第 10 回　非平衡統計物理『確率過程の理論 – マスター方程式からフォッカー・プランク方程式まで』

理学部　物理科学科　齊藤国靖

2024 年 6 月 24 日

ルーヴィル方程式の方法は位相空間内の点（正準変数の組）の運動を基礎とする．点の運動は正準方程式によって定められ，適当な初期条件を与えれば，任意の時刻の点の位置と分布関数を予測することが原理的には可能である．この様に，初期条件を与えて，その後の時間発展の様子を知ることができる場合を**決定論的**であるという．一方，多数の粒子が織り成す複雑な運動を適当な尺度で粗視化し，注目する物理量の時間発展を**確率論的**に捉える方法がある．本講では，後者の方法について解説する．

1　はじめに

確率を用いて物理現象を扱うための準備から始めよう．まず，確率によって値が決まる変数 x のことを**確率変数**という．例えば，サイコロの目を $x = 1, \ldots, 6$ で表すと，x がどの値になるかはいずれも 1/6 の確率で決まる．そこで，連続的な確率変数 x を考え，x が $x \sim x + dx$ の間に見出される確率を

$$P(x)dx \tag{1}$$

と定義する．ここで，$P(x)$ は確率の密度に相当するもので，**確率分布関数**（あるいは単に**分布関数**）と呼ばれる．式 (1) は確率であるから，全ての場合について足し合わせると 1 になる．但し，いまは確率変数が連続としているので，全ての場合についての足し算は積分となり，

$$\int_{-\infty}^{\infty} P(x)dx = 1 \tag{2}$$

が成り立つ．これを，$P(x)$ の**規格化条件**という．

サイコロを何回も振るとき，出る目の値 x は各回で様々な値をとるだろう．例えば，1 回目の値が $x_1 = 2$，2 回目の値が $x_2 = 5$，3 回目の値が $x_3 = 1$, ... の様に，回数を x の添え字で表すと，出た目を順番に並べたもの

$$x_1, x_2, x_3, \ldots \tag{3}$$

は数列とみなせる．さらに，1 回目を振る時刻を t_1，2 回目を振る時刻を t_2，3 回目を振る時刻を t_3，... の様に，サイコロを振るタイミングを離散的な時刻

$$t_1 < t_2 < t_3 < \dots \tag{4}$$

で表せば，式 (3) の数列は時間 t に依存した確率変数 $x(t)$ を導入して

$$x(t_1), x(t_2), x(t_3), \dots \tag{5}$$

と表すこともできる．この様に，時間が離散的であれ連続的であれ，確率変数の変化を時系列で表したものを**確率過程**という．

2　確率過程の理論

確率過程に関するいくつかの基本的な理論を説明する．簡単のため，時間が離散的な場合を考え，時刻 t_k における確率変数を $x_k \equiv x(t_k)$ とする．但し，図 1 の様に，時刻の大小関係は

$$t_1 < t_2 < t_3 < \dots < t_{k-1} < t_k < \dots \tag{6}$$

とする．さらに，いま考えている時系列

$$x_1, x_2, x_3, \dots, x_{k-1}, x_k, \dots \tag{7}$$

において，x_k の値は直前の x_{k-1} の値によって決まり，それ以前の $x_1, x_2, x_3, \dots$（図 1 の網掛け部分）とは無関係であるとする．この様な確率過程を**マルコフ過程**という．また，式 (1) を拡張し，時刻 t_{k-1} に確率変数が $x_{k-1} \sim x_{k-1} + dx_{k-1}$ の間にある確率を

$$P(x_{k-1}, t_{k-1}) dx_{k-1} \tag{8}$$

としておく．

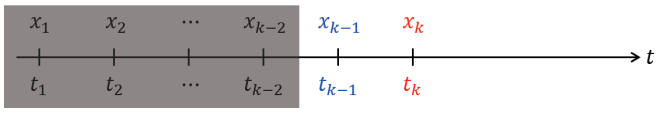

図 1

マルコフ過程を詳しく調べるため，時刻 t_{k-1} に $x_{k-1} \sim x_{k-1} + dx_{k-1}$ の間にあった確率変数が，時刻 t_k に $x_k \sim x_k + dx_k$ の間に収まる確率を計算しよう．まず，t_{k-1} での状態は式 (8) の確率で実現する．さらに，x_{k-1} から x_k に遷移する確率を $W(x_k|x_{k-1})$ とすると，求める確率は

$$W(x_k|x_{k-1}) P(x_{k-1}, t_{k-1}) dx_k dx_{k-1} \tag{9}$$

である．ここで，$W(x_k|x_{k-1})$ は確率変数が t_{k-1} で x_{k-1} であるという制約付きの確率であるから，**条件付き確率**と呼ばれるものに等しい．また，式 (9) の t_{k-1} における制約を取り払うため，

x_{k-1} の全範囲で積分すると[*1]，単に確率変数が t_k で $x_k \sim x_k + dx_k$ の間にある確率と等しくなる．dx_k を省いて，これを分布関数で表すと，次が成り立つ．

チャップマン・コルモゴロフ方程式

$$P(x_k, t_k) = \int W(x_k|x_{k-1})P(x_{k-1}, t_{k-1})dx_{k-1} \tag{10}$$

式 (10) は $P(x_k, t_k)$ を $P(x_{k-1}, t_{k-1})$ で表す漸化式であるから，これを繰り返し使うと

$$P(x_k, t_k) = \int \cdots \int W(x_k|x_{k-1})W(x_{k-1}|x_{k-2}) \cdots W(x_2|x_1)P(x_1, t_1)dx_{k-1} \cdots dx_1 \tag{11}$$

が得られる．従って，マルコフ過程の分布関数は初期条件 $P(x_1, t_1)$ から逐次的に求めることができ，式 (11) の様なつながりを**マルコフ連鎖**という．

2.1　マスター方程式

次に，時間が連続的な場合を考えるため，式 (10) の x_{k-1}, x_k をそれぞれ x', x とし，t_{k-1}, t_k をそれぞれ t, $t + \Delta t$ とすると，チャップマン・コルモゴロフ方程式は

$$P(x, t + \Delta t) = \int W(x|x')P(x', t)dx' \tag{12}$$

となる．ここで，x' が x に遷移する確率 $W(x|x')$，または x が x' に遷移する確率 $W(x'|x)$ は次の規格化条件を満たす．

$$\int_{-\infty}^{\infty} W(x'|x)dx' = 1 \tag{13}$$

これは，ある状態 x が任意の状態 $x' = -\infty \sim \infty$ に遷移する確率が 1 であるという自明な結果であり（図 2），$x' = x$ の場合（つまり，値が変化しない場合）も含んでいることに注意しよう．

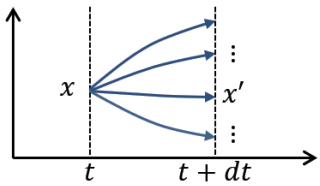

図 2

[*1] これは x_{k-1} の全ての可能性を考えることと同じである．

式 (12) から $P(x,t)$ を差し引き，式 (13) を使うと

$$\begin{aligned} P(x,t+\Delta t)-P(x,t) &= \int W(x|x')P(x',t)dx' - P(x,t)\int W(x'|x)dx' \\ &= \int W(x|x')P(x',t)dx' - \int W(x'|x)P(x,t)dx' \\ &= \int \left[W(x|x')P(x',t) - W(x'|x)P(x,t)\right]dx' \end{aligned} \tag{14}$$

が得られる．そこで，上式の両辺を Δt で割って，**遷移率**

$$T(x|x') \equiv \lim_{\Delta t\to 0}\frac{W(x|x')}{\Delta t} \tag{15}$$

を導入すると，式 (14) は

マスター方程式

$$\frac{\partial}{\partial t}P(x,t) = \int \left[T(x|x')P(x',t) - T(x'|x)P(x,t)\right]dx' \tag{16}$$

となる．ここで，マスター方程式の右辺の被積分関数の第 1 項は<u>確率変数 x への流入</u>を表し，第 2 項は<u>x からの流出</u>を表していることに注意しよう．

2.2　フォッカー・プランク方程式

マスター方程式 (16) の両辺に任意の関数 $h(x)$ を掛けて x で積分すると，

$$\begin{aligned} \int h(x)\frac{\partial}{\partial t}P(x,t)dx &= \int h(x)\int \left[T(x|x')P(x',t) - T(x'|x)P(x,t)\right]dx'dx \\ &= \iint h(x)T(x|x')P(x',t)dx'dx - \iint h(x)T(x'|x)P(x,t)dxdx' \end{aligned} \tag{17}$$

となる．上式の右辺の第 1 項で，積分変数 x と x' を入れ替えて書くと

$$\iint h(x)T(x|x')P(x',t)dx'dx = \iint h(x')T(x'|x)P(x,t)dxdx'$$

であるから，式 (17) は

$$\begin{aligned} \int h(x)\frac{\partial}{\partial t}P(x,t)dx &= \iint \left[h(x')T(x'|x)P(x,t) - h(x)T(x'|x)P(x,t)\right]dxdx' \\ &= \iint \left[h(x') - h(x)\right]T(x'|x)P(x,t)dxdx' \end{aligned} \tag{18}$$

となる．そこで，2 つの確率変数の差が十分小さい（$\Delta x \equiv x' - x \ll 1$）として，テイラー展開

$$h(x') - h(x) = \sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n!}\frac{\partial^n h}{\partial x^n}\Delta x^n \tag{19}$$

を用いると，式 (18) は

$$\int h(x)\frac{\partial}{\partial t}P(x,t)dx = \iint \sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n!}\frac{\partial^n h}{\partial x^n}\Delta x^n T(x'|x)P(x,t)dxdx' \tag{20}$$

となる．上式の右辺を n 回だけ部分積分し，**表面項**がゼロになること[*2]を用いると，

$$\begin{aligned}
&\iint \sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n!}\frac{\partial^n h}{\partial x^n}\Delta x^n T(x'|x)P(x,t)dxdx' \\
&= \iint h(x)\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(-1)^n}{n!}\frac{\partial^n}{\partial x^n}\left[\Delta x^n T(x'|x)P(x,t)\right]dxdx' \\
&= \int h(x)\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(-1)^n}{n!}\frac{\partial^n}{\partial x^n}\left[\int \Delta x^n T(x'|x)dx' P(x,t)\right]dx \\
&\equiv \int h(x)\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(-1)^n}{n!}\frac{\partial^n}{\partial x^n}\left[\alpha_n(x)P(x,t)\right]dx
\end{aligned} \tag{21}$$

が得られる．但し，

Δx の n 次モーメント

$$\alpha_n(x) \equiv \int \Delta x^n T(x'|x)dx' \tag{22}$$

を定義した．従って，式 (18) は

$$\int h(x)\frac{\partial}{\partial t}P(x,t)dx = \int h(x)\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(-1)^n}{n!}\frac{\partial^n}{\partial x^n}\left[\alpha_n(x)P(x,t)\right]dx \tag{23}$$

となり，任意の関数 $h(x)$ に対して成立するので，両辺の被積分関数を比較して

クラマース・モヤル展開

$$\frac{\partial}{\partial t}P(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty}\frac{(-1)^n}{n!}\frac{\partial^n}{\partial x^n}\left[\alpha_n(x)P(x,t)\right] \tag{24}$$

が得られる．これは，分布関数の時間発展を無限級数で表したものであり，例えば $n > 2$ の項を無視すると，式 (24) は

フォッカー・プランク方程式

$$\frac{\partial}{\partial t}P(x,t) = -\frac{\partial}{\partial x}\left[\alpha_1(x)P(x,t)\right] + \frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\left[\alpha_2(x)P(x,t)\right] \tag{25}$$

となる．フォッカー・プランク方程式の右辺の第 2 項は**拡散方程式**と同じ形であり，第 1 項はそれに付加された**ドリフト項**の形をしている．

[*2] $x = \pm\infty$ で $P(\pm\infty,t) = 0$ および $\partial^n P(\pm\infty,t)/\partial x^n = 0$ $(n \geq 1)$ となることによる．

3　ブラウン運動

物理現象を確率過程として扱う典型的な例として**ブラウン運動**がある．ブラウン運動とは，溶媒に浸っている重い粒子（ブラウン粒子）が示す不規則な運動のことで，不規則な運動の原因は多数の溶媒分子が絶えず粒子に衝突しているからである（図 3 左）．ある時刻 t に粒子が溶媒分子から受ける力の合力を $\boldsymbol{R}(t)$ とすると，粒子はあらゆる方向から，あらゆる大きさの力を受けるため，$\boldsymbol{R}(t)$ の時間変化はランダムででたらめに見える．この様な合力 $\boldsymbol{R}(t)$ は**揺動力**と呼ばれ，多数の溶媒分子の運動を平均化，あるいは粗視化して得られる力のモデルである．また，溶媒は一様で特別な方向を持たないとすると，$\boldsymbol{R}(t)$ の平均値はゼロ

$$\langle \boldsymbol{R}(t) \rangle = \boldsymbol{0} \tag{26}$$

である．但し，$\langle \ldots \rangle$ は統計平均を表す．図 3 右は $\boldsymbol{R}(t)$ のランダムででたらめな時間変化を模式的に描いたものであるが，その様子は確率変数の時系列に似ている点に注意しよう．

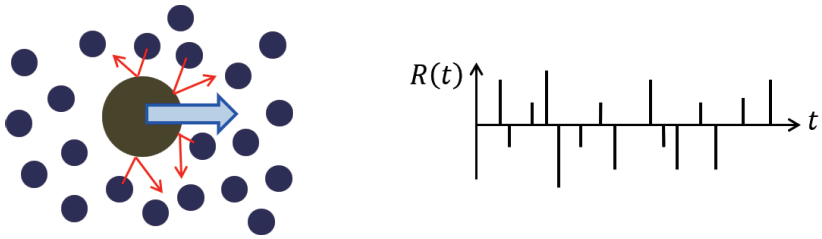

図 3

3.1　ランジュバン方程式

ブラウン粒子の不規則な運動を表す運動方程式を考えてみよう．粒子には溶媒分子の衝突による揺動力 $\boldsymbol{R}(t)$ に加え，溶媒中を速度 $\boldsymbol{v}(t)$ で進むときの粘性力も働く．このとき，粒子の質量を m，粘性係数を γ とすると，粒子の運動方程式は

ランジュバン方程式

$$m\frac{d}{dt}\boldsymbol{v}(t) = -m\gamma\boldsymbol{v}(t) + \boldsymbol{R}(t) \tag{27}$$

で与えられる．ここで，右辺の揺動力のため，粒子の速度の時間発展は不規則なものとなる[*3]．

揺動力の時間変化はランダムででたらめに見えるので，時間が経てば揺動力の間には何の関係もなくなると考えられる．これは，異なる時刻における揺動力の**時間相関**がゼロであると言い換える

[*3] この様に，確率変数を含む微分方程式のことを**確率微分方程式**という．

ことができ，式で表すと

$$\langle \boldsymbol{R}(t) \cdot \boldsymbol{R}(0) \rangle = 2R_0 \delta(t) \tag{28}$$

となる．ここで，式 (28) を $t = 0 \sim \infty$ まで積分すると

$$\int_0^\infty \langle \boldsymbol{R}(t) \cdot \boldsymbol{R}(0) \rangle \, dt = R_0 \tag{29}$$

である[*4]．また，揺動力は粒子の速度と相関がないとして，

$$\langle \boldsymbol{R}(t) \cdot \boldsymbol{v}(0) \rangle = 0 \tag{30}$$

とする．ところで，ランジュバン方程式 (27) は $\boldsymbol{v}(t)$ の 1 階微分方程式であり，その解は

$$\boxed{\boldsymbol{v}(t) = \left\{ \boldsymbol{v}(0) + \frac{1}{m} \int_0^t e^{\gamma t'} \boldsymbol{R}(t') dt' \right\} e^{-\gamma t} \qquad (31)}$$

で与えられる．従って，式 (30), (31) より，速度の時間相関は

$$\frac{\langle \boldsymbol{v}(t) \cdot \boldsymbol{v}(0) \rangle}{\langle \boldsymbol{v}(0) \cdot \boldsymbol{v}(0) \rangle} = e^{-\gamma t} \tag{32}$$

となり，<u>指数関数的に減衰する</u>．式 (28) の揺動力の時間相関がデルタ関数 $\delta(t)$ で与えらえれるのに対し，式 (32) の速度の時間相関は指数関数 $e^{-\gamma t}$ であることに注意しよう．

3.2　揺動散逸定理

ランジュバン方程式 (27) にある粘性係数 γ と揺動力 $\boldsymbol{R}(t)$ は実は無関係ではない．これを示すため，式 (31) を用いて粒子の速度の 2 乗平均を計算すると

$$\begin{aligned}
\left\langle \boldsymbol{v}(t)^2 \right\rangle &= \left\langle \boldsymbol{v}(0)^2 \right\rangle e^{-2\gamma t} + \frac{2e^{-2\gamma t}}{m} \int_0^t e^{\gamma t'} \langle \boldsymbol{R}(t') \cdot \boldsymbol{v}(0) \rangle \, dt' \\
&\quad + \frac{e^{-2\gamma t}}{m^2} \int_0^t dt' \int_0^t dt'' e^{\gamma(t'+t'')} \langle \boldsymbol{R}(t') \cdot \boldsymbol{R}(t'') \rangle \\
&= \left\langle \boldsymbol{v}(0)^2 \right\rangle e^{-2\gamma t} + \frac{e^{-2\gamma t}}{m^2} \int_0^t dt' \int_0^t dt'' e^{\gamma(t'+t'')} \langle \boldsymbol{R}(t') \cdot \boldsymbol{R}(t'') \rangle
\end{aligned} \tag{33}$$

となる．但し，式 (30) を用いた．ここで，時間差 $\tau \equiv t'' - t'$ を導入し，式 (28) が定常状態で成り立つため，時間並進した表式

$$\langle \boldsymbol{R}(t' + \tau) \cdot \boldsymbol{R}(t') \rangle = 2R_0 \delta(\tau) \tag{34}$$

[*4] $\int_0^\infty \delta(t) dt = 1/2$ を用いた．

を用いると，t', t'' に関する重積分は

$$\begin{aligned}\int_0^t dt' \int_0^t dt'' e^{\gamma(t'+t'')} \langle \boldsymbol{R}(t') \cdot \boldsymbol{R}(t'') \rangle &= \int_0^t dt' \int_{-t'}^{t-t'} d\tau e^{\gamma(2t'+\tau)} \langle \boldsymbol{R}(t') \cdot \boldsymbol{R}(t'+\tau) \rangle \\ &= 2R_0 \int_0^t dt' \int_{-t'}^{t-t'} d\tau e^{\gamma(2t'+\tau)} \delta(\tau) \\ &= 2R_0 \int_0^t dt' e^{2\gamma t'} \\ &= \frac{R_0}{\gamma} \left(e^{2\gamma t} - 1\right) \end{aligned} \tag{35}$$

と計算できる．但し，t' の積分範囲が $0 \leq t' \leq t$ なので，$\tau = 0$ は τ の積分範囲 $-t' \leq \tau \leq t - t'$ に含まれる点に注意．よって，式 (35) を (33) に代入し，

$$\left\langle \boldsymbol{v}(t)^2 \right\rangle = \left\langle \boldsymbol{v}(0)^2 \right\rangle e^{-2\gamma t} + \frac{R_0}{m^2 \gamma} \left(1 - e^{-2\gamma t}\right) \tag{36}$$

が得られる．

次に，ブラウン粒子が溶媒とともに熱平衡状態にあるとすると，運動エネルギーの平均値より，

$$\begin{aligned} \frac{m}{2} \left\langle \boldsymbol{v}(t)^2 \right\rangle = \frac{m}{2} \left\langle \boldsymbol{v}(0)^2 \right\rangle &= \frac{3}{2} k_B T \\ \therefore \left\langle \boldsymbol{v}(t)^2 \right\rangle = \left\langle \boldsymbol{v}(0)^2 \right\rangle &= \frac{3k_B T}{m} \end{aligned} \tag{37}$$

が成り立つ．これを式 (36) に代入すると

$$\begin{aligned} \frac{3k_B T}{m} &= \frac{3k_B T}{m} e^{-2\gamma t} + \frac{R_0}{m^2 \gamma} \left(1 - e^{-2\gamma t}\right) \\ &\longrightarrow \frac{R_0}{m^2 \gamma} \quad (t \to \infty) \end{aligned} \tag{38}$$

となる．但し，$t \to \infty$ は長時間極限を表す．従って，式 (38) を γ について解くと

$$\gamma = \frac{R_0}{3mk_B T}$$

となる．さらに，式 (29) を用いて R_0 を書き直すと

揺動散逸定理

$$\gamma = \frac{1}{3mk_B T} \int_0^\infty \langle \boldsymbol{R}(t) \cdot \boldsymbol{R}(0) \rangle \, dt \tag{39}$$

が得られる[*5]．ここで，粒子のエネルギー散逸を表す粘性係数が揺動力の時間相関の積分で与えられており，ミクロ（右辺）とマクロ（左辺）をつなぐ式であるという点が重要である．

[*5] 正しくは，式 (39) は揺動散逸定理の一つである．

3.3　拡散係数

時刻 $t=0$ で原点にあったブラウン粒子が揺動力によってどのぐらい移動できるか調べよう．まず，ランジュバン方程式 (27) と粒子の位置 $\boldsymbol{r}(t)$ の内積をとり，統計平均を計算すると

$$m\left\langle \boldsymbol{r}(t)\cdot\frac{d}{dt}\boldsymbol{v}(t)\right\rangle = -m\gamma\left\langle \boldsymbol{r}(t)\cdot\boldsymbol{v}(t)\right\rangle + \left\langle \boldsymbol{r}(t)\cdot\boldsymbol{R}(t)\right\rangle \tag{40}$$

となる．ここで，ベクトルの微分に関する関係式

$$\begin{aligned}\boldsymbol{r}(t)\cdot\frac{d}{dt}\boldsymbol{v}(t) &= \frac{1}{2}\frac{d^2}{dt^2}\boldsymbol{r}(t)^2 - \boldsymbol{v}(t)^2\\ \boldsymbol{r}(t)\cdot\boldsymbol{v}(t) &= \frac{1}{2}\frac{d}{dt}\boldsymbol{r}(t)^2\end{aligned}$$

と，揺動力は粒子の位置と相関がないこと

$$\left\langle \boldsymbol{r}(t)\cdot\boldsymbol{R}(t)\right\rangle = 0 \tag{41}$$

を用いると，式 (40) は

$$m\left\langle \frac{1}{2}\frac{d^2}{dt^2}\boldsymbol{r}(t)^2\right\rangle - m\left\langle \boldsymbol{v}(t)^2\right\rangle = -m\gamma\left\langle \frac{1}{2}\frac{d}{dt}\boldsymbol{r}(t)^2\right\rangle$$

$$\begin{aligned}\therefore \frac{d^2}{dt^2}\left\langle \boldsymbol{r}(t)^2\right\rangle + \gamma\frac{d}{dt}\left\langle \boldsymbol{r}(t)^2\right\rangle &= 2\left\langle \boldsymbol{v}(t)^2\right\rangle\\ &= \frac{6k_BT}{m}\end{aligned} \tag{42}$$

となる．但し，式 (37) を代入した．式 (42) は粒子の**平均二乗変位** $\left\langle \boldsymbol{r}(t)^2\right\rangle$ の 2 階微分方程式なので，これを解くと

$$\left\langle \boldsymbol{r}(t)^2\right\rangle = \frac{6k_BT}{m\gamma}\left(t - \frac{1}{\gamma} + \frac{1}{\gamma}e^{-\gamma t}\right) \tag{43}$$

が得られる．そこで，$\gamma t \ll 1$ のとき $e^{-\gamma t} \simeq 1-\gamma t+(\gamma t)^2/2$，$\gamma t \gg 1$ のとき $e^{-\gamma t}\simeq 0$ となる近似を使うと，平均二乗変位は

$$\boxed{\left\langle \boldsymbol{r}(t)^2\right\rangle \approx \begin{cases}\frac{3k_BT}{m}t^2 & (\gamma t \ll 1)\\ \frac{6k_BT}{m\gamma}t & (\gamma t \gg 1)\end{cases}} \tag{44}$$

の様に振る舞うことが解る（図 4）．つまり，ブラウン粒子の平均的な移動距離 $\sqrt{\left\langle \boldsymbol{r}(t)^2\right\rangle}$ は，最初のうちは（$\gamma t \ll 1$）時間 t に比例して大きくなるが，時間が経つと（$\gamma t \gg 1$）時間の平方根 $\sqrt{t}$ に比例する様になり，粒子の移動が鈍化するのが解る．なお，時間が経って移動距離が $\sqrt{t}$ に比例（あるいは平均二乗変位が t に比例）する様になることを，粒子が**拡散する**という．

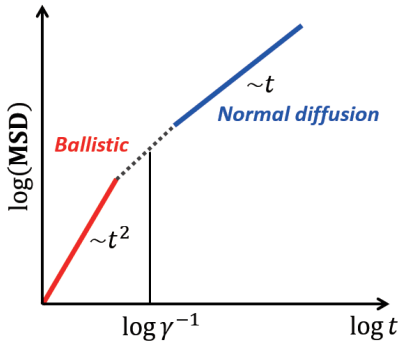

図 4

拡散する粒子の**拡散係数**は

$$D \equiv \lim_{t\to\infty} \frac{\left\langle |\boldsymbol{r}(t)-\boldsymbol{r}(0)|^2 \right\rangle}{6t} \tag{45}$$

で定義される．これまで同様，$\boldsymbol{r}(0)=\boldsymbol{0}$ として式 (44) の長時間極限（$\gamma t \gg 1$）の結果を使うと

$$D = \frac{k_B T}{m\gamma} \tag{46}$$

であることが解る．一方，式 (32) にある速度の時間相関の積分は

$$\begin{aligned}\int_0^\infty \langle \boldsymbol{v}(t)\cdot\boldsymbol{v}(0)\rangle\, dt &= \left\langle \boldsymbol{v}(0)^2 \right\rangle \int_0^\infty e^{-\gamma t} dt \\ &= \frac{3k_B T}{m\gamma}\end{aligned} \tag{47}$$

であるから，式 (46) と比較すると

Green-Kubo 公式

$$D = \frac{1}{3}\int_0^\infty \langle \boldsymbol{v}(t)\cdot\boldsymbol{v}(0)\rangle\, dt \tag{48}$$

の関係があると推測される[*6]．これは拡散係数を粒子速度の時間相関の積分で与えたものであり，式 (39) の揺動散逸定理と似た形をしている点に注意しよう．なお，式 (48) はより厳密に証明することができる．

ところで，式 (48) が意味を成すのは積分が収束する場合である．しかし，剛体球を使った**分子動力学シミュレーション**の結果から，速度の時間相関は長時間極限でべき減衰する，つまり

ロングタームテール

$$\langle \boldsymbol{v}(t)\cdot\boldsymbol{v}(0)\rangle \sim t^{-d/2} \tag{49}$$

[*6] 正しくは，式 (48) は Green-Kubo 公式の一つである．

であることが発見された．ここで，d は空間次元であり，$d=3$ であれば式 (48) の積分は収束するが，$d=2$ だと発散してしまう．これは拡散係数が有限であることに反しており，ロングタームテールは長らく非平衡物理学の重要な問題であった．

3.4　フォッカー・プランク方程式との関係

前節ではマスター方程式からフォッカー・プランク方程式を導出したが，ここではランジュバン方程式とフォッカー・プランク方程式の関係を調べてみよう．簡単のため，1 次元のランジュバン方程式

$$\frac{d}{dt}v(t) = -\gamma v(t) + R(t) \tag{50}$$

を考える．但し，粒子の速さを $v(t)$ とし，粒子の質量 m は揺動力 $R(t)$ に含めた．式 (50) を $t \sim t+\Delta t$ の間で積分すると

$$\Delta v = -\gamma \int_t^{t+\Delta t} v(t')dt' + \int_t^{t+\Delta t} R(t')dt' \tag{51}$$

となる．但し，$\Delta v \equiv v(t+\Delta t) - v(t)$ である．また，図 5 の様に，粒子の速さ $v(t')$ の時間変化は揺動力 $R(t')$ に比べて十分遅いと考えられるから，$t \sim t+\Delta t$ の間，$v(t')$ はほぼ一定と考えて

$$\Delta v \approx -\gamma v(t)\Delta t + \int_t^{t+\Delta t} R(t')dt' \tag{52}$$

と近似する．なお，$v(t')$ の様にゆっくり変化する量を**遅い変数**，$R(t')$ の様に激しく変化する量を**速い変数**ということがある．

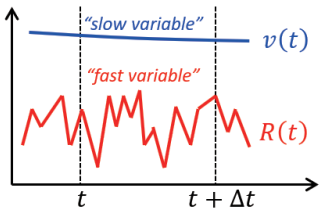

図 5

次に，Δv の n 次モーメントを計算する．式 (15) の遷移率の定義を用いると，式 (22) の n 次モーメントは

$$\begin{aligned}\alpha_n(v) &= \int \Delta v^n T(v'|v)dv' \\ &= \lim_{\Delta t \to 0} \frac{1}{\Delta t} \int \Delta v^n W(v'|v)dv'\end{aligned} \tag{53}$$

と書き換えられる．式 (13) の遷移確率の規格化条件から解る通り，上式の最後の積分は

<u>Δv^n に重率 $W(v'|v)$ を掛けて，v' の全範囲で積分している</u>

ので，Δv^n の統計平均とみなせる．従って，

$$\int \Delta v^n W(v'|v) dv' \equiv \langle \Delta v^n \rangle \tag{54}$$

とすると，式 (53) の n 次モーメントは

$$\alpha_n(v) = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{\langle \Delta v^n \rangle}{\Delta t} \tag{55}$$

となる．

式 (55) に (52) を代入し，いくつかの n 次モーメントを計算してみよう．まず，$n = 1$ の場合，

$$\begin{aligned}
\alpha_1(v) &= \lim_{\Delta t \to 0} \frac{\langle \Delta v \rangle}{\Delta t} \\
&= \lim_{\Delta t \to 0} \left\{ -\gamma v(t) + \frac{1}{\Delta t} \int_t^{t+\Delta t} \langle R(t') \rangle \, dt' \right\} \\
&= -\gamma v(t)
\end{aligned} \tag{56}$$

となる．但し，式 (26) の様に揺動力の平均値はゼロ $\langle R(t') \rangle = 0$ であることと，式 (54) の統計平均は v' に関する積分なので，v は積分の外に出せることを利用した．また，$n = 2$ の場合，

$$\begin{aligned}
\alpha_2(v) &= \lim_{\Delta t \to 0} \frac{\langle \Delta v^2 \rangle}{\Delta t} \\
&= \lim_{\Delta t \to 0} \left\{ (\gamma v)^2 \Delta t - 2\gamma v \int_t^{t+\Delta t} \langle R(t') \rangle \, dt' + \frac{1}{\Delta t} \int_t^{t+\Delta t} dt' \int_t^{t+\Delta t} dt'' \, \langle R(t') R(t'') \rangle \right\} \\
&= 2R_0
\end{aligned} \tag{57}$$

となる．但し，t', t'' に関する重積分は式 (35) を導いたのと同じ手順で計算し，$\langle R(t') R(t' + \tau) \rangle = 2R_0 \delta(\tau)$ を用いた．従って，これらを式 (25) に代入すると，フォッカー・プランク方程式は

$$\frac{\partial}{\partial t} P(v,t) = \gamma \frac{\partial}{\partial v} \left[v(t) P(v,t) \right] + R_0 \frac{\partial^2}{\partial v^2} P(v,t) \tag{58}$$

となる．

3.5　一般化ランジュバン方程式

最後に，ブラウン粒子の運動が履歴に依存する場合を簡単に解説しよう．時刻 t における粒子の速度 $\boldsymbol{v}(t)$ の時間発展が，それまでの速度 $\boldsymbol{v}(t')$ $(t' < t)$ に影響される場合，ランジュバン方程式は

一般化ランジュバン方程式

$$m \frac{d}{dt} \boldsymbol{v}(t) = -m \int_0^t \gamma(t - t') \boldsymbol{v}(t') dt' + \boldsymbol{R}(t) \tag{59}$$

に拡張される．ここで，右辺の第 1 項は過去の時刻 t' の履歴を引きずっており，ブラウン運動の

記憶効果を表している．また，粘性係数 $\gamma(t-t')$ はもはや定数ではなく，時間差 $t-t'$ の関数として再定義される．

証明は省略するが，式 (59) と $\boldsymbol{R}(0)$ の内積をとって，統計平均を計算すると

$$\langle \boldsymbol{R}(t)\cdot\boldsymbol{R}(0)\rangle = mk_BT\gamma(t) \tag{60}$$

となる．この様に，時間相関が有限であるような揺動力のことを**色付きノイズ**と呼ぶ．一方，式 (59) と $\boldsymbol{v}(0)$ の内積をとって，統計平均を計算すると，速度の時間相関関数が

$$\frac{d}{dt}\langle \boldsymbol{v}(t)\cdot\boldsymbol{v}(0)\rangle = -\int_0^t \gamma(t-t')\langle \boldsymbol{v}(t')\cdot\boldsymbol{v}(0)\rangle\, dt' \tag{61}$$

で与えられる．例えば，粘性係数が $\gamma(t)=\gamma(0)e^{-t/\tau}$ で与えられる場合，

$$\frac{\langle \boldsymbol{v}(t)\cdot\boldsymbol{v}(0)\rangle}{\langle \boldsymbol{v}(0)\cdot\boldsymbol{v}(0)\rangle} = \frac{\gamma_1 e^{-\gamma_2 t}-\gamma_2 e^{-\gamma_1 t}}{\gamma_1-\gamma_2} \tag{62}$$

であることが示される．つまり，記憶効果がある場合，特徴的な緩和時間が γ_1^{-1} と γ_2^{-1} の二つ現れることになる．