\zeta(t) \tag{10.13}$$

ここで、$\langle\cdots\rangle$ は統計平均を表す。

ヒント：　次を用いよ。

- 熱浴モードは互いに独立なので、$i \neq j$ のとき $\langle x_i(0)x_j(0)\rangle = 0$。
- 位置と速度（あるいは運動量）は、同時刻では互いに独立な変数なので、$\langle x_i(0)\dot{x}_i(0)\rangle = 0$。
- 古典的な等分配則より、$\langle \omega_i^2 x_i(0)^2\rangle = k_B T$。

解答：

$$\langle R(0)R(t)\rangle = \sum_i c_i^2 \langle x_i(0)\rangle^2 \cos\omega_i t = k_B T \sum_i \left(\frac{c_i}{\omega_i}\right)^2 \cos\omega_i t = k_B T\,\zeta(t)$$

式 (10.13) は、揺動散逸定理の一例となっている。この定理は、一般化ランジュバン方程式の摩擦核が、ランダムな外力の時間相関関数に比例することを述べている。この定理の内容は顕著であるが、摩擦とランダムな外力は起源を同一にするという意味では、定性的に無理のないものに見えるであろう。すなわち、これらは共に熱浴自由度への結合から来るものである。揺動散逸定理は、多くの教科書に見られるように、上記よりも一般的な形で示される。