

第1章

ブラウン運動

原子、分子、高分子、コロイド粒子などのランダムな熱運動は止めることのできない普遍的な運動様式であり、ソフトマターの分子運動論にとって本質的に重要である。本章では、簡単な球形粒子のブラウン運動をランジバン方程式をもとに解析することで、分子の熱運動が拡散、摩擦、物質輸送、外力応答、光散乱などどのように結びついているかを解明する。また、内部自由度をもつ分子として簡単な調和振動子（2量体）をとりあげ、並進ブラウン運動と振動ブラウン運動を分離することにより、それぞれの熱運動の特性を調べる。

1.1 ブラウン運動の発見と研究の発展

1827年にブラウン^{*1}は花粉の中から出てくる微細な粉の顕微鏡観察をしている間に、粒子が絶えず不規則なジグザグ運動をすることを発見した。「花粉が生命を持つので動き回る?」、あるいは「軽いので媒質である液体の対流によって動く?」、などと考えたが、石や鉱物の粉、煙の中の煤でも同様の運動が観測されること、また長時間放置しても止まらないことから、どのような微粒子にも共通の普遍的な運動（熱運動）であることが結論された。刻々の運動エネルギーを求める試みを行ったが、細かく観察しても不規則なので測定に失敗した。粒子の軌跡は微係数の定まらない不連続関数のようにみえた。

1905年にアインシュタイン^{*2}は、微粒子の変位に注目して、その2乗平均 $\langle x^2 \rangle$ が時間 t に比例することを導いた。そこで、 $\langle x^2 \rangle = 2Dt$ と記すことにすると、比例定数 D は熱運動のエネルギー RT と

$$D = \frac{RT}{N_A} \frac{1}{6\pi a \eta} \quad (1.1)$$

の関係にあることが導かれた。定数 D は**拡散定数**と呼ばれる。 N_A はアボガドロ数、 a は微粒子の半径、 η は媒質の粘性率である。

1908年にペラン^{*3}は、グッタペルカ樹脂（ガンボージ樹脂）の粉まつ（半径 $a = 0.212\mu$ ）を使用してアインシュタインの理論を実証し、拡散定数の測定からアボガドロ数を推定した。具体的

*1 Robert Brown (1773-1858) スコットランドの植物学者。

*2 Albert Einstein (1879-1955) ドイツ生まれのアメリカ物理学者。特殊および一般相対論、光電効果、ブラウン運動、量子統計などの研究で有名。

*3 Jean Baptiste Perrin (1870-1942) フランスの物理化学者。陰極線の研究、ブラウン運動の精密測定などで先駆的な仕事を行った。

には $\langle x^2 \rangle$ を統計的に測定し、

$$\langle x^2 \rangle = \frac{RT}{3\pi\eta a N_A} t \quad (1.2)$$

の関係から定数 R/N_A を求めてアボガドロ数 N_A に換算すると $N_A = 5.5 \times 10^{23}$ となることが分かった。熱はエネルギーの一形態であることや、分子の存在が初めて確認された。

またペランは、沈降平衡分布によってもアボガドロ数 N_A を算出した。重力の影響下にある液体中の質量 m の微粒子は鉛直上方に

$$n(z) = n_0 \exp\left(-\frac{m'gz}{k_B T}\right) \quad (1.3)$$

のような分布をする。ここで z は鉛直座標、 n_0 は $z = 0$ での数密度、 $m' = m - \rho g v$ は浮力による補正を行った微粒子の有効質量である。測定により $k_B = 1.6 \times 10^{-16}$ erg K⁻¹ を得た。 $R = 8.317 \times 10^7$ erg K⁻¹ より $N_A = 5.2 \times 10^{23}$ となった。これらの業績により、ペランは「物質の不連続的構造に関する研究、および特に沈降平衡に関する発見」というテーマで1926年にノーベル物理学賞を受賞した。研究の概要はジャン・ペラン著の「原子」*4に記されている。

1908年にランジバン*5はブラウン運動の数学的記述を試みた。今日、ランジバン方程式とよばれる確率微分方程式を定式化した。その後1914~1917年頃にフォッカーとプランクはランジバン方程式を確率過程の視点から数学的に整備し、粒子の位置や速度の分布関数に対する方程式を導出した。1940年にはクラマース*6が、外力の作用しているブラウン粒子の位置と速度（運動量）の結合分布関数に対する方程式（クラマース方程式）を導き、ポテンシャルの谷からの脱出確率を計算した。この結果は化学反応に関する遷移状態理論の分子論的な基礎付けとなっている。

1957年に久保亮五*7はアインシュタインの関係を一般化し、揺動散逸定理の発見と定式化を行い、線型応答理論を確立した。

1.2 ブラウン粒子の拡散

1.2.1 フィックの法則と拡散方程式

溶液中で溶質濃度が場所により異なると、溶質分子は濃度の高いところから低い方に向かって拡散する。これは溶質分子のブラウン運動によるものであることを示そう。任意の微小面積 dS を単位時間に通過する溶質の量は、この面の法線ベクトルを \mathbf{n} とすると、 $\mathbf{J} \cdot \mathbf{n} dS$ で与えられる。 \mathbf{J} は、拡散によるこの場所での質量の流れを表す**流束ベクトル**で、たとえば x 成分の J_x は、 x 軸に垂直な単位平面を単位時間に通過する溶質の質量を表す。拡散は濃度勾配 ∇c により生じるので、流束ベクトルは比例関係

$$\mathbf{J} = -D\nabla c \quad (1.4)$$

*4 Jean Perrin “Les Atomes”, 玉蟲文一訳 (岩波文庫 1978)

*5 Paul Langevin (1872-1946) フランスの物理数学者。常磁性、反磁性、水晶の圧電効果、超音波の研究などで有名。常磁性理論で導入したランジバン関数は高分子研究でも使用されている。

*6 Hendrik Anthony ”Hans” Kramers (1894-1952) 2.2.2 の注を参照

*7 Ryogo Kubo (1920-1995) 日本の物理学者。ゴム弾性、反強磁性、微粒子の電子構造、ブラウン運動、非平衡統計力学などの研究で多くの貢献をした。

で与えられる。この関係を**フィックの法則**という。マイナス記号は、拡散が濃度 c の低い方向に生じることをしめす。比例定数 D は**拡散定数**とよばれ、与えられた溶媒中では溶質に特有のものである。

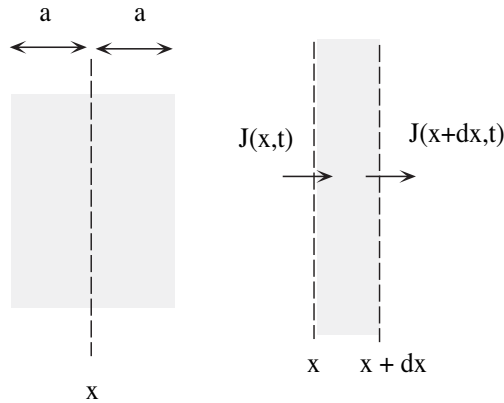


図 1.1 ランダムな運動をする分子の濃度拡散

フィックの法則を導くため、位置座標 x のところに x -軸に垂直な仮想的平面を考え、この平面の微小面積 dS の部分を正負の方向に行き来する溶質分子の数を数えよう (図 1.1(a))。溶質分子はランダムな熱運動 (ブラウン運動) をしているので、これを表すのに分子は微小な時間 τ ごとに微小な距離 a だけ、あらゆる方向に等しい確率で変位するものと仮定しよう。3次元空間では3つの座標軸があり、それぞれについて正負の方向があるので、ごく大ざっぱに見つものと、全分子のうちの $1/6$ が x -軸の正方向に変位すると考えてよい。そうすると、時間 τ の間に仮想平面を正の方向に横切る分子の数は、面素 dS の左側の筒状の体積 adS の中にいる分子の $1/6$ である。この体積中の分子の数密度を、位置 $x - a/2$ での密度 $n(x - a/2, t)$ で代表させると、

$$\frac{1}{6}n(x - a/2, t)adS$$

の分子が正方向に通過する。負方向も同様に考え、両者の差をとり面積 dS と時間 τ で割ると

$$j_x = \frac{1}{6}\{n(x - a/2, t) - n(x + a/2, t)\}a \times \frac{1}{\tau} \simeq -\left(\frac{a^2}{6\tau}\right) \frac{\partial n}{\partial x} \quad (1.5)$$

が、単位時間、単位面積あたりに x -軸の正方向に流れる分子の正味の数であることが分かる。この式の両辺に分子の質量をかけたものがフィックの法則である。したがって、拡散定数は

$$D = \frac{a^2}{6\tau} \quad (1.6)$$

となることが分かる。つまり、分子の熱運動による変位の基本ステップ長 a の2乗を、変位にかかる時間 τ で割ったものに等しい。数字の6は、(空間次元数) $\times 2$ という意味である。このように、1個の分子に注目してその運動を追跡して得られる拡散定数は、とくに**トレーサ拡散定数**とよばれる。これに対して、フィックの法則に現われる拡散定数は、分子全体の濃度について定義されているので**濃度拡散定数**とよばれる。濃厚溶液で溶質分子間の相互作用の強い場合には、分子が独立に熱運動をしていると仮定した上記の導出は正しくなくなり、一般にこれら2つの拡散定数は一致しない。(式 (1.19) とその下の記述を参照。)

次に座標が x と $x + dx$ の間にある領域に出入りする質量を求めてみよう (図 1.1(b)). 単位時間に単位面積あたり左から $J_x(x, t)$ の質量が流入し, 右の面から $J_x(x + dx, t)$ だけの質量が流出するから, 両平面の間の領域の溶質質量の変化は

$$\frac{\partial}{\partial t}(cdx) = J_x(x, t) - J_x(x + dx, t) \simeq -\frac{\partial J_x}{\partial x} dx$$

となる. すなわち,

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial J_x}{\partial x} \quad (1.7)$$

という関係を得る. これは考えた領域内で粒子が生成消滅することがなく, 粒子数が保存しているという内容を表すので**連続方程式**とよばれる. フィックの法則を代入し整理すると, 濃度は

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1.8)$$

のような形の方程式に従うことが分かる. この方程式を**拡散方程式**という.

ブラウン運動をしている分子の変位を, 長時間 t にわたって観測すると, その軌道は基本ステップ長が a , ステップ数が $n = t/\tau$ の, 高分子のランダムコイルのようにみえるだろう. 変位 \mathbf{R} は末端間距離に対応するので, ガウス鎖に関する平均末端間距離と分子量との関係を与える式から

$$\langle R^2 \rangle = na^2 = \frac{ta^2}{\tau} = 6Dt \quad (1.9)$$

の関係があることが分かる. (x -成分だけ考えると, $\langle x^2 \rangle = 2Dt$ である.) このようにトレーサ拡散係数は, 注目した粒子の変位の2乗平均と経過時間との比例定数になっている.

拡散定数は, 溶質粒子が移動するときに生じる溶媒との摩擦にも関係している. 粒子の溶媒に対する摩擦係数を ζ とすると, アインシュタインは拡散定数と摩擦係数との間に

$$D = \frac{k_B T}{\zeta} \quad (1.10)$$

の関係があることを示した (1905 年). ここで k_B はボルツマン定数である.

半径 a の剛体球粒子が溶媒中を運動する場合には, 並進運動の摩擦係数は

$$\zeta = 6\pi a\eta \quad (1.11)$$

となることが流体力学の計算で知られている. η は溶媒の粘性率である. この法則を**ストークスの抵抗則**という. この関係により, 拡散定数の実測から粒子半径を求めることができる.

1.2.2 アインシュタインの関係式

アインシュタインの関係式 (1.10) は次のような考察で導くことができる. 外力 F の作用下で摩擦係数が ζ の媒質中を運動すると, 長時間後にブラウン粒子は一定の平均の速さ v で移動するようになる. このとき外力と摩擦抵抗力はつり合っている.

力のつり合いを表す式は

$$\zeta v = F \quad (1.12)$$

と書ける. ここで $\zeta = 6\pi a\eta$ は抵抗係数である. 不均一な系中では濃度差による駆動力 F は化学ポテンシャルの傾き

$$F = -\partial\Delta\mu/\partial x \quad (1.13)$$

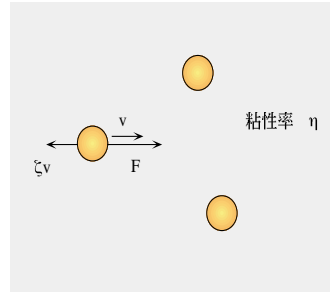


図 1.2 終端速度

で与えられる。また、流束はこのような熱力学的駆動力に比例するので

$$J \equiv -L(\partial\Delta\mu/\partial x) \quad (1.14)$$

というオンサーガー*⁸の形式に書くことができる。L は比例定数で**オンサーガー係数**とよばれる。

理想溶液を仮定すると、化学ポテンシャルは $\Delta\mu = k_B T \ln n(x, t)$ なので、駆動力は

$$F = -(k_B T/n)(\partial n/\partial x) \quad (1.15)$$

となる。(この力は次節のように浸透圧の考察からも導ける。) 従って、平均速度が

$$v = \frac{F}{\zeta} = -\frac{k_B T}{n\zeta} \frac{\partial n}{\partial x} \quad (1.16)$$

となるので、これを単位面積、単位時間に通過する粒子数の流束 j に換算すると

$$j = nv = -\frac{k_B T}{\zeta} \frac{\partial n}{\partial x} \quad (1.17)$$

となり、これはフィックの法則 (1.4) に他ならない。この結果から拡散定数と抵抗係数との間に $D = k_B T/\zeta$ の関係が成立することが分かる。これが**アインシュタインの関係式**である。また、 $L = n/\zeta$ の関係が得られる。つまりオンサーガー係数 L は本質的には抵抗係数の逆数 ζ^{-1} である。

高濃度で理想溶液とみなせない場合には、 $\Delta\mu$ が n の関数であると考えて、形式的に

$$F = -\left(\frac{\partial\Delta\mu}{\partial n}\right)\left(\frac{\partial n}{\partial x}\right) \quad (1.18)$$

と表すと、拡散定数は

$$D = D(n) = \frac{n}{\zeta} \frac{\partial\Delta\mu}{\partial n} = \frac{1}{\zeta} \frac{\partial\Delta\mu}{\partial \ln n} \quad (1.19)$$

のように、化学ポテンシャルと抵抗係数を用いて表されることが分かる。このような場合には、濃度拡散定数はトレーサ拡散定数 $D = k_B T/\zeta$ と異なることに注意しよう。特に系が相分離をするような不安定領域にある場合には $\partial\Delta\mu/\partial n < 0$ となるので、濃度拡散定数は負となり、自発的に濃淡が生じる。このような場合にもトレーサ拡散定数は常に正の値をとる。

*⁸ Lars Onsager (1903-1976) ノルウェー生まれ、アメリカの物理学者。不可逆過程における相反関係の発見、2次元イジング模型の厳密解の構築、非平衡電解質溶液の研究などで有名。

1.2.3 浸透圧と拡散

アインシュタインの関係式は、溶液の浸透圧の考察からも導かれる。図 1.3 のように 2 つの仮想面に囲まれた断面積 S の部分に働く浸透圧による力は $+x$ 方向に $[\pi(x) - \pi(x + dx)]S$ である。従って液体の単位体積に働く力は

$$K = \frac{[\pi(x) - \pi(x + dx)]S}{Sdx} = -\frac{\partial\pi}{\partial x} \quad (1.20)$$

である。理想液体の場合、浸透圧は $\pi(x) = n(x)k_B T$ で与えられるから、この力は

$$K = -k_B T \frac{\partial n}{\partial x}$$

となる。注目する単位体積中には n 個の粒子が存在するので、各粒子に均等に力がかかっていると仮定すると、粒子 1 個あたりに働く力は K/n である。浸透圧による力と抵抗力がつりあうときには平均の速さ（終端速度） v は $v = (K/n)/\zeta$ で与えられる。ここで、摩擦定数は $\zeta = 6\pi a\eta$ なので、これを流束に換算すると、

$$j = nv = \frac{K}{\zeta} = -\frac{k_B T}{\zeta} \frac{\partial n}{\partial x}$$

となる。拡散定数 D の定義より、 $D = k_B T/\zeta$ というアインシュタインの関係式が再び導かれた。

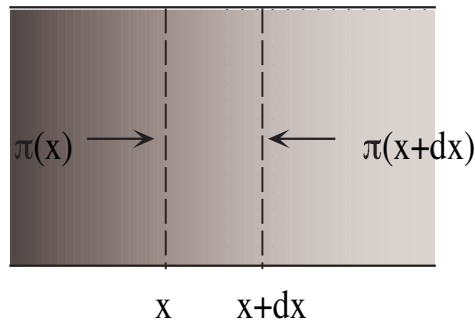


図 1.3 浸透圧による力

1.2.4 コロイド粒子の外力下での拡散

位置座標 x にある粒子に働く外力を $E(x)$ とすると、粒子は平均として E に比例する終端速度 $v = \mu E(x)$ で移動する。比例係数 μ は抵抗係数 ζ の逆数で**易動度**とよばれる。拡散による流束と外力による流束を合わせると、全流束は x 軸の正方向に

$$j = -D \frac{\partial n}{\partial x} + \mu E n \quad (1.21)$$

となる。連続方程式 (1.7) に代入して

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial n}{\partial x} - \mu E n \right) \quad (1.22)$$

を得る。3次元空間では

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \nabla \cdot (D\nabla n - \mu \mathbf{E}n) \quad (1.23)$$

である。特に外力が重力である場合には、 $E(x) = -mg$ (m はコロイド粒子の質量) であり、外力の効果は粒子の**沈降**を引き起こす。

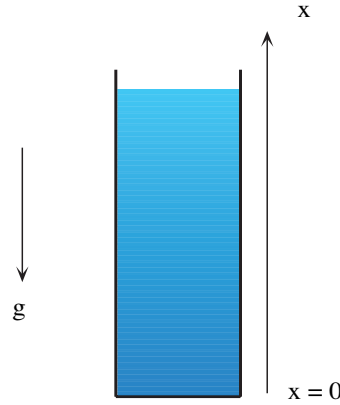


図 1.4 沈降

定常状態では左辺 = 0 となるから、拡散と外力効果がつり合い

$$D \frac{\partial n}{\partial x} = \mu E(x)n \quad (1.24)$$

の関係が成立する。外力が重力の場合この平衡状態を**沈降平衡**という。この方程式の解、すなわち平衡分布は

$$n(x) = n_0 \exp \left[\beta \int_0^x E(x) dx \right] \quad (1.25)$$

で与えられる。ここで $\beta \equiv \mu/D$ であるが、平衡状態ではカノニカル分布に従うことが知られているので、 $\beta = 1/k_B T$ であることが分かる。従って、

$$D = \mu k_B T \quad (1.26)$$

となり再びアインシュタインの関係式が成立することが導かれた。

1.3 ランジバン方程式

1.3.1 ブラウン粒子の運動方程式

液体中に浮遊する微粒子の質量 m が、液体分子の質量 m_0 と比べると十分に大きいような場合を考える。高分子やコロイド粒子はこれに該当する。微粒子はまわりの液体分子の衝突によって不規則な力を受け、無秩序なブラウン運動をする。本節では、このような不規則なブラウン運動を記述する運動方程式について考察する。

時刻 t における粒子の速度ベクトルを $\mathbf{u}(t)$ とすると、運動方程式は

$$m \frac{d\mathbf{u}}{dt} = -\zeta \mathbf{u} + \mathbf{R}(t) \quad (1.27)$$

のような形に書けるだろう。ここで右辺の第1項は、液体が粒子におよぼす粘性抵抗力で、速度に比例して逆向きに作用する。比例係数 ζ は抵抗係数である。粒子が半径 a の球の場合には、抵抗係数は式(1.11)で与えられる。

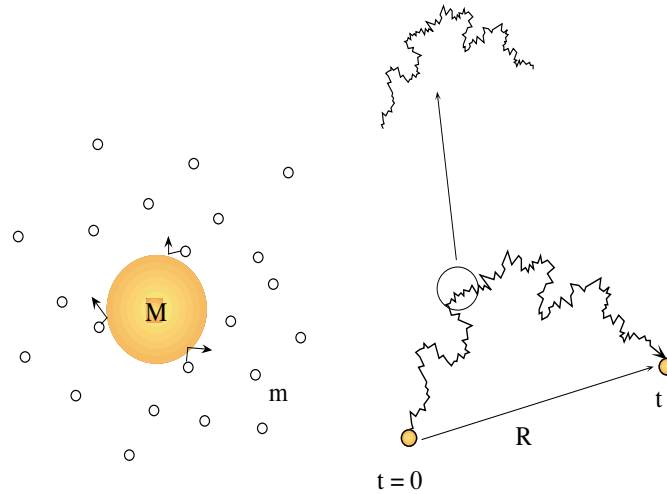


図 1.5 コロイド粒子のブラウン運動と拡散。軌跡は自己相似形になる。

右辺の第2項は、熱運動により液体分子がたえず粒子に衝突することから生じる力で、全くでたらめに働くので、どちらに向くというような特定の方向がない。したがって、長時間平均をとると任意の時刻で

$$\langle \mathbf{R}(t) \rangle = 0 \quad (1.28)$$

が成立するはずである。 $\mathbf{R}(t)$ は、時々刻々確率的に変化する変数なので、**確率変数**とよばれる。つまり、時間の関数として一意的に決まった値をとる変数ではなく、ある値をとる確率が定まっているだけの変数なのである。とくに、時間の関数としての確率変数は**確率過程**とよばれる。運動方程式(1.27)は、力 $\mathbf{R}(t)$ の確率分布が既知であるときに、粒子の速度 \mathbf{u} の確率分布を求める方程式であると解釈する。

このように、未知変数の確率分布を求める微分方程式は、**確率微分方程式**とよばれている。とくに粒子のブラウン運動を記述する確率微分方程式は、その提案者ランジバンの名にちなんで、**ランジバン方程式**とよばれる。

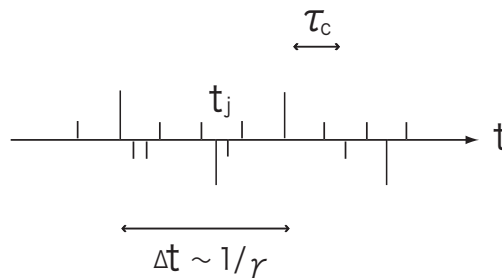


図 1.6 溶媒分子がコロイド粒子に及ぼす力。時間間隔が溶媒分子の衝突時間 τ_c 程度の方角も大きさもランダムなパルスのな力と推定される。

力 $\mathbf{R}(t)$ の確率分布関数は、どのような性質をもつだろうか。簡単のために式 (1.27) を 1 次元に射影した方程式

$$\frac{du}{dt} = -\gamma u + f(t) \quad (1.29)$$

を考えよう。ここで $\gamma \equiv \zeta/m$, $f(t) \equiv R(t)/m$ である。ランダムな力 $f(t)$ は、衝突のたびに加わる微小な力の和で与えられる。時刻 t から $t + \Delta t$ までの微小時間 Δt の間には、図 1.6 に示すように粒子は非常に多くのランダムなパルスの微小力 f_j を受けており、区間 Δt が溶媒分子の衝突時間 τ_c より十分に長ければ、力 $f(t)$ は多くのパルスの和

$$f(t) = \frac{1}{\Delta t} \sum_{j \in \Delta t} f_j$$

となるので、確率論の中心極限定理により、その確率分布はガウス分布となるであろう。このように、ガウス分布に従う確率過程を**ガウス過程**という。ガウス過程は平均値が

$$\langle f(t) \rangle = 0 \quad (1.30)$$

で、2 時間の時間相関関数が

$$\langle f(t_1)f(t_2) \rangle = B\delta(t_1 - t_2) \quad (1.31)$$

で完全に特徴づけられる。相関の強さを表す定数 B をランダム力 $f(t)$ の**パワースペクトル**とよぶ。ここで時間相関関数では $\delta(t_1 - t_2)$ と書かれているが、これはランダムなパルス力の時間間隔がマイクロな衝突時間 τ_c くらいであることを考慮して、図 1.7 に示すような減衰関数 $(1/2\tau_c) \exp(-|t_1 - t_2|/\tau_c)$ において観測精度が τ_c より十分に粗いものとし、 $\tau_c \rightarrow 0$ の極限で近似したものである。強度 B は、式 (1.31) から力の相関関数の積分

$$B = \int_{-\infty}^{\infty} \langle f(t_0)f(t_0 + t) \rangle dt \quad (1.32)$$

により求められる。力 $f(t)$ は平均が 0、2 乗平均が (1.31) のガウス分布となるから、その分布関数は規格化定数を省略すると

$$P_0[f] \simeq \exp \left[-\frac{1}{2B} \int_{-\infty}^{\infty} f(t)^2 dt \right] \quad (1.33)$$

の形で与えられる。

1.3.2 速度相関関数

ランダム力の性質が既知であるとして、ブラウン粒子の速度相関関数を求めよう。ランジバン方程式 (1.27) を観測の開始時刻 t_0 から現在の時刻 t まで積分して

$$u(t) = \mu_2(t) + \int_{t_0}^t \phi(t - t')f(t')dt' \quad (1.34)$$

を得る。右辺の第 1 項

$$\mu_2(t) \equiv u(t_0)e^{-\gamma(t-t_0)} \quad (1.35)$$

は平均速度、第 2 項に現れた関数は

$$\phi(t) \equiv e^{-\gamma t} \quad (1.36)$$

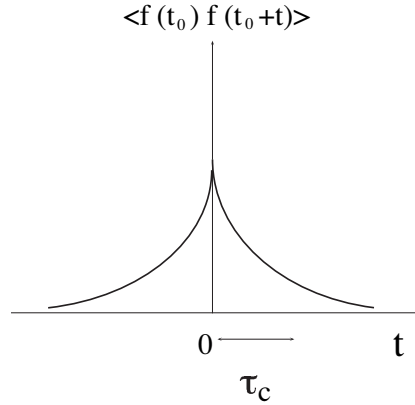


図 1.7 ランジバン方程式に現れるランダム力の時間相関関数. 衝突時間 τ_c は観測精度よりも十分に短いものとする.

で定義されている. これをもう一度積分すると, ブラウン粒子の位置座標が

$$x(t) = \mu_1(t) + \int_{t_0}^t \psi(t-t') f(t') dt' \quad (1.37)$$

のような形で得られる. ここで

$$\mu_1(t) = x(t_0) + \frac{u(t_0)}{\gamma} (1 - e^{-\gamma t}) \quad (1.38)$$

は平均の位置座標, 第 2 項の関数 ψ は

$$\psi(t) \equiv \frac{1}{\gamma} (1 - e^{-\gamma t}) \quad (1.39)$$

で定義されている.

十分に永い間放置された系に対しては, 初期時刻 t_0 を $t_0 \rightarrow -\infty$ としてよいので

$$u(t) = \int_{-\infty}^t \phi(t-t') f(t') dt' \quad (1.40)$$

となる. これから直ちに速度の時間平均は

$$\langle u(t) \rangle = 0 \quad (1.41)$$

であることが分かる. また時間相関は

$$\langle u(t_1) u(t_2) \rangle = \int_{-\infty}^{t_1} d\xi e^{-\gamma(t_1-\xi)} \int_{-\infty}^{t_2} d\eta e^{-\gamma(t_2-\eta)} \langle f(\xi) f(\eta) \rangle \quad (1.42)$$

であるが, 力の相関を $B\delta(\xi - \eta)$ に置換して積分変数を $t_1 - \xi \equiv \tau_1$, $t_2 - \eta \equiv \tau_2$ と置換することにより

$$= B \int_0^\infty d\tau_1 e^{-\gamma\tau_1} \int_0^\infty d\tau_2 e^{-\gamma\tau_2} \delta(t_1 - \tau_1 - t_2 + \tau_2)$$

となる. そこで $t_1 > t_2$ と仮定すると, 図 1.8 に示すような積分となり

$$= B e^{\gamma(t_1+t_2)} \int_{t_2-t_1}^\infty d\tau_1 e^{-2\gamma\tau_1} = \frac{B}{2\gamma} e^{-\gamma(t_1-t_2)}$$

となるが, $t_1 < t_2$ の時も同様にして

$$\langle u(t_1)u(t_2) \rangle = \frac{B}{2\gamma} e^{-\gamma(t_2-t_1)}$$

となるので, 両者を合わせると,

$$\langle u(t_1)u(t_2) \rangle = \frac{B}{2\gamma} e^{-\gamma|t_1-t_2|} \quad (1.43)$$

であることが分かる. つまり, ブラウン粒子の速度相関関数は $\gamma^{-1} = m/\zeta$ の時間の間に消え, 相関がなくなることが分かる. この時間 γ^{-1} はブラウン粒子の緩和時間とよばれる.

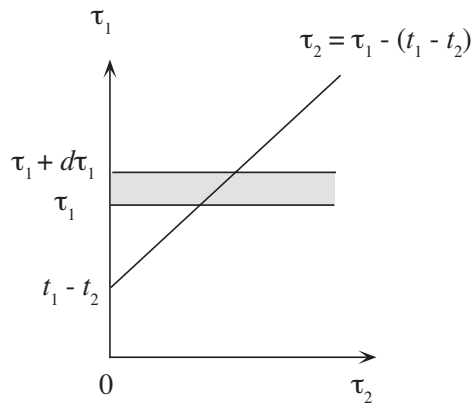


図 1.8 速度相関関数の 2 重積分を求めるための変数変換図.

1.3.3 揺動散逸定理

速度相関関数 (1.43) において $t_1 = t_2$ とおくと, 同時刻相関が $\langle u^2 \rangle = B/2\gamma$ で与えられることになるので, エネルギーの等分配則

$$\frac{1}{2} m \langle u^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T \quad (1.44)$$

によりパワースペクトル B の値は

$$B = \frac{2\gamma k_B T}{m} = \frac{2\zeta k_B T}{m^2} \quad (1.45)$$

でなければならないことが分かる. この式はランダム力の相関の強さが, 摩擦抵抗によるエネルギー散逸に関係した抵抗係数 γ と結びついていることを示唆している. 相関関数を使った形で書きなおすと

$$\gamma = \frac{m}{2k_B T} \int_{-\infty}^{\infty} \langle f(t_0)f(t_0+t) \rangle dt \quad (1.46)$$

となる. あるいは, もとのランダム力 $R(t)$ を使うと

$$\zeta = \frac{1}{2k_B T} \int_{-\infty}^{\infty} \langle R(t_0)R(t_0+t) \rangle dt \quad (1.47)$$

となる.

このようにエネルギー散逸と系中の熱揺動力の相関とを結びつける関数式は久保亮五によって確立され (1957 年), 今日では一般的に**揺動散逸定理**とよばれている. ここに導出した, 抵抗係数をランダムな熱揺動力の相関関数で表す関係はとくに**第二種の揺動散逸定理**とよばれ, 輸送係数を速度の相関関数と結びつける第一種の揺動散逸定理 (後述の 1.5 節) と区別される. 相関関数の時間並進対称性を用いると $[0, \infty)$ 区間の積分で

$$\gamma = \frac{m}{k_B T} \int_0^\infty \langle f(0)f(t) \rangle dt \quad (1.48)$$

と書くこともできる.

1.3.4 ブラウン粒子の変位と拡散

時間 t の間のブラウン粒子の変位は, 速度の積分

$$\Delta x(t) = \int_0^t u(t') dt'$$

で与えられるので, 変位の 2 乗平均は

$$\langle \Delta x(t)^2 \rangle = \int_0^t \int_0^t \langle u(t')u(t'') \rangle dt' dt'' = \int_0^t \int_0^t dt' dt'' \frac{B}{2\gamma} e^{-\gamma|t'-t''|} \quad (1.49)$$

となる. 2 重積分を求めると

$$\langle \Delta x(t)^2 \rangle = \frac{B}{\gamma^3} (\gamma t - 1 + e^{-\gamma t}) \quad (1.50)$$

となる. この結果は**オルンシュタイン*9-フルス関係式** (OF 関係式と略記) とよばれる. ブラウン粒子の緩和時間より十分に短い時間での観測では $\gamma \ll 1$ であるから

$$\langle \Delta x(t)^2 \rangle \simeq \frac{B}{2\gamma} t^2 = (\bar{u}t)^2 \quad (1.51)$$

となり, 熱平均速度 $\bar{u} = k_B T/m$ を初期速度とする直線運動をするという結果になる. 逆に, 緩和時間より十分に長い時間での観測では $\gamma \gg 1$ であるから

$$\langle \Delta x(t)^2 \rangle \simeq \frac{B}{\gamma^2} t = \frac{2k_B T}{m\gamma} t \quad (1.52)$$

のように時間 t に比例する結果になり, アインシュタインやペランにより研究された拡散運動となる. 拡散定数は $D = k_B T/\zeta$ となり, アインシュタインの関係式のミクロな描像が得られた. このように 1 粒子の変位に着目して求めた拡散定数は, 前項ではトレーサ拡散定数 (マーカー拡散定数) とよんだ. ペランは $\langle x^2 \rangle$ の測定から k_B (従って N_A) を求め, 原子の存在を証明した (1910 年).

*9 Lenard Ornstein (1880-1941) オランダの物理学者. 液体の相関関数, 確率過程などの研究で有名.

1.3.5 フーリエ変換による解

ランジバン方程式の解析のための別の方法に、ライス^{*10}の調和解析法がある。これはフーリエ解析を確率過程に応用したもので、その一般性によりブラウン運動以外にも多くの問題、たとえば電気回路の雑音の問題等に適用されている。まず、時間 t の関数でランダムな値をとる確率変数 $f(t)$ に対してフーリエ変換ならびにフーリエ逆変換を次のように定義する：

$$f_\omega = \int_{-\infty}^{\infty} dt f(t) e^{-i\omega t} \quad (1.53)$$

$$f(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} f_\omega e^{i\omega t} \quad (1.54)$$

周波数 ω に対応する振幅 f_ω の絶対値の2乗平均

$$I(\omega) d\omega \equiv \langle |f_\omega|^2 \rangle \frac{d\omega}{2\pi} \quad (1.55)$$

のことを確率過程 $f(t)$ のパワースペクトルという。パワースペクトル $I(\omega)$ は一般に周波数 ω の関数であるが、式 (1.31) のように ω に依存しない一定値

$$I(\omega) = B \quad (1.56)$$

を取るとき、この確率過程は**白色雑音**をもつという。

さて、ブラウン運動についてのランジバン方程式 (1.29) をフーリエ変換して

$$u_\omega = \frac{f_\omega}{\gamma + i\omega} \quad (1.57)$$

を得る。 u_ω は $u(t)$ のフーリエ成分である。ランダム力の相関は $\langle f_\omega f_{\omega'} \rangle = 2\pi B \delta(\omega + \omega')$ となるから

$$\langle u_\omega u_{\omega'} \rangle = \frac{\langle f_\omega f_{\omega'} \rangle}{(\gamma + i\omega)(\gamma + i\omega')} = \frac{2\pi B}{\gamma^2 + \omega^2} \delta(\omega + \omega') \quad (1.58)$$

が導かれ、定義により速度のパワースペクトルが

$$I_u(\omega) = \frac{B}{\omega^2 + \gamma^2} \quad (1.59)$$

で与えられることが分かる。これを用いると、速度の時間相関関数は

$$\begin{aligned} \langle u(t_1) u(t_2) \rangle &= \int \frac{d\omega}{2\pi} \int \frac{d\omega'}{2\pi} e^{i\omega_1 t_1 + i\omega_2 t_2} \langle u_{\omega_1} u_{\omega_2} \rangle \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} e^{i\omega(t_1 - t_2)} \frac{B}{\gamma^2 + \omega^2} \end{aligned} \quad (1.60)$$

となり、複素 ω 平面で留数定理を使うと、図 1.9 に示されたように極は $\pm i\gamma$ のところにあるので、 $t_1 > t_2$ の場合には積分路を上半平面に閉じ、 $t_1 < t_2$ の場合には下半平面に閉じて

$$\langle u(t_1) u(t_2) \rangle = \frac{B}{2\gamma} e^{-\gamma|t_1 - t_2|}$$

^{*10} Stephen O. Rice (1907-1986) アメリカの統計数学者。確率過程論による雑音の研究で有名。

という関係 (1.31) が再び導かれる。このように、確率方程式をフーリエ変換を用いて調べる方法は N.Wiener^{*11}により発展され、今日では**一般化調和解析 (GHA)** とよばれている。

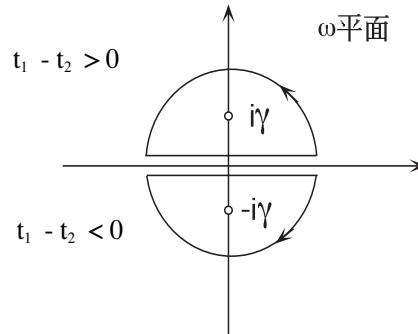


図 1.9 フーリエ逆変換で使用する積分路

1.4 ブラウン運動の位置-速度分布関数

1.4.1 ガウス過程としてのブラウン運動

ブラウン粒子の速度 $u(t)$ は平均値が式 (1.35)、相関が式 (1.43) のガウス過程であることが分かった。本節ではフーリエ変換の方法により速度分布関数の具体形を求めよう。時刻 $t = 0$ で速度が $u(0) = u_0$ であるという条件の下で、時刻 t に粒子の速度が値 u をとるような条件付きの速度相関関数は

$$P(u, t|u_0, 0) \equiv \langle \delta(u - u(t)) \rangle \quad (1.61)$$

で定義される。平均 $\langle \dots \rangle$ はランダム力 $f(t)$ の確率分布に関する平均を意味する。 δ 関数の積分表示式を用いると

$$P(u, t|u_0, 0) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\xi}{2\pi} e^{i\xi u} \langle e^{-i\xi u(t)} \rangle \quad (1.62)$$

と書けるが、ガウス過程では指数関数の平均は、2次までの平均値の指数関数になるから

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\xi}{2\pi} \exp \left[i\xi u - i\xi \langle u(t) \rangle - \frac{\xi^2}{2} \langle (\Delta u(t))^2 \rangle \right] \quad (1.63)$$

となる。ここで前節で得られた結果 $\langle u(t) \rangle = \mu_2(t)$ (1.35)、および式 (1.43) と同様の計算で得られる関係

$$\langle (\Delta u(t))^2 \rangle = \left(\frac{k_B T}{m} \right) (1 - e^{-2\gamma t}) \quad (1.64)$$

を代入し、 ξ の積分を遂行すると

$$P(u, t|u_0, 0) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \frac{1}{(1 - e^{-2\gamma t})^{1/2}} \exp \left[-\frac{m}{2k_B T} \frac{(u - u_0 e^{-\gamma t})^2}{(1 - e^{-2\gamma t})^2} \right] \quad (1.65)$$

^{*11} Norbert Wiener (1894 - 1964) アメリカの数理情報学者。サイバネティックスの創始者。数学の通信理論、人工知能、ロボティックスなどへの応用で先駆的な仕事をした。

となる。このような初期条件付きの確率分布関数は、時間 t の間に系が状態 u_0 から u へ遷移する確率を与えるので、ブラウン運動や確率過程の研究で基本的な概念となっている。

位置座標について同様のことを行くと、遷移確率

$$P(x, t|x_0, 0) \equiv \langle \delta(x - x(t)) \rangle \quad (1.66)$$

は、OF 式 (1.50) の結果から

$$P(x, t|x_0, 0) = \sqrt{\frac{2k_B T}{\pi m \gamma^2}} (\gamma t - 1 + e^{-\gamma t}) \exp \left[-\frac{m \gamma^2 (x - x_0)^2}{4k_B T (\gamma t - 1 + e^{-\gamma t})} \right] \quad (1.67)$$

となる。

1.4.2 ブラウン粒子の変位-速度結合分布関数

これまではブラウン粒子の位置と速度に関する確率分布を個別に考察してきたが、両者は式 (1.37) と (1.85) により、ランダム力を通じて互いに関係づけられている。そこで本節では両者の結合分布関数

$$P(x, u, t|x_0, u_0, 0) = \langle \delta(x - x(t)) \delta(u - u(t)) \rangle \quad (1.68)$$

を求めよう。フーリエ変換法を用いると

$$P(x, u, t|x_0, u_0, 0) = \int_{-\infty}^{\infty} dp \int_{-\infty}^{\infty} dq e^{i(px+qu)} \langle e^{-ipx(t)-iqu(t)} \rangle \quad (1.69)$$

であるが、これに式 (1.37) と (1.85) を代入すると

$$P(x, u, t|x_0, u_0, 0) = \int_{-\infty}^{\infty} dp \int_{-\infty}^{\infty} dq e^{i[p(x-\mu_1(t))+q(u-\mu_2(t))]} \langle \exp \left[-ip \int_0^t \psi(t-t_1) f(t_1) dt_1 - iq \int_0^t \phi(t-t_2) f(t_2) dt_2 \right] \rangle \quad (1.70)$$

となる。平均値は指数関数の肩の 2 乗平均となり、これを計算して

$$\langle \exp[\dots] \rangle = \exp \left[-\frac{B}{4} (a_{1,1} p^2 + 2a_{1,2} pq + a_{2,2} q^2) \right] \quad (1.71)$$

となる。 B はランダム力のパワースペクトル (1.45) である。ここで簡単のために行列記号を導入した。 $a_{i,j}(t)$ は位置座標 $x \equiv x_1$ と速度 $u \equiv x_2$ の相関で表される 2 行 2 列の行列 (**相関行列**) の行列要素で、具体的に

$$a_{1,1}(t) \equiv \int_0^{\infty} \psi(t')^2 dt' = \frac{1}{2\gamma^3} (2\gamma t - 3 + 4e^{-\gamma t} - e^{-2\gamma t}) \quad (1.72a)$$

$$a_{2,2}(t) \equiv \int_0^{\infty} \phi(t')^2 dt' = \frac{1}{2\gamma} (1 - e^{-2\gamma t}) \quad (1.72b)$$

$$a_{1,2}(t) = a_{2,1}(t) \equiv \int_0^{\infty} \psi(t') \phi(t') dt' = \frac{1}{2\gamma^2} (1 - e^{-\gamma t})^2 \quad (1.72c)$$

となる。この完全な結合分布関数は、導出者にちなんで**チャンドラセカール**^{*12} の解とよばれている。^{*13}

^{*12} Subrahmanyan Chandrasekhar (1910-1995) インド生まれのアメリカの天体物理学者。星の進化の研究、重力崩壊に関する限界値の指摘、流体の不安定性などの研究で有名。

^{*13} Chandrasekhar の原著では $a_{1,1}$ には関数 F 、 $a_{2,2}$ には関数 G 、 $a_{1,2}$ には関数 H の記号が用いられている

さらに p, q での積分を行うと,

$$P(x, u, t | x_0, u_0, 0) = C \exp \left[-\frac{1}{2B} \sum_{i,j=1}^2 b_{i,j} (x_i - \mu_i(t))(x_j - \mu_j(t)) \right] \quad (1.73)$$

となる. ここで, 行列 $a_{i,j}$ の逆行列を $b_{i,j}$ とした. 定数 C は規格化定数である. この結果を整理して具体的に記すと

$$P(x, u, t | x_0, u_0, 0) = C(t) \exp \left[-A(t)(u - u_0 e^{-\gamma t})^2 - B(t)(x - x_0 - v(t))^2 \right] \quad (1.74)$$

となる. ここで

$$A(t) \equiv \gamma / (1 - e^{-2\gamma t}) \quad (1.75a)$$

$$B(t) \equiv \frac{\gamma^2}{2t[1 - (\tanh(\gamma t/2)/\gamma t)]} \quad (1.75b)$$

$$C(t) \equiv [A(t)B(t)/\pi^2]^{1/2} \quad (1.75c)$$

$$v(t) \equiv \frac{1}{\gamma} \left[\tanh\left(\frac{\gamma t}{2}\right) \right] (u + u_0) \quad (1.75d)$$

の表記を使用した. 結合分布関数を位置座標について積分すると, 前項で求めた速度分布関数に帰着し, 速度について積分すると位置分布関数に帰着する.

1.4.3 ブラウン粒子による光の散乱

ブラウン粒子に光を照射し, 散乱光の干渉現象を測定することにより粒子の運動を解析することを考えよう.

今, 時刻 t_0 で位置 $\mathbf{x}(t_0)$ にいたブラウン粒子が, t 時間後の時刻 $t_0 + t$ でベクトル \mathbf{r} だけ変位した位置 $\mathbf{x}(t_0 + t)$ に見出される確率

$$G(\mathbf{r}, t) \equiv \langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{x}(t_0 + t) + \mathbf{x}(t_0)) \rangle \quad (1.76)$$

を考える. これをこの粒子の**時空相関関数**とよぶ.

波長 λ の単色光が, 波数ベクトル \mathbf{k}_0 で試料に入射し, ブラウン粒子により時刻 t_0 で座標 $\mathbf{x}(t_0)$ の位置で散乱されるとする. 散乱光を入射方向から角度 θ の方向で観測したとき, その波数ベクトルが \mathbf{k} であるとする

$$\mathbf{q} \equiv \mathbf{k} - \mathbf{k}_0 \quad (1.77)$$

は散乱ベクトルとよばれる (図 1.10). 散乱ベクトルの絶対値は観測角 θ と関係

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (1.78)$$

で結ばれている. 同様に, 時間 t 経過後に同一の粒子から位置座標が $\mathbf{x}(t_0 + t)$ で散乱される光を考えると, 観測位置での2つの散乱光の位相差は $\mathbf{q} \cdot \Delta \mathbf{x}$ となるので, 両者の干渉の結果, 散乱光の強度 $I(\mathbf{q}, \omega)$ は, 相関関数 $G(\mathbf{r}, t)$ を時間と空間座標についてフーリエ変換した関数 $I(\mathbf{q}, \omega)$ に比例する. フーリエ成分は

$$I(\mathbf{q}, t) = \langle e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{x}(t_0+t) - \mathbf{x}(t_0))} \rangle = \langle e^{i\mathbf{q} \cdot \Delta \mathbf{x}(t)} \rangle \quad (1.79)$$

となるが、前節で粒子の変位 $\Delta \mathbf{x}(t) \equiv \mathbf{x}(t_0 + t) - \mathbf{x}(t_0)$ はガウス分布をすることが分かったので、変位の2乗平均に関する OF 式 (1.50) を用いると

$$\begin{aligned} I(\mathbf{q}, t) &= \exp \left\{ -\frac{1}{2} [\langle (\Delta x(t))^2 \rangle q_x^2 + \langle (\Delta y(t))^2 \rangle q_y^2 + \langle (\Delta z(t))^2 \rangle q_z^2] \right\} \\ &= \exp \left[-\frac{q^2}{2} \frac{B}{\gamma^2} \left(t - \frac{1 - e^{-\gamma t}}{\gamma} \right) \right] \end{aligned} \quad (1.80)$$

となる。変位ベクトルの各成分は互いに独立であるので、3方向について和をとった。

とくに長時間 $\gamma t \gg 1$ では

$$I(\mathbf{q}, t) = \exp[-(Dq^2)t] \quad (1.81)$$

のように減衰する。ここで $D = k_B T / m\gamma$ はトレース拡散定数である。この結果から光散乱の強度の対数を時間に対してプロットすることにより、その傾きからブラウン粒子の拡散定数を求めることができる。このように、異なる時間の散乱光の強度を解析する実験は**動的光散乱法**（略称 DLS）とよばれる。

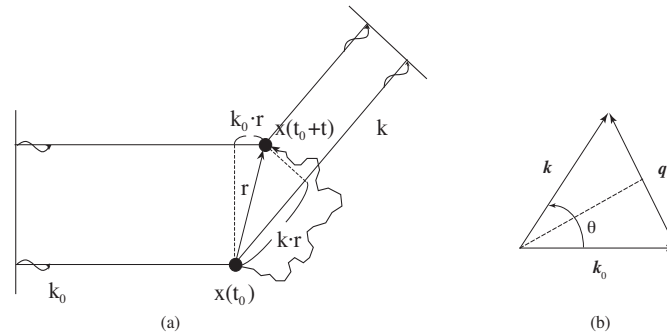


図 1.10 (a) ブラウン粒子の拡散運動と光散乱強度との関係を解析するための原理図。(b) 観測角と散乱ベクトルとの関係。

● 問題 1.3

- (1) 初期時刻を $t_0 = 0$ とし、初期速度 $u_0 \equiv u(t_0)$ がマクスウェル分布に従うものとして速度相関関数を求めよ。
- (2) 時間 t の間のブラウン粒子の変位は式 (1.37) から

$$\Delta x(t) = x(t) - x(0) = \mu_1(t) + \int_0^t \psi(t-t') f(t') dt' \quad (1.82)$$

である。これからエネルギー等分配則 (1.44) を用いて変位の2乗平均 (1.50) を導け。

- (3) 速度分布と同様の計算法で、位置座標の確率分布関数に関する結果 (1.67) を導け。
- (4) 式 (1.73) より、結合分布関数に関する結果 (1.74) を導け。

1.5 外力の効果

1.5.1 電子のブラウン運動

導線中を流れる自由電子には周りの媒質（結晶格子など）の熱運動にともなうランダムな力が働いているので、電子はブラウン運動をする。導線の両端に電位差を与えると、導線中に電場

$E(t)$ が生じ、それがブラウン運動する各々の電子に外力として作用することになる。溶媒中のコロイド粒子と同様に考えると、電子のランジバン方程式は

$$m \frac{du}{dt} = -\zeta u + e[E(t) + \varepsilon(t)] \quad (1.83)$$

となる。ここで e は電子の電荷、 m は質量、 $\varepsilon(t)$ は媒質のランダムな熱揺動による電場である。電子の質量 m で両辺を割ると

$$\frac{du}{dt} = -\gamma u + \frac{eE}{m} + f(t) \quad (1.84)$$

となる。 $f(t) = e\varepsilon(t)/m$ はランダム力である。この方程式を初期条件 $u(0) = u_0$ のもとに解くと

$$u(t) = u_0 e^{-\gamma t} + \int_0^t e^{-\gamma(t-t')} \left[\frac{e}{m} E(t') + f(t') \right] dt' \quad (1.85)$$

となる。

まず、一定の電場 E 下で十分に長時間経過し、定常状態となったときの電子の終端速度を調べる。この式の平均値をとり、 $t \rightarrow \infty$ の極限に移行すると

$$\langle u(t = \infty) \rangle = \frac{eE}{m\gamma} \equiv \mu E \quad (1.86)$$

となり、終端速度は電場に比例する。比例定数

$$\mu = \frac{e}{m\gamma} = \frac{e}{\zeta} \quad (1.87)$$

は**易動度**とよばれる。単位体積内に n 個の電子が存在するとすると、電子間の相互作用を無視できる範囲で電流は

$$j \equiv ne \langle u(\infty) \rangle = \frac{ne^2}{m\gamma} E \quad (1.88)$$

となるので、電気伝導度は

$$\sigma = \frac{ne^2}{m\gamma} = ne\mu \quad (1.89)$$

となる。

次に、十分に長時間一定の電場 E 下にあった系が、 $t = 0$ で突然電場が切られたために平衡状態に緩和する様子を調べる (**外場スイッチオフ**)。 $t < 0$ で式 (1.86) であるが、 $t \geq 0$ では $E = 0$ となるので、初期条件として $t = 0$ で式 (1.86) を課すと、解 (1.85) は

$$\langle u(t) \rangle = (\mu E) e^{-\gamma t} \quad (1.90)$$

となり、緩和時間 $\tau \equiv 1/\gamma$ で平均速度が減衰することが分かる。

最後に、振動する外場

$$E(t) = E_0 \cos \omega t = \text{Re}[E_0 e^{i\omega t}] \quad (1.91)$$

の場合を考えよう。Rice の方法にならって式 (1.83) をフーリエ変換を行うと

$$u_\omega = \frac{eE_0/m + f_\omega}{i\omega + \gamma} \quad (1.92)$$

となる。平均をとると

$$u_\omega = \frac{eE_0}{m} \frac{1}{i\omega + \gamma} \equiv \mu(\omega) E_0 \quad (1.93)$$

となり，式 (1.86) を周波数分散のある場合に拡張した結果になる．ここで

$$\mu(\omega) \equiv \frac{e/m}{i\omega + \gamma} \quad (1.94)$$

は**複素易動度**である．電子の速度相関関数は式 (1.43) で与えられるから，この結果は複素易動度が

$$\mu(\omega) = \frac{1}{k_B T} \int_0^\infty \langle u(0)u(t) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (1.95)$$

の関係で，速度相関関数と結びついていることを示している．このようにして，輸送係数の一種である易動度が，外場の存在しない状態で系に内在する粒子の速度ゆらぎと結びついていることが判明した．輸送係数とゆらぎの相関との間のこのような関係は一般的に成立することが証明され，**第一種揺動散逸定理**，あるいは**久保公式**とよばれている．

多数の電子が存在する場合には，電流は単位体積内の電子について和

$$j(t) = \sum_{i=1}^n e u_i(t) \quad (1.96)$$

で定義される．ここで $u_i(t)$ は i 番電子の速度である．異なる電子の速度の間には相関がないと仮定すると，複素電気伝導度は

$$\sigma(\omega) = e\mu(\omega) = \frac{ne^2}{m} \frac{1}{i\omega + \gamma} \quad (1.97)$$

となる．実部と虚部に分けると

$$\sigma(\omega) = \sigma'(\omega) - i\sigma''(\omega) \quad (1.98)$$

であり*14

$$\sigma'(\omega) = \frac{ne^2}{m} \frac{\omega^2}{\omega^2 + \gamma^2} \quad (1.99a)$$

$$\sigma''(\omega) = \frac{ne^2}{m} \frac{\gamma\omega}{\omega^2 + \gamma^2} \quad (1.99b)$$

となる．

一方，電流の相関関数は

$$\langle j(t)j(t') \rangle = \frac{ne^2}{m} (k_B T) e^{-\gamma|t-t'|} \quad (1.100)$$

であるので，振動数に依存する電気伝導度 (交流電気伝導度) は，電流の相関関数のフーリエ変換

$$\sigma(\omega) = \frac{1}{k_B T} \int_0^\infty \langle j(0)j(t) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (1.101)$$

に一致することがわかる．これは電気伝導度に対する第一種揺動散逸定理である．

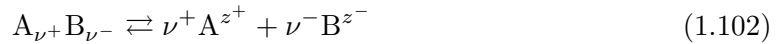
*14 虚部が正の量となるように $-i$ とした．

1.5.2 電解質イオンの易動度

本節では溶液中のイオンのブラウン運動について考察する。酸、塩基、塩などの水溶液中では分子が解離して電荷を帯びたイオンとして存在する。溶液中でイオンに分かれる性質をもつ物質を**電解質**という。正イオンは**カチオン**、負イオンは**アニオン**とよばれる。

電解質は強電解質と弱電解質に大別される。強酸 (HCl, HNO₃ など)、強塩基 (NaOH, KOH など)、および多くの塩 (NaCl, K₂SO₄ など) は、溶液中でほとんど完全に電離している。このような電解質を**強電解質**という。弱酸 (酢酸 CH₃COOH など) や弱塩基 (アンモニア NH₃ など) は、溶液中で一部のみが電離し、非解離分子とイオンが共存してそれらに電離平衡が成立している。これらは弱電解質とよばれる。

一般に、電解質水溶液では解離反応の反応平衡式は



のように表せる。 ν^\pm は解離イオンの数、 z^\pm はイオンの価数である。強電解質では、解離平衡が極端に右に偏っていると考えられる。系全体が電氣的に中性である条件は

$$\nu^+z^+ + \nu^-z^- = 0 \quad (1.103)$$

また、1分子からの解離イオンの総数は

$$\nu^+ + \nu^- \equiv \nu \quad (1.104)$$

である。

具体例をあげると、ランタンの硫酸塩では解離反応は



で、 $\nu^+ = 2$ 、 $\nu^- = 3$ 、 $z^+ = 3$ 、 $z^- = -2$ である。

多くのイオンの共存する溶液の電気伝導度を考えよう。第 i 種のイオンの質量を m_i 、価数を z_i 、数密度を n_i とする ($i = 1, 2, \dots$)。溶液は十分に希薄で、イオンはそれぞれ独立に運動しているものと仮定する。第 i イオン 1 個のランジバン方程式は (1.84) にならって

$$\frac{du_i}{dt} = -\gamma_i u_i + \frac{z_i e}{m_i} E(t) + f_i(t) \quad (1.106)$$

と書ける。ここで、 $\gamma_i \equiv \zeta_i/m_i$ は抵抗係数 ζ_i と質量との比である。簡単のためにイオンは半径 a_i の球形粒子だと仮定すると、ストークスの抵抗則から

$$\zeta_i = 6\pi\eta_0 a_i \quad (1.107)$$

である。 $(\eta_0$ は水の粘性率。) サイズの大きいイオンほど抵抗係数が大きい。小さいイオンでも強く水和していれば水分子を引きずって運動するので、有効半径 a_i が大きくなる。

前節の議論を適用すれば、イオンの易動度は

$$\mu_i(\omega) = \frac{z_i e}{m_i} \frac{1}{i\omega + \gamma} \quad (1.108)$$

交流伝導度は

$$\sigma(\omega) = \sum_i n_i z_i e \mu_i(\omega) = \left(\sum_i c_i z_i \mu_i(\omega) \right) F \quad (1.109)$$

となる。ここで、 $c_i \equiv n_i/N_A$ は i 種イオンのモル濃度、

$$F \equiv eN_A = 9.648 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1} \quad (1.110)$$

は**ファラデー定数**である。(N_A はアボガドロ数。) 直流伝導度はこの式で $\omega = 0$ とすればよい。

強電解質塩の場合には、塩の濃度を c とすると、イオンの濃度は $c_i = \nu_i c$ となるので、伝導度は

$$\sigma(\omega) = \left(\sum_i \nu_i z_i \mu_i(\omega) \right) cF \quad (1.111)$$

である。

一般に**極限モル伝導度**は

$$[\sigma(\omega)] \equiv \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\sigma(\omega)}{c} \quad (1.112)$$

で定義される。この量は通常記号 Λ^∞ で記されるが、本書では後述の極限粘度数と合わせるため、 $[\dots]$ の記号を用いる。式 (1.111) で希薄溶液の極限をとると

$$[\sigma(\omega)] = \left(\sum_i \nu_i z_i \mu_i(\omega) \right) F \quad (1.113)$$

であり、無限希釈ではイオンがそれぞれ独立に運動し、伝導度は各イオン種の伝導度の和になるというコールラウシュの**イオン独立運動則**を表している。

全電流の中で第 i 種イオンが担う電流は**輸率**とよばれる。イオン独立運動則により、輸率 t_i は電気伝導度の比となり

$$t_i = \nu_i z_i \mu_i / \sum_i \nu_i z_i \mu_i \quad (1.114)$$

で与えられる。

● 問題 1.5

- (1) 抵抗係数を熱揺動力と関係づける第二種の揺動散逸定理によると、電子に働くランダムな電場の相関関数は、どのような物理量と関係づけられるか。
- (2) 複素電気伝導度 (1.98) は同一の関数のフーリエ変換から導かれるので、その実部と虚部は独立ではなく、関係

$$\sigma'(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty du \frac{u \sigma''(u)}{u^2 - \omega^2} \quad (1.115a)$$

$$\sigma''(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^\infty du \frac{\sigma'(u)}{u^2 - \omega^2} \quad (1.115b)$$

で結びついていることを示せ。この関係は非常に一般的で、「任意の系の外場に対する応答は刺激が作用した後に生じる」という**因果律**だけにより証明できるので、普遍性を有しており、発見者になんで**クラマース-クロニツヒの関係式**とよばれる。一般の場合の証明は??項を参照のこと。

1.6 調和振動子のブラウン運動

質量 m の同一 2 粒子が線型バネで結合された調和振動子（分子とよぶ）のブラウン運動を考えよう。空間座標の各成分は独立に扱えるので、ここでは簡単のため 1 次元運動を考え、粒子の座標を x_1, x_2 とする。運動方程式は

$$m\ddot{x}_1 = -\zeta\dot{x}_1 - k(x_1 - x_2) + R_1(t) \quad (1.116a)$$

$$m\ddot{x}_2 = -\zeta\dot{x}_2 - k(x_2 - x_1) + R_2(t) \quad (1.116b)$$

である。 $R_i(t)$ は各粒子に働く媒質の熱揺動力である。運動を重心座標 $X \equiv (x_1 + x_2)/2$ と相対座標 $x \equiv x_1 - x_2$ に分離する。

1.6.1 重心運動と相対運動の分離

まず上式の和をとると

$$M\ddot{X} = -(2\zeta)\dot{X} + R'(t) \quad (1.117)$$

となる。ここで $M \equiv 2m$ は全質量、 $R'(t) \equiv R_1 + R_2$ は全揺動力である。これは重心座標のブラウン運動を記述する方程式で、 R_1 と R_2 は独立であるから

$$\langle R'(t)R'(t') \rangle = 2 \times (2\zeta k_B T) \delta(t - t') \quad (1.118)$$

となり、抵抗係数が 2 倍であることと整合している。すなわち、分子の重心は自由粒子の並進ブラウン運動に帰着し、拡散現象が観測される。

次に、上式の差をとり 2 で割ると

$$\ddot{x} = -\gamma\dot{x} - \omega_0^2 x + f(t) \quad (1.119)$$

となる。ここで、換算質量は $m/2$ で、 $\gamma \equiv \zeta/m$ 、 $\omega_0 \equiv \sqrt{2k/m}$ 、 $f(t) \equiv (R_1 - R_2)/m$ である。バネによる調和振動が揺動力で擾乱されたブラウン運動が観測される。揺動力の相関は

$$\langle f(t')f(t'') \rangle = 2 \frac{2\gamma}{m} k_B T \delta(t) \quad (1.120)$$

となるので、熱揺動の相関強度と抵抗係数の関係が自由粒子の場合の 2 倍となっている。これは 2 個の粒子に揺動力が働くからで、たとえば粒子 1 が原点に固定されているような場合には、右辺の 2 倍の因子が現れないで式 (1.45) の B となる。以下では簡単のために後者の場合を考える。

1.6.2 相関行列

調和振動子のランジバン方程式 (1.119) は位置座標 x と速度 u を変数にとると、連立 1 階微分方程式

$$\begin{bmatrix} \dot{x} \\ \dot{u} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -\omega_0^2 & -\gamma \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ u \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ f(t) \end{bmatrix} \quad (1.121)$$

となる。位置座標を第1変数 $x_1 \equiv x$ 、速度を第2変数 $x_2 \equiv u$ と考えると、上式は

$$\dot{x}_i = - \sum_{j=1,2} \gamma_{i,j} x_j + f_j(t) \quad (i = 1, 2) \quad (1.122)$$

となり、ランダム力 $f_j(t)$ の性質が既知の場合に、変数 x_i の確率過程としての性質を求める問題になる。変数が多数存在する場合にも同様で、一般に変数間の時間相関関数

$$\phi_{i,j}(\tau) \equiv \langle x_i(t) x_j(t + \tau) \rangle \quad (1.123)$$

は**相関行列**とよばれる。

調和振動子の相関行列を Rice の調和解析法で求めよう。式 (1.119) のフーリエ変換をとると

$$x_\omega = \frac{f_\omega}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} \quad (1.124)$$

これから、パワースペクトル $\langle |f_\omega|^2 \rangle = B$ を用いて、1.3.5 項と同様の調和解析を行うと、 $\tau > 0$ の時間差に対して

$$\langle x(t) x(t + \tau) \rangle = \frac{B}{2\pi m^2} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{e^{-i\omega\tau}}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} = \frac{B}{4\gamma\omega_0^2} e^{-\gamma\tau/2} \left(\cosh \frac{\gamma_1}{2} \tau + \frac{\gamma}{\gamma_1} \sinh \frac{\gamma_1}{2} \tau \right) \quad (1.125)$$

となる。ここで

$$\gamma_1 \equiv \sqrt{\gamma^2 - 4\omega_0^2} \quad (1.126)$$

である。相関行列の他の要素も同様に求まり、整理すると

$$\hat{\phi}(t) = \frac{B}{4\gamma} e^{-\gamma\tau/2} \begin{bmatrix} \frac{1}{\omega_0^2} \left(\cosh \frac{\gamma_1}{2} \tau + \frac{\gamma}{\gamma_1} \sinh \frac{\gamma_1}{2} \tau \right), & -\frac{2}{\gamma_1} \sinh \frac{\gamma_1}{2} \tau \\ \frac{2}{\gamma_1} \sinh \frac{\gamma_1}{2} \tau, & \cosh \frac{\gamma_1}{2} \tau - \frac{\gamma}{\gamma_1} \sinh \frac{\gamma_1}{2} \tau \end{bmatrix} \quad (1.127)$$

となる。不等式 $\gamma < 2\omega_0$ となる場合には、これらの結果で $\gamma_1 = i\omega_1$ ($\omega_1 \equiv \sqrt{4\omega_0^2 - \gamma^2}$) と置換するものとする。

1.6.3 変位と速度の結合分布関数

次に、調和振動子のブラウン運動に関する位置と速度の結合分布関数 $P(x, u, t | x_0, u_0)$ を Chandrasekhar の方法で求めよう。式 (1.119) において、仮にランダム力 $f(t)$ が存在しないとすると、その解は

$$x(t) = a_1 e^{\lambda_1 t} + a_2 e^{\lambda_2 t} \quad (1.128)$$

となる。ここで a_1, a_2 は定数、 λ_1, λ_2 は特性方程式

$$\lambda^2 + \gamma\lambda + \omega_0^2 = 0 \quad (1.129)$$

の根で

$$\lambda_1 \equiv -\frac{1}{2}(\gamma - \gamma_1), \quad \lambda_2 \equiv -\frac{1}{2}(\gamma + \gamma_1) \quad (1.130)$$

とする。 γ は前項の式 (1.126) である。

実際にはランダム力が存在するので、定数 a_1, a_2 が時間に依存する未知関数と考え、これらを求める（定数変化法）。ランジバン方程式 (1.119) に代入すると

$$e^{\lambda_1 t} \frac{da_1}{dt} + e^{\lambda_2 t} \frac{da_2}{dt} + \lambda_1 e^{\lambda_1 t} \frac{da_1}{dt} + \lambda_2 e^{\lambda_2 t} \frac{da_2}{dt} = f(t) \quad (1.131)$$

となるので、2個の条件

$$e^{\lambda_1 t} \frac{da_1}{dt} + e^{\lambda_2 t} \frac{da_2}{dt} = 0 \quad (1.132a)$$

$$\lambda_1 e^{\lambda_1 t} \frac{da_1}{dt} + \lambda_2 e^{\lambda_2 t} \frac{da_2}{dt} = f(t) \quad (1.132b)$$

を課すと a_1, a_2 が求まる。解は $a_{1,0}, a_{2,0}$ をそれぞれの初期値として

$$a_1 = a_{1,0} + \frac{1}{\lambda_1 - \lambda_2} \int_0^t e^{-\lambda_1 t'} f(t') dt' \quad (1.133a)$$

$$a_2 = a_{2,0} - \frac{1}{\lambda_1 - \lambda_2} \int_0^t e^{-\lambda_2 t'} f(t') dt' \quad (1.133b)$$

となる。初期条件を $x(0) = x_0, u(0) = u_0$ とすると、これらから x, u は式 (??) と同一の標準形

$$x(t) = \mu_1(t) + \int_0^t \psi(t-t') f(t') dt' \quad (1.134a)$$

$$u(t) = \mu_2(t) + \int_0^t \phi(t-t') f(t') dt' \quad (1.134b)$$

にまとめることができる。ここで平均値は

$$\mu_1(t) = -\frac{1}{\gamma_1} [(\lambda_2 x_0 - u_0) e^{\lambda_1 t} - (\lambda_1 x_0 - u_0) e^{\lambda_2 t}] \quad (1.135a)$$

$$\mu_2(t) = -\frac{1}{\gamma_1} [\lambda_1 (\lambda_2 x_0 - u_0) e^{\lambda_1 t} - \lambda_2 (\lambda_1 x_0 - u_0) e^{\lambda_2 t}] \quad (1.135b)$$

であり、積分核は

$$\psi(t) = \frac{1}{\gamma_1} (e^{\lambda_1 t} - e^{\lambda_2 t}) \quad (1.136a)$$

$$\phi(t) = \frac{1}{\gamma_1} (\lambda_1 e^{\lambda_1 t} - \lambda_2 e^{\lambda_2 t}) \quad (1.136b)$$

である。これらの結果から、??項と同様の計算を行うと、行列 $a_{i,j}$ は

$$a_{1,1}(t) = \frac{1}{2\gamma\omega_0} \left[1 - \frac{e^{-\gamma t}}{\gamma_1^2} \left(2\gamma^2 \sinh^2 \frac{\gamma_1}{2} t + \gamma\gamma_1 \sinh \gamma_1 t + \gamma_1^2 \right) \right] \quad (1.137a)$$

$$a_{2,2}(t) = \frac{1}{2\gamma} \left[1 - \frac{e^{-\gamma t}}{\gamma_1^2} \left(2\gamma^2 \sinh^2 \frac{\gamma_1}{2} t - \gamma\gamma_1 \sinh \gamma_1 t + \gamma_1^2 \right) \right] \quad (1.137b)$$

$$a_{1,2}(t) = a_{2,1}(t) = \frac{2}{\gamma_1^2} e^{-\gamma t} \sinh^2 \frac{\gamma_1}{2} t \quad (1.137c)$$

となり、結合分布関数は式 (1.73) において、平均値と行列 $a_{i,j}$ を読み替えたものになる。

1.6.4 調和振動子による動的光散乱

線型バネで結合された 2 個のブラウン粒子から散乱される光の干渉を考えよう。1.4.3 項で散乱波の強度は時空相関関数のフーリエ成分になることを示した。調和振動子に対しては重心運動と相対運動を分離して考えると、粒子の座標は

$$x_i = X + \epsilon_i \frac{x}{2} \quad (i = 1, 2) \quad (1.138)$$

となる。粒子 1 に対しては $\epsilon_1 = 1$ 、粒子 2 に対しては $\epsilon_2 = -1$ である。散乱光の強度は

$$I(q, t) = \frac{1}{4} \sum_{i,j=1}^2 \langle e^{iq(x_i(t) - x_j(0))} \rangle \quad (1.139)$$

である。重心の並進運動と振動運動が独立であることを用いると

$$I(q, t) = \langle e^{iq(X(t) - X(0))} \rangle \frac{1}{4} \sum_{i,j=1}^2 \langle e^{iq(\epsilon_i x(t) - \epsilon_j x(0))} \rangle \quad (1.140)$$

となる。並進運動に関しては 1.4.3 項で説明した並進拡散定数 $D \equiv k_B T / \zeta$ を用い、分子内振動運動については前節の結果 $a_{1,1}(t)$ を用いると

$$I(q, t) = \exp \left[-[Dt - \frac{1}{2} a_{1,1}(t)] q^2 \right] \quad (1.141)$$

となる。長時間観測では時間に比例する拡散運動が観測され、短時間の内部運動に関しては $\gamma < 2\omega_0$ の場合には減衰振動、 $\gamma > 2\omega_0$ の場合には過減衰運動の散乱強度 $a_{1,1}(t)$ が観測される。

● 問題 1.6

- (1) 留数定理を用いて調和振動子の位置座標に関する相関関数 (1.125) を導け。
- (2) 同様に調和振動子の速度に関する相関関数等を求め、行列 (1.127) を完成せよ。

1.7 流体力学的効果と遅延のある粘性抵抗

1.7.1 記憶効果と長時間緩和

1.3 ではストークスの抵抗則にもとづいて粒子のブラウン運動を解析した。しかし、粒子が軽く、加速度が大きい場合には、媒質である流体が粒子の後方に流動場をつくるため、粒子に働く抵抗はストークス則からずれ、時間差のある大きな抵抗力を受ける。以下では、このような記憶効果のある抵抗を受ける粒子のブラウン運動にランジバン方程式を拡張する。

簡単のため、粒子は密度が ρ 、半径が R の球形粒子とし、媒質である流体の密度を ρ_0 とする。この場合、流体力学の方程式を解くことができ、その結果、粒子に働く抵抗力は

$$F = 2\pi\rho_0 R^3 \left\{ \frac{1}{3} \frac{du}{dt} + \frac{3\nu}{R^2} u + \frac{3}{R} \sqrt{\frac{\nu}{\pi}} \int_{-\infty}^t \frac{du/dt}{\sqrt{t-\tau}} d\tau \right\} \quad (1.142)$$

となることが知られている^{*15}。ここで $\nu \equiv \eta_0 / \rho_0$ は媒質の動粘性率である。第 1 項は浮力による抵抗の修正、第 2 項がストークス則、第 3 項が後方流による遅延抵抗効果である。

*15 詳細は、エリ・ランダウ、イエ・リフシツ著、竹内 均訳 「流体力学 1」 第 2 章 §24 問題 6 (p.103) を参照。

この抵抗力を用いると、粒子のランジバン方程式は

$$m^* \frac{du}{dt} + \zeta u + \alpha \int_{-\infty}^t \frac{du/dt}{\sqrt{t-\tau}} d\tau = R(t) \quad (1.143)$$

となる。ここで、

$$m^* = \frac{4\pi}{3}(\rho + \rho_0/2)R^3 \quad (1.144)$$

は粒子の有効質量、 $\zeta = 6\pi\nu\rho_0 R$ はストークスの抵抗係数、

$$\alpha = 6\pi\rho_0 R^2 \sqrt{\frac{\nu}{\pi}} \quad (1.145)$$

は流体力学効果の強さを表すパラメータである。

調和解析の方法により、この方程式のフーリエ変換を行うと

$$[im^*\omega + \zeta + \alpha\sqrt{\pi}(i\omega)^{1/2}]u(\omega) = R(\omega) \quad (1.146)$$

となるので、 $u(\omega)$ について解くと

$$u(\omega) = \frac{R(\omega)}{m^*[i\omega + \gamma(\omega)]} \quad (1.147)$$

となる。ここで振動数に依存する抵抗関数

$$\gamma(\omega) \equiv [\zeta + \sqrt{\pi}\alpha(i\omega)^{1/2}]/m^* \quad (1.148)$$

を導入した。この結果から、速度のパワースペクトルは

$$\langle |u(\omega)|^2 \rangle = \frac{\langle |R(\omega)|^2 \rangle}{m^{*2} |i\omega + \gamma(\omega)|^2} \quad (1.149)$$

のように、ランダム力のパワースペクトルと結びついていることがわかる。

以下では、速度相関関数を求め、熱平衡状態（エネルギー等分配則）を満たすために課されるランダム力の条件を見出そう。式 (1.149) は

$$\langle |u(\omega)|^2 \rangle = \frac{\langle |R(\omega)|^2 \rangle}{m^{*2} \text{Re}[\gamma(\omega)]} \left\{ \frac{1}{i\omega + \gamma(\omega)} + \frac{1}{-i\omega + \gamma^*(\omega)} \right\} \quad (1.150)$$

と2項に分離でき、第1項は複素 ω 平面の $\text{Im}\omega < 0$ 領域で解析的、第2項は $\text{Im}\omega > 0$ 領域で解析的である。フーリエ逆変換の式

$$\langle u(t_0)u(t_0+t) \rangle = \int \frac{d\omega}{2\pi} \langle |u(\omega)|^2 \rangle e^{i\omega t} \quad (1.151)$$

に上式を代入し、 $t > 0$ の場合を考えて ω の積分経路を上半平面に閉じると、ランダム力のパワースペクトルが関係

$$\langle |R(\omega)|^2 \rangle = \frac{m^* k_B T}{\pi} \text{Re}[\gamma(\omega)] \quad (1.152)$$

を満たすとき

$$\langle u(t_0)u(t_0+t) \rangle = \frac{k_B T}{m^*} \int \frac{d\omega}{2\pi} \frac{e^{i\omega t}}{i\omega + \gamma(\omega)} \quad (1.153)$$

となり, $t=0$ とおくとエネルギー等分配則 $m^* \langle u^2 \rangle = k_B T$ を満たすことがわかる. また, この式は逆変換が第1種揺動散逸定理

$$\frac{1}{m^* [i\omega + \gamma(\omega)]} = \frac{1}{k_B T} \int_0^\infty \langle u(t_0) u(t_0 + t) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (1.154)$$

をみたすことを示している. このようにして, 揺動散逸定理が関係式 (1.152) により, 記憶効果のあるブラウン運動に拡張された^{*16}.

式 (1.148) の具体形を式 (1.153) に代入し, 積分変数を $s \equiv i\omega$ に変換すると, 積分の部分は

$$\phi(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\epsilon-i\infty}^{\epsilon+i\infty} \frac{e^{st}}{s + as^{1/2} + \gamma_0} ds \quad (1.155)$$

となる. ここで, $\gamma_0 \equiv \zeta/m^*$ はストークスの抵抗係数, $a \equiv \alpha\sqrt{\pi}/m^*$ である. $s=0$ は関数 \sqrt{s} の分岐点になっているので, 積分路を変形することにより実積分

$$\phi(t) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sigma e^{-x^2\tau x^2}}{(x^2-1)^2 + \sigma^2 x^2} dx \quad (1.156)$$

に帰着できる. ここで, $\tau \equiv \gamma_0 t$ は γ_0^{-1} でスケールした無次元化時間,

$$\sigma \equiv \frac{a}{\sqrt{\gamma_0}} = \sqrt{\frac{9\rho_0}{2\rho + \rho_0}} \quad (1.157)$$

は媒質と比べた粒子の重さを表すパラメータで, 理想ブラウン運動からのはずれの度合いを表す. σ は領域 $0 < \sigma \leq 3$ の値をとり, 重い粒子の極限 $\sigma \rightarrow 0$ で $\phi(t) \simeq e^{-\tau}$ の理想ブラウン運動にもどる. 媒質と同程度の密度の粒子では, $\rho \simeq \rho_0$, すなわち $\sigma \simeq \sqrt{3} = 1.732$, 軽い粒子の極限では $\sigma \simeq 3$ である.

いずれの場合にも, 十分に時間が経過した後には指数則からべき乗則

$$\phi(t) \simeq \frac{\sigma}{2\sqrt{\pi}} (\gamma_0 t)^{-3/2} \quad (1.158)$$

に移行する. すなわち, 速度相関関数は理想ブラウン運動の指数則から, クロスオーバー時間 t_x を経てべき乗則に移行する. 速度相関関数のこのような長時間のゆっくりした減衰則は**長時間テール**とよばれている. 実際には, クロスオーバー時間が観測可能な時間範囲に入るかどうかは問題であり, 動的光散乱法を用いて種々のコロイド粒子の速度相関関数が測定され, 指数則が検討されてきた. 流体力学的効果は高分子のブラウン運動にとっては本質的に重要であるが, その詳細は6で詳述する.

1.7.2 非整数微分ランジバン方程式

● 問題 1.7

- (1) フーリエ変換の式 (1.146) を導け.
- (2) 複素積分 (1.155) から式 (1.156) を導け.
- (3) べき乗則 (1.158) を導け.

^{*16} 久保亮五 岩波講座 現代物理学の基礎6 「統計物理学」 第5章に明快な解説がある.

第 2 章

確率過程論

ブラウン運動をする粒子（ブラウン粒子とよぶ）の位置や速度は時間に依存する確率変数とみなすことができ、それらの時間発展は確率過程として数学的に記述することができる。本章では、確率過程の中で最も基本的なマルコフ過程を中心にして、運動方程式であるランジバン方程式が確率分布関数に対するフォッカー–プラנק方程式（クラマース方程式）に変換できることを示す。さらに、マルコフ過程の一般化としてマスター方程式を導き、そこに出現する遷移確率の詳細つり合い条件を考察することにより、熱平衡状態への接近のしかたや、複雑な高分子の分子運動の問題などをふくむ非平衡物理学への応用を検討する。

2.1 ブラウン運動に対するフォッカー–プラנקの方程式

前章ではブラウン粒子の速度である確率変数 $u(t)$ の運動方程式を解析し、その過程で確率変数 $u(t)$ の分布関数 $P(u, t)$ を導入した。分布関数は、時刻 t で確率変数 $u(t)$ が値 u をとる確率

$$P(u, t) \equiv \langle \delta(u(t) - u) \rangle = \text{Pr}(u(t) = u) \quad (2.1)$$

で定義される。ここで記号 $\langle \dots \rangle$ はランダムな力 $f(t)$ の確率分布に関する平均を意味する。最後の式は時刻 t で速度 $u(t)$ が値 u をとる確率という意味である。 $t \geq t_0$ 領域で考えることにして $t = t_0$ で $u(t_0) = u_0$ であるという初期条件が付随しているものとし、このときの $P(u, t)$ を $P(u, t|u_0, t_0)$ と書くことにする。定義により $P(u, t_0|u_0, t_0) = \delta(u - u_0)$ である。本章ではランジバン方程式より $P(u, t|u_0, t_0)$ の満たす方程式を導出する。量子力学におけるハイゼンベルグ形式からシュレディンガー形式に移行するのと同様のことを行うのである。導出には主に以下の3つの方法があり、それぞれブラウン運動の特性を知る上で有益である。

方法1 ランジバン方程式から直接導出する

方法2 $P(u, t|u_0, t_0)$ がマルコフ過程の条件

$$P(u, t|u_0, t_0) = \int_{-\infty}^{\infty} du_1 P(u, t|u_1, t_1) P(u_1, t_1|u_0, t_0) \quad (2.2)$$

(ただし、 t_1 は $t_0 < t_1 < t$ を満たす任意の時刻) を満たすことを示し、これをクラマース–モイアル展開することにより間接的に導く。

方法3 正規過程の性質を用いる

この節ではリービュの連続方程式の考え方をを用いて、方法1により直接 $P(u, t|u_0, t_0)$ の満たす方程式を導こう。

まず、確率平均をとる前の量

$$\hat{P}(u, t) \equiv \delta(u(t) - u) \quad (2.3)$$

の満たす方程式を考える。平均をとる前の量なのでランダムな変数 $u(t)$ を含む演算子とみなし、 $\hat{\cdot}$ 記号をつけて明示することにする。これを微分すると

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{P}(u, t) = -\frac{\partial}{\partial u} \dot{u}(t) \delta(u(t) - u) = -\frac{\partial}{\partial u} [-\gamma u(t) + f(t)] \delta(u(t) - u) \quad (2.4)$$

となる。右辺の式では右側に δ 関数があるので $u(t) \rightarrow u$ と置き換えることができるから

$$= \frac{\partial}{\partial u} [\gamma u - f(t)] \hat{P}(u, t) \quad (2.5)$$

と書ける。この結果を

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{P}(u, t) \equiv \hat{\Omega}(u, t) \hat{P}(u, t) \quad (2.6)$$

のように書くことにしよう。ここで

$$\hat{\Omega}(u, t) \equiv \frac{\partial}{\partial u} [\gamma u - f(t)] \quad (2.7)$$

は右側の \hat{P} に作用する演算子である。

この式を微小区間 $(t, t + \Delta t)$ で積分して

$$\hat{P}(u, t + \Delta t) - \hat{P}(u, t) = \int_t^{t+\Delta t} \hat{\Omega}(u, t_1) \hat{P}(u, t_1) dt_1 \quad (2.8)$$

の関係を得る。ここで、右辺の $\hat{P}(u, t_1)$ を $\hat{P}(u, t) + \hat{P}(u, t_1) - \hat{P}(u, t)$ のように分離すると

$$= \int_t^{t+\Delta t} \hat{\Omega}(u, t_1) dt_1 \hat{P}(u, t) + \int_t^{t+\Delta t} \hat{\Omega}(u, t_1) \{\hat{P}(u, t_1) - \hat{P}(u, t)\} dt_1 \quad (2.9)$$

となるが、ここで第2項に第1項をくり返し代入しなおすと

$$= \left[\int_t^{t+\Delta t} \hat{\Omega}(u, t_1) dt_1 + \int_t^{t+\Delta t} dt_1 \int_t^{t_1} dt_2 \hat{\Omega}(u, t_1) \hat{\Omega}(u, t_2) + \dots \right] \hat{P}(u, t) \quad (2.10)$$

の形に整理できる。この段階で熱運動に関する平均 $\langle \dots \rangle$ をとると

$$\int_t^{t+\Delta t} \langle \hat{\Omega}(u, t_1) \rangle dt_1 = \left(\frac{\partial}{\partial u} \gamma u \right) \Delta t \quad (2.11)$$

$$\begin{aligned} & \int \int \langle \hat{\Omega}(u, t_1) \hat{\Omega}(u, t_2) \rangle dt_1 dt_2 \\ &= \frac{\partial}{\partial u} \gamma u \frac{\partial}{\partial u} \gamma u (\Delta t)^2 + \int_t^{t+\Delta t} \int_t^{t_1} \langle f(t_1) f(t_2) \rangle dt_1 dt_2 \left(\frac{\partial}{\partial u} \right)^2 \\ &= O(\Delta t)^2 + \frac{1}{2} B \Delta t \left(\frac{\partial}{\partial u} \right)^2 \end{aligned} \quad (2.12)$$

となるので、両辺を Δt で割って $\Delta t \rightarrow 0$ の極限をとり、 $B = 2\gamma k_B T/m$ を用いると

$$\frac{\partial P(u, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial u} \left(\gamma u + D_u \frac{\partial}{\partial u} \right) P(u, t) \quad (2.13)$$

となる。ここで

$$D_u \equiv \frac{\gamma k_B T}{m} \quad (2.14)$$

は速度空間での拡散定数である。速度分布 $P(u, t)$ のみたすこの方程式を**フォッカー^{*1}–プランク^{*2}方程式**という。(以下では FP 方程式と略記する。)

この方程式を連続方程式

$$\frac{\partial P}{\partial t} + \frac{\partial J_u}{\partial u} = 0 \quad (2.15)$$

の形に書きなおすと、速度空間における確率流束 J_u は

$$J_u = -\gamma u P - D_u \frac{\partial P}{\partial u} = - \left(\gamma u + D_u \frac{\partial \ln P}{\partial u} \right) P \quad (2.16)$$

となり、ランジバン方程式において形式的にランダム力 $f(t)$ の項を $-D_u(\partial \ln P/\partial u)$ に置換すれば、 $J_u = \dot{u}P$ とすることにより J_u が得られることが分かる。

FP 方程式の平衡解は $\partial P/\partial u = 0$ として得られ、当然ながらマクスウェル分布

$$P_0(u) = C \exp \left(-\frac{mu^2}{2k_B T} \right) \quad (2.17)$$

となっている。

2.2 マルコフ過程

2.2.1 遷移確率とマルコフの連鎖条件

一般に $x(t)$ を連続値をとる確率変数とし、その確率過程を考える。 $x(t)$ はブラウン粒子の位置や速度、導線を通る電流、高分子の座標、磁性体中の磁気モーメントなどを象徴的に表すものとする。 $x(t)$ の確率過程は任意の与えられた時刻 $t_j (j = 1, 2, \dots, n)$ において $x(t_j)$ が値 x_j を取る確率、いわゆる**多重確率分布関数**

$$W(x_1 t_1, x_2 t_2, \dots, x_n t_n) \quad (2.18)$$

により一意的に定義される。実際に実現される $x(t)$ の変動の例を図 3.1 に示す。

次に**遷移確率**

$$P(x_1, t_1 | x_0, t_0) dx_1 \quad (2.19)$$

を、 $t = t_0$ で $x = x_0$ であるという初期条件のもとに、時刻 $t = t_1$ で変数 x の値が領域 $(x_1, x_1 + dx_1)$ 内に見いだされる確率として定義する。これを多重確率分布関数で書くと、条件付きの確率

$$P(x_1, t_1 | x_0, t_0) dx_1 = \frac{W(x_1 t_1, x_0 t_0)}{W(x_0, t_0)} dx_1 \quad (2.20)$$

*1 Adriaan Daniël Fokker (1887-1972) オランダの物理学者。H.Lorentz の下で学位をとり、1913 年のライデン大学博士論文中でこの方程式を導出した。

*2 Max Karl Ernst Ludwig Planck (1858-1948) ドイツの物理学者。量子論の創始者。黒体放射に関するプランクの法則を導出する過程で量子仮説ならびにプランク定数を導入した。

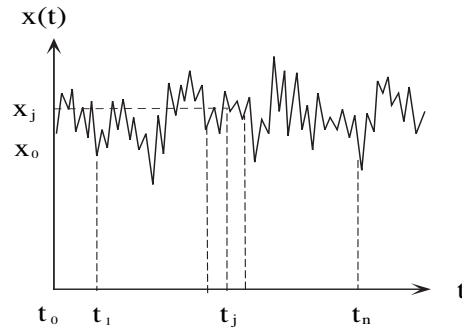


図 2.1 確率変数の変化

となる. ここで $W(x_0, t_0)$ は初期値が x_0 の値をとる確率である.

さて, 任意の時刻 $t_1 (t_0 < t_1 < t_2)$ に対して条件

$$P(x_2, t_2 | x_0, t_0) = \int dx_1 P(x_2, t_2 | x_1, t_1) P(x_1, t_1 | x_0, t_0) \quad (2.21)$$

が成立するとき, 確率過程 $x(t)$ は**マルコフ過程**であるという. この関係は**チャップマン-コルモゴロフ方程式**, あるいは**マルコフの連鎖条件**とよばれる. 直観的な言い方をすると, マルコフ過程は近未来の時刻 $t_2 = t + \Delta t$ における状態は過去の記憶に依存せず, 現在の時刻 $t_1 = t$ における系の状態のみに依存するような確率過程のことである. このような条件は**記憶効果**がないという表現でも表すことができる.

2.2.2 クラマース-モイヤー展開

確率過程 $x(t)$ がマルコフ過程であれば, 微小時間 Δt の間の遷移確率の変化はマルコフの連鎖条件

$$P(x, t + \Delta t | x_0, t_0) = \int dy P(x, t + \Delta t | y, t) P(y, t | x_0, t_0)$$

を満たす. $P(x, t | x_0, t_0)$ をこの式から差し引いて Δt で割ると

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \left[\int_{-\infty}^{\infty} d\xi P(x, t + \Delta t | x - \xi, t) P(x - \xi, t | x_0, t_0) - P(x, t | x_0, t_0) \right]$$

となる. ここで $y = x - \xi$ として変数 y から ξ へ変数変換を行った. $x = x + \xi - \xi$ と考えると右辺の第1項は

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\xi e^{-\xi \frac{\partial}{\partial x}} [P(x + \xi, t + \Delta t | x, t) P(x, t | x_0, t_0)] \quad (2.22)$$

と書ける. ここで $e^{-\xi \partial / \partial x}$ は後に続く任意の関数 $f(x)$ の変数 x を $-\xi$ だけずらす演算子, すなわち

$$e^{-\xi \partial / \partial x} f(x) = f(x - \xi) \quad (2.23)$$

である. この演算子を形式的に ξ でべき展開すると, 式 (2.2.2) は

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \left(\frac{\partial}{\partial x} \right)^n \left[\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \int d\xi \xi^n P(x + \xi, t + \Delta t | x, t) \right] P(x, t | x_0, t_0) \quad (2.24)$$

となる。 $n = 0$ の項は第2項で P を差し引くのでキャンセルし、和は $n = 1$ から始まる。 [] の中の因子は x の関数であるが、これを $M_n(x)$ と書くことにすると

$$M_n(x) \equiv \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\langle (\Delta x)^n \rangle}{\Delta t}$$

であるので Δt の間の x の変化の n 次モーメントであることが分かる。従って確率 P の時間発展は、方程式

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-)^n}{n!} \left(\frac{\partial}{\partial x} \right)^n [M_n(x)P(x, t|x_0, t_0)] \quad (2.25)$$

に従う。このような確率変数の変化量に関するべき展開法を**クラマース^{*3}-モイヤル^{*4}展開**という。一般に、3次以上のモーメント $\langle (\Delta x)^n \rangle (n \geq 3)$ は Δt について2次以上の微小量になるので、 P は方程式

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}(M_1(x)P) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2}(M_2(x)P) \quad (2.26)$$

を満たすことになる。これは式 (2.13) のフォッカー-プランク方程式に対応するもので、マルコフ過程の基本方程式のひとつである。

ブラウン運動について具体的にモーメントを求め、速度分布関数に対する FP 方程式を導く。微小時間 $(t, t + \Delta t)$ の間の状態変化に関するモーメントは

$$\langle \Delta u \rangle = \langle u(t + \Delta t) - u \rangle = ue^{-\gamma \Delta t} - u \simeq -\gamma u \Delta t \quad (2.27)$$

であるから1次モーメントは

$$M_1(u) = -\gamma u \quad (2.28)$$

となる。また、式 (1.64) より

$$\langle (\Delta u)^2 \rangle = \frac{k_B T}{m} (1 - e^{-2\gamma \Delta t}) \simeq 2\gamma \frac{k_B T}{m} \Delta t \quad (2.29)$$

だから、2次モーメントは

$$M_2(u) = \frac{2\gamma k_B T}{m} = B = 2D_u \quad (2.30)$$

となる。従って式 (2.26) から前述の FP 方程式 (2.13) が導かれる。

外力 $k(x)$ の働いているブラウン粒子の場合には、座標 x と速度 u の2変数を考察する必要がある。ランジバン方程式は

$$\dot{x} = u \quad (2.31a)$$

$$\dot{u} = -\gamma u + k(x) + f(t) \quad (2.31b)$$

*3 Hans Kramers (1894-1952) オランダの物理学者。因果律分散関係式、波動関数の近似法、イジング模型の双対性、外場下のブラウン運動、高分子のレオロジー、超交換相互作用などの研究で多くの先駆的業績を達成した。特に L. Onsager に先だって2次元イジング模型の相転移温度を導出したのは有名。1世紀経過後もその現代的意味は失われていない。

*4 José Enrique (Joe) Moyal (1910-1998) オーストリアの数理解物理学者、統計数学者。位相空間の量子化ならびに確率過程論による量子力学の新しい定式化を試みた。P.M.W. Dirac とのやりとりが有名。

となるので, 必要なモーメントを求めると

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\langle \Delta u \rangle}{\Delta t} = -\gamma u + k(x) \quad (2.32a)$$

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\langle \Delta x \rangle}{\Delta t} = u \quad (2.32b)$$

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\langle (\Delta u)^2 \rangle}{\Delta t} = 2D_u \quad (2.32c)$$

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\langle (\Delta x)^2 \rangle}{\Delta t} = 0 \quad (2.32d)$$

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\langle \Delta x \Delta u \rangle}{\Delta t} = 0 \quad (2.32e)$$

となり, 確率分布関数 $P(x, u, t|x_0, u_0, t_0)$ に対する FP 方程式は

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \left[-\frac{\partial}{\partial x} u + \frac{\partial}{\partial u} \left(\gamma u - k(x) + D_u \frac{\partial \ln P}{\partial u} \right) \right] P \quad (2.33)$$

となる. 座標と速度 (あるいは運動量 $p = mu$) を変数とするこの方程式は**クラマース方程式**とよばれる.

ここで速度分布に対しては熱平衡条件が成立し, マクスウェル分布 (2.17) で与えられるものと仮定すると, 位置座標だけの分布関数 $P(x, t)$ は

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{k(x)}{\gamma} - D_x \frac{\partial \ln P}{\partial x} \right) P \quad (2.34)$$

を満たすことがわかる. ($D_x = k_B T / \zeta$ は位置の拡散定数.) 位置座標 x だけの分布関数に対するこの拡散型の方程式は, **スモルコフスキー^{*5}方程式**とよばれる.

● 問題 2.2

- (1) 外力 $k(x)$ が $k(x) = -kx$ (k は定数) であるようなバネでつながれたブラウン粒子の確率分布関数 $P(x, u, t|x_0, u_0, 0)$ を求めよ.
- (2)

2.3 マスター方程式

2.3.1 マスター方程式の導出

この節では, 確率分布関数 $P(x, t|x_0, t_0)$ が初期条件

$$P(x, t_0|x_0, t_0) = \delta(x - x_0) \quad (2.35)$$

と, 規格化条件

$$\sum_x P(x, t|x_0, t_0) = 1 \quad (2.36)$$

^{*5} Marian Smoluchowski (1872-1917) ポーランドの物理学者. 光散乱, コロイドの凝集理論で有名. とくに臨界タンパク光と密度揺らぎとの関係を最初に指摘したのは有名.

およびマルコフの連鎖条件

$$P(x, t|x_0, t_0) = \sum_y P(x, t|y, t_1)P(y, t_1|x_0, t_0) \quad (2.37)$$

を満たす時、マスター方程式と呼ばれる基本的な発展法則に従うことを示そう。連続変数の確率過程の場合には和 \sum の代わりに積分を行うものとする。このような初期条件付きの確率分布関数 $P(x, t|x_0, t_0)$ はマルコフ過程の**基本解**とよばれる。

時刻 t と微小時間後 $t + \Delta t$ の間の変化は、2つの関係

$$P(x, t + \Delta t|x_0, t_0) = \sum_y P(x, t + \Delta t|y, t)P(y, t|x_0, t_0) \quad (2.38)$$

と

$$P(x, t|x_0, t_0) = \sum_y P(x, t|y, t)P(y, t|x_0, t_0) \quad (2.39)$$

との差をとり、 $\Delta t \rightarrow 0$ とすることによって

$$\frac{\partial P(x, t|x_0, t_0)}{\partial t} = \sum_y \left[\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{P(x, t + \Delta t|y, t) - P(x, t|y, t)}{\Delta t} \right] P(y, t|x_0, t_0) \quad (2.40)$$

となる。同時刻の $P(x, t|y, t)$ は定義により実は $\delta(x - y)$ である。ここで行列 $\hat{\Gamma}$ の成分 $\Gamma_{x,y}$ を極限值

$$\Gamma_{x,y}(t) \equiv \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} [P(x, t + \Delta t|y, t) - P(x, t|y, t)] \quad (2.41)$$

で定義すると、上式の右辺は簡単な形になり、時間発展方程式は

$$\frac{\partial P(x, t|x_0, t_0)}{\partial t} = \sum_y \Gamma_{x,y}(t)P(y, t|x_0, t_0) \quad (2.42)$$

のように表すことができる。この方程式は**コルモゴロフ*6の(前向き)方程式**とよばれる。時刻 t での微係数が同時刻 t での状態のみに依存し、過去の経緯によらないことに注意しよう。

行列 Γ は基本的な2つの性質、すなわち、確率という意味から

$$\Gamma_{x,y}(t) \geq 0 \quad (x \neq y), \quad (2.43)$$

規格化条件から

$$\sum_x \Gamma_{x,y}(t) = 0 \quad (2.44)$$

を満たす。そこで正の数である非対角成分を $W_t(x|y)$ と書くことにすると、 Γ は関係 (2.44) により、対角成分も合わせて

$$\Gamma_{x,y}(t) = W_t(x|y) - \left[\sum_{x'} W_t(x'|y) \right] \delta(x - y) \quad (2.45)$$

*6 Andrey Nikolaevich Kolmogorov (1903-1987) ロシアの数理論理学者。確率論、位相空間論、乱流理論などで多くの業績を残した。

と書ける。行列 $W_t(x|y)$ は単位時間当たりの遷移確率を表すので**遷移確率速度**とよばれる。 $W_t(x|y)$ がとくに t に依存しないような過程は**定常過程**とよばれ、添字の t を省いて

$$\Gamma_{x,y} = W(x|y) - \left[\sum_{x'} W(x'|y) \right] \delta(x-y) \quad (2.46)$$

となる。これをコルモゴロフ方程式に代入すると、定常マルコフ過程では

$$\frac{\partial P(x, t|x_0, t_0)}{\partial t} = \sum_y W(x|y)P(y, t|x_0, t_0) - \sum_y W(y|x)P(x, t|x_0, t_0) \quad (2.47)$$

$$= \sum_y \Gamma_{x,y}P(y, t|x_0, t_0) \quad (2.48)$$

となる。この発展方程式は**マスター方程式**とよばれる。右辺の第1項は x と異なる状態 y が状態 x に変化して x の状態確率が増加する分、第2項は状態 x が変化して他の状態 y に遷移することによる確率の減少分を表す。マスター方程式とマルコフ条件とは同一内容の2つの異なった表現であることが分かる。

任意の2時間 t, s ($t > s$) に対するマスター方程式の解は形式的に上式を積分した関係

$$P(x, t) = \sum_y \left(e^{\hat{\Gamma}(t-s)} \right)_{x,y} P(y, s) \quad (2.49)$$

で表せるので、マルコフ過程の基本解は行列 $\hat{\Gamma}$ を用いると

$$P(x, t|y, s) = \left(e^{\hat{\Gamma}(t-s)} \right)_{x,y} \quad (2.50)$$

と書くことができる。

2.3.2 熱平衡状態と詳細つりあい

系が長時間経過後に熱平衡状態に達すると、確率分布関数の時間変化が停止するので $\partial P/\partial t = 0$ となる。そこで平衡分布を $P_0(x)$ とすると、 $P_0(x)$ は条件

$$\sum_{x'} W(x'|x)P_0(x) = \sum_{x'} W(x|x')P_0(x') \quad (2.51)$$

を満たすはずである。ここで状態 x' についての和ではなく、各々の x' の値について条件

$$W(x'|x)P_0(x) = W(x|x')P_0(x') \quad (2.52)$$

が成立するという、さらに強い条件を満たしている場合を考えよう。この条件は x' の和をとる前に遷移確率が個別につりあっている、あるいは詳細に至るまでつりあっているという条件なので、**詳細つりあい**とよばれる。詳細つりあいの条件はマスター方程式が熱平衡解をもつための十分条件であるが必要条件ではない。

詳細つり合い条件が満たされる場合には、 W のかわりに

$$W(y|x)P_0(x) \equiv \bar{W}(y|x) \quad (2.53)$$

を用いると、 \bar{W} は対称行列

$$\bar{W}(x|y) = \bar{W}(y|x) \quad (2.54)$$

となる。平衡分布からのはずれを表すのに、

$$P(x, t) \equiv \psi(x, t)P_0(x) \quad (2.55)$$

で定義される因子 $\psi(x, t)$ を用いると、マスター方程式は

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \sum_y \bar{\Gamma}_{x,y} \psi(y, t) \quad (2.56)$$

となる。ここで

$$\bar{\Gamma}_{x,y} \equiv \bar{W}(x|y) - \left(\sum_y \bar{W}(y|x) \right) \delta_{x,y} \quad (2.57)$$

である。

熱浴系 温度 T の熱浴中にある系は、そのハミルトニアンを $\mathcal{H}(x)$ とすると、平衡分布はカノニカル分布 $P_0(x) \propto e^{-\beta\mathcal{H}(x)}$ となるから、詳細つりあいを満たす遷移確率に対しては、

$$\frac{W(x'|x)}{W(x|x')} = \frac{P_0(x')}{P_0(x)} = e^{-\beta[\mathcal{H}(x')-\mathcal{H}(x)]} \equiv e^{-\beta\Delta E} \quad (2.58)$$

の関係が成立する。ここで $\Delta E \equiv \mathcal{H}(x') - \mathcal{H}(x)$ は遷移の前後での系のエネルギー差である。詳細つりあいを満たす遷移確率の具体的な例としては

(1) グラウバーの遷移確率

$$W(x'|x) = \frac{1}{\tau} \frac{e^{-\beta\Delta E}}{1 + e^{-\beta\Delta E}} = \frac{1}{2\tau} [1 - \tanh(\beta\Delta E/2)] \quad (2.59)$$

基本時間 τ の間にボルツマン因子 $e^{\Delta E}$ を重みとする確率で遷移する。

(2) メトロポリスの遷移確率

$$W(x'|x) = \begin{cases} \frac{1}{\tau} e^{-\Delta E} & (\text{if } \Delta E > 0) \\ \frac{1}{\tau} & (\text{if } \Delta E \leq 0) \end{cases}$$

まとめて書くと

$$W(x'|x) = \frac{1}{\tau} \min[1, e^{-\beta\Delta E}] \quad (2.60)$$

つまり、 $\Delta E < 0$ であれば確実に遷移し、 $\Delta E > 0$ であれば $e^{-\beta\Delta E}$ に比例して遷移する。ここで τ は遷移にかかる基本的な時間スケールである。

などがある。これらの遷移確率が詳細つりあい条件を満たすことは明らかである。いずれも非平衡過程の研究にしばしば用いられている。

孤立系 エネルギーが一定値に保たれ、等重率の原理が成立するので、ミクロカノニカル分布 $P_0 = 1/\Omega$ となる。ここで Ω はエネルギー与えられた条件下で系が取り得るミクロな状態の総数(状態数)である。詳細つりあい条件は

$$\frac{W(x'|x)}{W(x|x')} = 1$$

に帰着するので、 W そのものが対称行列となる。

2.3.3 熱平衡状態の一意性と H 定理

対称化されたマスター方程式 (2.56) にもとづいて、任意の初期条件から出発した解が、長時間後には系の平衡分布 P_0 に近づくことを示そう。今、マスター方程式を満たす任意の解 $P(x, t)$ に対して時間の関数 $H(t)$ を

$$H(t) \equiv - \sum_x P(x, t) \ln \psi(x, t) \quad (2.61)$$

を構成する。時間微分をとると

$$\frac{dH}{dt} = - \sum_x \left(\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} \ln \psi(x, t) + P_0(x) \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} \right) \quad (2.62)$$

となるが、第2項は規格化条件により 0、第1項に式 (2.56) を代入すると

$$\frac{dH}{dt} = - \sum_x \sum_y \bar{W}(x|y) [\psi(y, t) - \psi(x, t)] \ln \psi(x, t) \quad (2.63)$$

となる。ここで x と y を入れ替え、和をとり 1/2 倍することにより

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{2} \sum_x \sum_y \bar{W}(x|y) [\psi(x, t) - \psi(y, t)] [\ln \psi(x, t) - \ln \psi(y, t)] \quad (2.64)$$

を得る。任意の2個の正数 a, b に対して成り立つ不等式

$$(a - b)(\ln a - \ln b) \geq 0 \quad (2.65)$$

を用いると常に

$$\frac{dH}{dt} \geq 0 \quad (2.66)$$

となる。すなわち、 $H(t)$ は時間経過とともに単調に増大する関数であり、有限の時間では $H(t) < 0$ 、 $t \rightarrow \infty$ で最大値 0 に達し、平衡分布が実現する。任意の解が長時間後に平衡分布に近づくことの証明は **H 定理** とよばれる。H 定理はボルツマンにより気体の分子運動について衝突数算出仮定に基づいて証明されたが、上記のように詳細つり合い条件を満たす確率過程について一般的に証明できた。

次に、任意の初期条件から出発する異なる2個の解 $P_1(x, t)$ と $P_2(x, t)$ を使って H 関数を

$$H(t) \equiv - \sum_x P_2(x, t) \ln \frac{P_2(x, t)}{P_1(x, t)} \quad (2.67)$$

で定義する。あるいは対称化して

$$H(t) \equiv - \sum_x [P_1(x, t) - P_2(x, t)] \ln \frac{P_2(x, t)}{P_1(x, t)} \quad (2.68)$$

とする。これらについて上記と同様のことを考えると、式 (2.66) の不等式が得られる。 $H(t) < 0$ 、および $t_1 < t_2$ であれば $H(t_1) < H(t_2)$ が得られ、 $P_1(x, t) = P_2(x, t)$ の時に $H(t) = 0$ となるから、両者が等しくなるまで系の H-関数 $H(t)$ が増大し続け、初期条件によらない終局的平衡状態に接近することがわかる。

2.4 ソフトマターにおけるマスター方程式

以下ではマスター方程式の2, 3の代表的な具体例を調べる.

2.4.1 運動論的イジングモデル

磁性体では結晶格子の格子点上に磁気モーメントが配置されている. 簡単のため, 磁気モーメントは上下の2方向のみをとり得ると仮定し, 各格子点 j には ± 1 の値だけを取るスピン変数 σ_j が置かれているものとする (**イジングモデル**). イジングモデルでは系の状態 x は離散値をとるスピン変数のセット

$$x = \{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N\} \quad (\sigma_j = \pm 1) \quad (2.69)$$

で, 確率分布関数は $P = P(\{\sigma\}, t)$ である.

最近接スピンの間のみ相互作用があるとすると, 系のハミルトニアンは

$$\mathcal{H}(\{\sigma\}) = - \sum_{\langle i, j \rangle} J_{ij} \sigma_i \sigma_j - \sum_j H_j \sigma_j \quad (2.70)$$

となる. ここで $\langle i, j \rangle$ は最近接対 i, j について和をとることを表し, H_j は j 番格子点にかかる外部磁場である. 最近接スピンとの相互作用エネルギーを組み入れた磁場

$$h_j \equiv \sum_{i \in j} J_{i,j} \sigma_i + H_j \quad (2.71)$$

を導入すると (和 $i \in j$ は j の最近接格子点のスピン i についてとることを意味する), ハミルトニアンは

$$\mathcal{H}(\{\sigma\}) = - \sum_j h_j \sigma_j \quad (2.72)$$

のように簡潔に表せる. 任意の2状態 $\{\sigma'\}$ と $\{\sigma\}$ のエネルギー差は

$$\Delta E \equiv \mathcal{H}(\{\sigma'\}) - \mathcal{H}(\{\sigma\}) \quad (2.73)$$

熱平衡分布は

$$P_0(\{\sigma\}) = e^{-\beta \mathcal{H}(\{\sigma\})} \quad (2.74)$$

である. マスター方程式 (2.48) は

$$\frac{\partial P(\{\sigma\}, t)}{\partial t} = \sum_{\{\sigma'\}} W(\{\sigma\}|\{\sigma'\}) P(\{\sigma'\}, t) - \sum_{\{\sigma'\}} W(\{\sigma'\}|\{\sigma\}) P(\{\sigma\}, t) \quad (2.75)$$

となる. ここで遷移確率に対して**単一スピンフリップ**, すなわち, 系の状態変化は基本時間 τ の間に1個のスピンが独立かつランダムに反転するというモデルを採用すると,

$$W(\{\sigma'\}|\{\sigma\}) = w_j(\sigma_j) \quad (2.76)$$

のように表せる. σ_j は反転するスピんで, $w_j(\sigma_j)$ は時間 τ 内に j 番スピンが反転する確率である. このような単一スピンフリップモデルでは, マスター方程式は

$$\frac{\partial P(\{\sigma\}, t)}{\partial t} = \sum_j w_j(-\sigma_j) P(\dots, -\sigma_j, \dots, t) - \left(\sum_j w_j(\sigma_j) \right) P(\dots, \sigma_j, \dots, t) \quad (2.77)$$

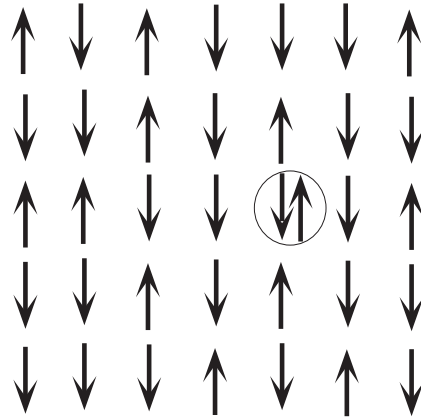


図 2.2 イジングモデル.

と書ける. 遷移前後のエネルギー差は

$$\Delta E = 2h_j \sigma_j \quad (2.78)$$

である. また, 詳細つり合いの条件は

$$\frac{w_j(\sigma_j)}{w_j(-\sigma_j)} = \frac{e^{-\beta \mathcal{H}(\{\sigma'\})}}{e^{-\beta \mathcal{H}(\{\sigma\})}} = \frac{e^{-\beta h_j \sigma_j}}{e^{\beta h_j \sigma_j}} = \frac{1 - \sigma_j \tanh \beta h_j}{1 + \sigma_j \tanh \beta h_j} \quad (2.79)$$

となるので,

$$w_j(\sigma) = \frac{1}{2\tau} (1 - \sigma_j \tanh \beta h_j) \quad (2.80)$$

のように確率 w_j を定めることができる. 定数因子には不定性があるので, 後述する都合から $1/2\tau$ とした. このようにして遷移確率を定めた運動論的イジングモデルは, 提唱者にちなんで **グラウバー*7モデル**とよばれる.

とくに交換相互作用が強磁性的, すなわち正の一定値 $J_{i,j} = J (> 0)$ で外場がない $H_j = 0$ の場合には,

$$\tanh \beta h_j = \tanh \left(K \sum_{i \in j} \sigma_i \right) \quad (K \equiv \beta J) \quad (2.81)$$

となる.

スピンの1次元的に並んだ系ではさらに簡単になり, 恒等式

$$\tanh[K(\sigma_{j-1} + \sigma_{j+1})] = \frac{1}{2}(\tanh 2K)(\sigma_{j-1} + \sigma_{j+1}) \quad (2.82)$$

を用いると, 遷移確率は

$$w_j(\sigma_j) = \frac{1}{2\tau} \left[1 - \frac{\gamma}{2} \sigma_j (\sigma_{j-1} + \sigma_{j+1}) \right] \quad (2.83)$$

となる. ここで $\gamma \equiv \tanh 2K$ である.

単一スピンプリップモデルにおいてスピンの平均値

$$q_j(t) \equiv \langle \sigma_j \rangle_t = \sum_{\{\sigma\}} \sigma_j P(\{\sigma\}, t) \quad (2.84)$$

*7

の時間発展を調べよう. 式 (2.77) に σ_j をかけて和をとることにより

$$\frac{dq_j(t)}{dt} = -2 \sum_{\{\sigma\}} \sigma_j w_j(\sigma_j) P(\{\sigma\}, t) \quad (2.85)$$

の結果を得る (問題 2.3 参照). 1次元系では

$$\frac{dq_j}{dt} = -\frac{1}{\tau} \sum_{\{\sigma\}} \sigma_j \left[1 - \frac{\gamma}{2} \sigma_j (\sigma_{j-1} + \sigma_{j+1}) \right] P(\{\sigma\}, t) \quad (2.86)$$

となるので, q_j は方程式

$$\frac{dq_j}{dt} = -\frac{1}{\tau} \left[q_j - \frac{\gamma}{2} (q_{j-1} + q_{j+1}) \right] \quad (2.87)$$

を満たす.

2.4.2 高分子の局所運動モデル

次に, 高分子のボンド-ビーズモデルを用いて内部運動を記述するモデルを考えよう (図 2.3). i 番ビーズの位置ベクトルを \mathbf{x}_i とすると n 個のビーズの連なった鎖のモデルでは x は全座標

$$x = \{\mathbf{x}_1 \cdots \mathbf{x}_n\} \quad (2.88)$$

である. 第 0 ビーズは原点に固定されているものとする. $i-1$ 番ビーズと i 番ビーズを結ぶボンドベクトルを

$$\boldsymbol{\sigma}_i \equiv \mathbf{x}_i - \mathbf{x}_{i-1} \quad (2.89)$$

とすると, 系の状態は $x \equiv \{\boldsymbol{\sigma}_1, \cdots, \boldsymbol{\sigma}_n\}$ のように, ボンドベクトルを使用して表すこともできる.

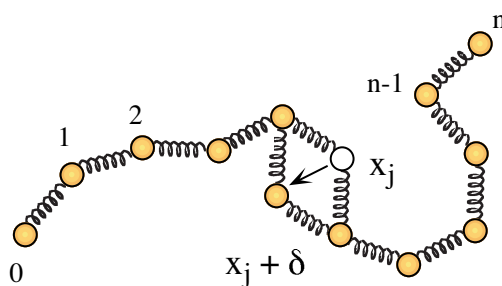


図 2.3 高分子のボンド-ビーズモデルと内部回転運動.

系のハミルトニアンは

$$\mathcal{H}(\{\boldsymbol{\sigma}\}) = \sum_{i < j} \phi(r_{ij}) \quad (2.90)$$

で与えられる. ここで $r_{ij} \equiv |\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|$ は i 番ビーズと j 番ビーズとの距離, $\phi(r)$ はビーズ間の相互作用のポテンシャルである.

以下では、ビーズ i がビーズ $i-1$ と $i+1$ を結ぶ軸の回りに角度 ϕ だけ回転するような局所運動を調べよう。マスター方程式は

$$\begin{aligned} \frac{\partial P}{\partial t} = & \sum_i \int \int w_i(\boldsymbol{\sigma}_i, \boldsymbol{\sigma}_{i+1} | \boldsymbol{\sigma}'_i, \boldsymbol{\sigma}'_{i+1}) P(\cdots, \boldsymbol{\sigma}'_i, \boldsymbol{\sigma}'_{i+1}, \cdots, t) d\boldsymbol{\sigma}'_i d\boldsymbol{\sigma}'_{i+1} \\ & - \left(\sum_i \int \int w_i(\boldsymbol{\sigma}'_i, \boldsymbol{\sigma}'_{i+1} | \boldsymbol{\sigma}_i, \boldsymbol{\sigma}_{i+1}) d\boldsymbol{\sigma}'_i d\boldsymbol{\sigma}'_{i+1} \right) P(\cdots, \boldsymbol{\sigma}_i, \boldsymbol{\sigma}_{i+1}, \cdots, t) \end{aligned} \quad (2.91)$$

以下では簡単のためにビーズ間の相互作用がなく、平衡状態では高分子はあらゆるコンホメーションを等確率で実現するマイクロカノニカル分布を仮定する。詳細つり合い条件は、遷移確率の対称性

$$w_i(\boldsymbol{\sigma}_i, \boldsymbol{\sigma}_{i+1} | \boldsymbol{\sigma}'_i, \boldsymbol{\sigma}'_{i+1}) = w_i(\boldsymbol{\sigma}'_i, \boldsymbol{\sigma}'_{i+1} | \boldsymbol{\sigma}_i, \boldsymbol{\sigma}_{i+1}) \quad (2.92)$$

を保障する。

回転移動の前後でのボンドベクトルの変化は

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\sigma}'_i &= \boldsymbol{\sigma}_i \cos^2 \frac{\phi}{2} + \boldsymbol{\sigma}_{i+1} \sin^2 \frac{\phi}{2} + (\boldsymbol{\sigma}_i \times \boldsymbol{\sigma}_{i+1}) \frac{\sin \phi}{\sqrt{2(1 + \boldsymbol{\sigma}_i \cdot \boldsymbol{\sigma}_{i+1})}} \\ &\equiv f(\boldsymbol{\sigma}_i, \boldsymbol{\sigma}_{i+1}, \phi) \end{aligned} \quad (2.93)$$

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\sigma}'_{i+1} &= \boldsymbol{\sigma}_i \sin^2 \frac{\phi}{2} + \boldsymbol{\sigma}_{i+1} \cos^2 \frac{\phi}{2} - (\boldsymbol{\sigma}_i \times \boldsymbol{\sigma}_{i+1}) \frac{\sin \phi}{\sqrt{2(1 + \boldsymbol{\sigma}_i \cdot \boldsymbol{\sigma}_{i+1})}} \\ &\equiv f(\boldsymbol{\sigma}_{i+1}, \boldsymbol{\sigma}_i, \phi) \end{aligned} \quad (2.94)$$

のように表せる。これから遷移確率は

$$w_i(\boldsymbol{\sigma}'_i, \boldsymbol{\sigma}'_{i+1} | \boldsymbol{\sigma}_i, \boldsymbol{\sigma}_{i+1}) = \int_{-\pi}^{\pi} \delta(\boldsymbol{\sigma}'_i - f(\boldsymbol{\sigma}_i, \boldsymbol{\sigma}_{i+1}, \phi)) \delta(\boldsymbol{\sigma}'_{i+1} - f(\boldsymbol{\sigma}_{i+1}, \boldsymbol{\sigma}_i, \phi)) d\phi \quad (2.95)$$

となり、当然ながら対称性を満たしている。この遷移確率を用いると、ボンドベクトルの平均値

$$\mathbf{q}_j(t) \equiv \langle \boldsymbol{\sigma}_j \rangle_t = \int \cdots \int \boldsymbol{\sigma}_j P(\{\boldsymbol{\sigma}\}, t) \quad (2.96)$$

は時間発展方程式

$$\frac{d\mathbf{q}_j}{dt} = -\alpha'(2\mathbf{q}_j - \mathbf{q}_{j-1} - \mathbf{q}_{j+1}) \quad (2.97)$$

にしたがうことがわかる。ここで定数 α' は

$$\alpha' \equiv \alpha \int_{-\pi}^{\pi} g(\phi) \sin^2 \frac{\phi}{2} d\phi \quad (2.98)$$

で、 $g(\phi)$ はジャンプする角度がランダムな場合の角度分布関数である。とくに角度分布関数が $\phi=0$ の回りで鋭いピークをもつような場合には、局所運動はボンドの拡散運動となり、対応する拡散係数は

$$\alpha' = \alpha \langle \phi^2 \rangle / 4 \quad (2.99)$$

で与えられる。

このような方程式は、ビーズが線型バネで結合された鎖（ビーズ-バネモデル）の分子運動と類似しているため、その詳細はまとめて第6章で調べることにする。

2.4.3 モンテカルロシミュレーションと重み付きサンプリング法

マスター方程式の解が十分に時間が経過すると平衡状態を実現することを使って、メトロポリス^{*8}は平衡状態の性質を調べる分子シミュレーションの方法を開発した。その方法は物理系は勿論、生物、化学、経済その他いろいろな系に応用され、今日ではモンテカルロシミュレーションと総称されている。ここではその原理を、相互作用する N 個の粒子系を例にとって説明する。

遷移確率の選び方 温度 T の熱浴中におかれた N 個の粒子系を考え、粒子の位置座標を $\{\mathbf{r}\}$ で表す。時刻 t における系の状態が $\{\mathbf{r}\}$ である確率 $P(\{\mathbf{r}\}, t)$ は、マルコフ過程の時間発展方程式

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\{\mathbf{r}\}, t) = \sum_{\{\mathbf{r}'\}} W(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{r}'\}) P(\{\mathbf{r}'\}, t) - \sum_{\{\mathbf{r}'\}} W(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{r}'\}) P(\{\mathbf{r}\}, t) \quad (2.100)$$

にしたがう。ここで $W(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{r}'\})$ は単位時間に系の状態が $\{\mathbf{r}\}$ から $\{\mathbf{r}'\}$ に変化する**遷移確率**である。

時間が十分に経過すると系は平衡分布 $P_0(\{\mathbf{r}\})$ に達する。詳細つり合いの条件は

$$W(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{r}'\}) P_0(\{\mathbf{r}'\}) = W(\{\mathbf{r}'\}, \{\mathbf{r}\}) P_0(\{\mathbf{r}\}) \quad (2.101)$$

が成立しているものとして $W(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{r}'\})$ である。

重み付きサンプリング法 通常用いられているメトロポリス法では、状態 $\{\mathbf{r}\}$ にある粒子 i を一辺が $2\delta r_{\max}$ の立方体の領域 \mathcal{R} 内の 1 点に等確率で変位させることにより、新しい状態 $\{\mathbf{r}'\}$ を生成させる。以下に述べる試行的な配置の採択率が適切な値になるように δr_{\max} をパラメータとして調節する。

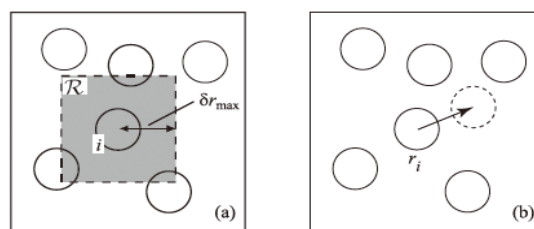


図 2.4 遷移確率中の対称因子 α の決め方. (a) 状態 $\{\mathbf{r}\}$ において任意に選んだ粒子 i を領域 \mathcal{R} 内の他点へ変位させることにより, (b) 状態 $\{\mathbf{r}'\}$ が生成される.

カノニカルアンサンブルに対するメトロポリス法のアルゴリズムの主要な部分は次のようになる：

1. 状態 $\{\mathbf{r}\}$ にある系の中から粒子を 1 個選ぶ
2. その粒子を領域 \mathcal{R} 内の位置にランダムに変位させ、試行的な配置 $\{\mathbf{r}'\}$ を生成する

*8

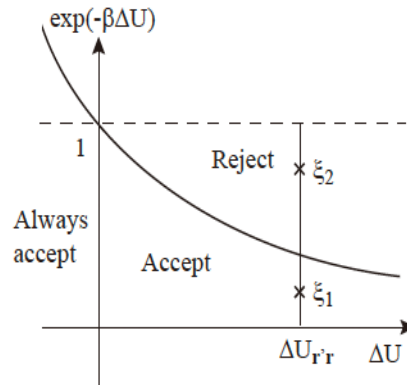


図 2.5 モンテカルロ法における遷移の判定. エネルギー差のボルツマン因子 $\exp(-\beta\Delta U)$ と乱数とを用いる.

3. 配置 $\{\mathbf{r}'\}$ での系のポテンシャルエネルギー $U(\{\mathbf{r}'\})$ を計算し, 元の状態とのエネルギー差 $\Delta U = U(\{\mathbf{r}'\}) - U(\{\mathbf{r}\})$ を計算する
4. $\Delta U \leq 0$ であれば, 配置 $\{\mathbf{r}'\}$ を次の新しい配置として採用し, ステップ 1 からくり返す
5. $\Delta U > 0$ であれば, $[0, 1)$ 区間の乱数 ξ を発生させ
 - (a) $e^{-\beta\Delta U} > \xi$ ならば, 配置 $\{\mathbf{r}'\}$ を次の新しい配置として採用し, ステップ 1 からくり返す
 - (b) $e^{-\beta\Delta U} \leq \xi$ ならば, 配置 $\{\mathbf{r}'\}$ を採用せずに棄却し, 変位前の $\{\mathbf{r}\}$ を次の配置として採用してステップ 1 からくり返す

ステップ 4,5 の判定の様子を図 2.5 に示す. 基本は, ボルツマン因子 $e^{-\beta\Delta U}$ と乱数 ξ を比較して

$$e^{-\beta\Delta U} > \xi \quad (2.102)$$

であれば配置 $\{\mathbf{r}'\}$ を新しい状態として採用する. $\Delta U \leq 0$ の時には必ず上式を満たすので, 乱数の生成や指数関数の計算の手間を省いて $\{\mathbf{r}'\}$ を採用することができる. これがステップ 4 である. $\Delta U > 0$ の場合には乱数を発生させ, その値が図 2.5 の ξ_1 ように $e^{-\beta\Delta U} > \xi_1$ であれば状態 $\{\mathbf{r}'\}$ を新しい配置として採用し, 逆に ξ_2 のように $e^{-\beta\Delta U} \leq \xi_2$ の場合には $\{\mathbf{r}'\}$ を棄却する. これがステップ 5 である.

モンテカルロ法では上記の 1 粒子に対する試行 N 回 (N は系中の全粒子数) を **1 モンテカルロステップ** (MCS) とし, 試行の階数を表現することが多い.

● 問題 2.3

- (1) グラウバーの遷移確率 (??) とメトロポリスの遷移確率が詳細釣り合いの条件を満たすことを確かめよ.
- (2) 式 (2.67) で定義された H 関数について増大則を証明せよ.

- (3) 久保亮五によると*9, 任意の上に凸な関数 $C(x)$ を用いて H 関数を

$$H(t) \equiv \sum_x P_1(x, t) C\left(\frac{P_2(x, t)}{P_1(x, t)}\right)$$

について, 定常, 非定常過程をとわず H 定理 $dH(t)/dt \geq 0$ が成立する. このことの証明を試みよ. 証明には凸関数について平均の C 値が C 値の平均より常に大きいという不等式

$$C\left(\sum_i p_i x_i\right) \geq \sum_i p_i C(x_i)$$

が成立することを用いよ. ここで, p_i は変数 x_i の実現確率とする. 実際には対称化した H 関数

$$H(t) \equiv \sum_x \left[P_1(x, t) C\left(\frac{P_2(x, t)}{P_1(x, t)}\right) + P_2(x, t) C\left(\frac{P_1(x, t)}{P_2(x, t)}\right) \right]$$

を用いる場合が多い. 特に関数 C として $C(\xi) = -\xi \ln \xi$ を採用した場合には上記の本文通りとなる.

- (4) グラウバーモデルにおいて, スピンの平均値が時間発展式 (2.85) にしたがうことを示せ.
 (5) 母関数

$$F(\lambda, t) \equiv \sum_{k=-\infty}^{\infty} \lambda^k q_k(t)$$

を用いて, 方程式 (2.87) の解が

$$q_j(t) = e^{-t/\tau} \sum_{k=-\infty}^{\infty} q_k(0) I_{j-k}(\gamma t/\tau)$$

となることを示せ. ここで $I(z)$ は変形ベッセル関数で, 展開式

$$e^{z(\lambda+1/\lambda)/2} = \sum_{k=-\infty}^{\infty} \lambda^k I_k(z)$$

が成立する. とくに初期条件が $q_k(0) = \delta_{k,0}$ の場合, 平均値はどのような振る舞いをするか.

- (6) 高分子の局所運動におけるボンダベクトルの時間発展式 (??) を導け.

*9 久保亮五, 数理解析研究所講究録 第 367 巻 1979 年 50-93