平成 24 年 5 月 1 日

Langevin 系における H 定理の導出

渡辺 宙志*

東京大学物性研究所

Abstract

Langevin 系において H 定理を導出する。また、自由エネルギーの単調減少性を要請することで一般化 Langevin 方程式を導き、Nosé–Hoover 法で駆動された系が指定の温度に緩和することを説明する。

1 はじめに

本稿の目的は、Langevin 系、すなわちハミルトニアンに散逸項と揺動項がついた系において H 定理が成立することを示すことである。通常、H 定理は気体分子運動論においてボルツマン方程式の枠組みで示されるが (例えば [1])、ボルツマン方程式における衝突項の取り扱いが分かりづらく、また、いつ時間反転対称性が破られたのか明確でない。さらに、H 関数がなぜ導入されたかの理由も不明瞭である。そこで、最初から時間反転対称性が破られた運動方程式である Langevin 系を取り扱うことで、厳密に H 定理が成立することを証明する。また、H 定理は自由エネルギーの単調減少性と結びつけられること、さらに Einstein の関係式を通じて系に温度が定義されることを見る。

2 Lagrange 描像と Euler 描像

まず Langevin 系において、運動方程式と分布関数の関係および、温度の調節機構を確認する。特に、運動方程式が Lagrange 描像では粒子の運動を記述するが、Euler 描像では確率の流れ場を記述する演算子であることを確認する。

Langevin 系における運動方程式を以下のように定義する。

$$
\begin{aligned}
\dot{p} &= -\frac{\partial V}{\partial q} - \gamma p - \xi \\
\dot{q} &= \frac{\partial p}{\partial 2m}
\end{aligned}
\tag{1}
$$

ただし、m は質量、V は粒子間の相互作用ポテンシャル、ξ は $\langle \xi(t)\xi(t') \rangle = 2D\delta(t-t')$ を満たす白色雑音とする。この運動方程式に付随する Focker-Plank 方程式は

$$
\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial q}\left(\frac{\partial p}{\partial 2m}\right) f - \frac{\partial}{\partial q}\left(-\frac{\partial V}{\partial q} - \gamma p + D\frac{\partial}{\partial p}\right) f \tag{2}
$$

$H = p^2/2m + V(q)$ とすると、この方程式は定常解

$$
f_{\mathrm{eq}} = Z^{-1}\exp(-\beta H) \qquad (\beta \equiv \gamma/D) \tag{3}
$$

を持つ。さて、

$$
J_q \equiv \frac{\partial p}{\partial 2m} f \tag{4}
$$

$$
J_p \equiv \left(-\frac{\partial V}{\partial q} - \gamma p + D\frac{\partial}{\partial p}\right) f \tag{5}
$$

*E-mail: hwatanabe@issp.u-tokyo.ac.jp

によって確率流の p,q 成分をそれぞれ J_p, J_q とすると、Focker-Plank 方程式は、以下の連続の式として表現される。

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{\partial J_q}{\partial q} - \frac{\partial J_p}{\partial p} \tag{6}$$

ここで、運動方程式の意味を考える。$J_p = \dot{p}f$、$J_q = \dot{q}f$ とすれば、$\dot{p}$ および $\dot{q}$ は分布関数に作用して確率流の成分を与える演算子であると理解できる。演算子の意味を明確にするために $\hat{p}$ および $\hat{q}$ と表記することにすると、運動方程式は

$$\begin{aligned} \hat{\dot{p}} &= -\frac{\partial V}{\partial q} - \gamma p - \hat{\xi} \\ \hat{\dot{q}} &= \frac{\partial p}{\partial 2m} \end{aligned} \tag{7}$$

と書ける。ただし、

$$\hat{\xi} \equiv -D\frac{\partial}{\partial p} \tag{8}$$

である。これは、白色雑音が、分布関数の言葉では分布関数の gradient に比例した流れを作る演算子であることを意味する。

次に、Langevin 方程式が温度 β を持つ定常状態に至ることを確認する。Poisson 括弧を用いれば、Focker-Plank 方程式は

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \{f, H\} - \frac{\partial}{\partial p}\left(-\gamma p + \hat{\xi}\right) f \tag{9}$$

となる。

Poisson 括弧で表現された項は、エントロピーの増減に寄与しない。さらに、任意の温度 β において $\{\exp(-\beta H), H\} = 0$ であるから、この項は温度も決めない[1]。温度を決めるのは条件

$$\left(-\gamma p - D\frac{\partial}{\partial p}\right) f = 0 \tag{10}$$

である。この条件から分布の運動項の部分がガウス型であることが決まり、さらに Poisson 括弧からポテンシャル項の形も決まる。

Langevin 方程式が作る位相空間での流れは、ハミルトニアンが作るエネルギー一定の流れ $\{f, H\}$ に、特別な温度を選ぶような制御をかけた流れを重ね合わせたものだと理解できる。ハミルトン流は、位相空間に H を保存するような決定論的な流れを作り、その流れは非圧縮である。その流れに拡散項と、拡散につりあう流れを付け加えたのが Langevin 方程式であり、それを Euler 描像から連続の式として表現したのが Fokker-Planck 方程式である。

3 Langevin 方程式と H 定理

一般の Langevin 方程式を以下のように書こう。

$$\begin{aligned} \dot{p} &= -\frac{\partial H}{\partial q} + r \\ \dot{q} &= \frac{\partial H}{\partial p} \end{aligned} \tag{11}$$

ただし、$r(p;t)$ は、p に依存する確率変数であり、以下のように定義する。

$$r = -\gamma\frac{\partial H}{\partial p} + R(t) \tag{12}$$

ただし、$-\gamma\partial H/\partial p$ は散逸項であり、エネルギーの項が $p^2/2m$ と、p の二次で書ける自然ハミルトニアンでは $-\gamma p/m$ となる。また、$R(t)$ は $\langle R(t)R(t')\rangle = 2D\delta(t-t')$ を満たす標準揺動力である。以下、運動方程式に現れる物理量と区別するため、分布関数に作用する演算子として扱う場合には hat をつける。

[1] 正確には分布関数 f が H にのみ陽に依存する関数であればポアソン括弧はゼロとなるから、分布の形も決まらない。

時間に依存する自由エネルギー F を以下のように定義する。

$$F = U - TS \tag{13}$$

ただし、T が温度、U は内部エネルギー、S はエントロピーであり、それぞれ分布関数 f を用いて以下のように定義される。

$$\begin{aligned} U &\equiv \int Hf\mathrm{d}p\mathrm{d}q & (14)\\ S &= -k_\mathrm{B}\int f\log f\mathrm{d}p\mathrm{d}q & (15)\end{aligned}$$

ただし k_B はボルツマン定数である。上式を用いると、自由エネルギーは以下のように表される。

$$\beta F = \int f\left(\beta H + \log f\right)\mathrm{d}p\mathrm{d}q \tag{16}$$

ただし $\beta \equiv 1/(k_\mathrm{B}T)$ である。

以上の定義のもとで自由エネルギーの時間発展を追う。F の時間微分が全微分に、f の時間微分が偏微分になることに注意して自由エネルギーの時間微分を取ると、

$$\begin{aligned} \beta\dot{F} &= \int \frac{\partial f}{\partial t}\left(\beta H + \log f + 1\right)\mathrm{d}p\mathrm{d}q & (17)\\ &= \int \frac{\partial f}{\partial t}\left(\beta H + \log f\right)\mathrm{d}p\mathrm{d}q & (18)\\ &= -\int \frac{\partial(\dot{\hat{r}}f)}{\partial p}\left(\beta H + \log f\right)\mathrm{d}p\mathrm{d}q & (19)\\ &= \int (\hat{r}f)\left(\beta\frac{\partial H}{\partial p} + \frac{1}{f}\frac{\partial f}{\partial p}\right)\mathrm{d}p\mathrm{d}q & (20)\\ &= \int \left(-\gamma\frac{\partial H}{\partial p}f - D\frac{\partial f}{\partial p}\right)\left(\beta\frac{\partial H}{\partial p} + \frac{1}{f}\frac{\partial f}{\partial p}\right)\mathrm{d}p\mathrm{d}q & (21)\end{aligned}$$

となる。ただし途中で確率の保存

$$\int \frac{\partial f}{\partial t}\mathrm{d}p = 0 \tag{22}$$

及び、連続の式

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\{f, H\} - D\frac{\partial}{\partial p}(\hat{r}f) \tag{23}$$

及び p に関する部分積分を用いた。いかなるハミルトニアン H を与えても自由エネルギーが単調に減少するためには、式 (21) の被積分関数が必ず負でなくてはならない。そのためには

$$\beta = D/\gamma \tag{24}$$

が成立している必要がある。そのとき、

$$\beta\dot{F} = -\int Df\left(\beta\frac{\partial H}{\partial p} + \frac{1}{f}\frac{\partial f}{\partial p}\right)^2\mathrm{d}p\mathrm{d}q \tag{25}$$

と被積分関数が平方完成され、$D > 0$、$f > 0$、$\beta > 0$ であるから、常に $\dot{F} \le 0$、すなわち、自由エネルギーが時間に対して単調減少関数であることがわかる。これが H 定理であり、温度と散逸、揺動力の大きさを結ぶ関係式 (24) が Einstein の関係式に他ならない。また、$\dot{F} = 0$ となるときには、分布関数が温度 β のカノニカル分布

$$f = Z^{-1}\exp(-\beta H) \qquad \left(Z \equiv \int \exp(-\beta H)\mathrm{d}p\right) \tag{26}$$

であることが保証される。

4 一般化 Langevin 方程式

さて、確率変数 $\hat{r}$ として

$$\hat{r} = h(p) + g(p)R(t) \tag{27}$$

という相乗過程を考える。$R(t)$ は $\langle R(t)R(t')\rangle = 2\delta(t-t')$ を満たす標準揺動力とする。計算の簡単のため、以後は $D=1$ とする単位系を取る。この運動方程式による流れは、

$$\begin{aligned} J_p &\equiv \hat{\hat{p}} f & (28)\\ &= (h - g\frac{\partial}{\partial p} g) f & (29)\\ &= g^2\left(-\frac{h}{g^2} f + \frac{g'}{g} f + \frac{\partial f}{\partial p}\right) & (30) \end{aligned}$$

となる。H 定理、

$$\beta \dot{F} = \int \frac{1}{f}(\hat{r} f)\left(\beta \frac{\partial H}{\partial p} f + \frac{\partial f}{\partial p}\right) \mathrm{d}p \leq 0$$

が成立するためには、

$$\frac{1}{f} J_p \left(\beta \frac{\partial H}{\partial p} f + \frac{\partial f}{\partial p}\right) \leq 0 \tag{31}$$

でなくてはならないことから、

$$-\frac{h}{g^2} + \frac{g'}{g} = \beta \frac{\partial H}{\partial p} \tag{32}$$

が導かれる。以上から、

$$h = -\beta g^2 \frac{\partial H}{\partial p} + g g' \tag{33}$$

である。すなわち、自由エネルギーが単調減少することを要請することで、一般化された Langevin 方程式

$$\begin{aligned} \dot{p} &= -\frac{\partial H}{\partial q} - g\left(\beta g \frac{\partial H}{\partial p} + g' - R\right)\\ \dot{q} &= \frac{\partial H}{\partial p} \end{aligned} \tag{34}$$

が得られた。特に $g=1$ とすれば、通常の Langevin 方程式に帰着する。

5 Nosé–Hoover 法の時間粗視化

Nosé–Hoover 法の運動方程式、

$$\left\{\begin{aligned} \dot{p} &= -\frac{\partial H_0}{\partial q} - p\zeta\\ \dot{q} &= \frac{\partial H_0}{\partial p}\\ \dot{\zeta} &= p\frac{\partial H_0}{\partial p} - \frac{1}{\beta} \end{aligned}\right. \tag{35}$$

を考える。この運動方程式は拡張ハミルトニアン $H = H_0 + \zeta^2/2$ に対するカノニカル分布

$$f = Z^{-1} \exp(-\beta H) \tag{36}$$

について、連続の式

$$-\frac{\partial}{\partial p}(\dot{p} f) - \frac{\partial}{\partial q}(\dot{q} f) - \frac{\partial}{\partial \zeta}\left(\dot{\zeta} f\right) = 0 \tag{37}$$

を満たしている。すなわち、Nosé–Hoover 法とは指定された温度のカノニカル分布を不変に保つ運動方程式である。

ζ を形式的に消去すると、以下の p と q のみの運動方程式を得る。

$$\left\{ \begin{array}{lcl} \dot{p} & = & -\dfrac{\partial H_0}{\partial q} - p\displaystyle\int_0^t \left(p\dfrac{\partial H_0}{\partial p} - \dfrac{1}{\beta} \right) \mathrm{d}t' \\ \dot{q} & = & \dfrac{\partial H_0}{\partial p} \end{array} \right. \tag{38}$$

ここで、ハミルトニアン由来でない項は記憶効果を持つ摩擦項であり、まだ時間反転対称性を保っている。しかし、多粒子系では p の変化に比べて $p\partial_p H_0$ の変化は十分に遅いだろう。また、カノニカル分布においては

$$\left\langle p\frac{\partial H_0}{\partial p} \right\rangle = \frac{1}{\beta} \tag{39}$$

となるべき量であるから、この量はゼロを中心として揺らいでいると考えられる。そこで、

$$G(t) = p\frac{\partial H_0}{\partial p} - \frac{1}{\beta} \tag{40}$$

とし、$G(t)$ はある記憶時間 τ の間だけ相関を持ち、それより過去からの寄与は白色雑音で記述できるとすれば、

$$\begin{array}{rcl} \displaystyle\int_0^t G(t')\mathrm{d}t' & = & \displaystyle\int_{t-\tau}^t G(t')\mathrm{d}t' + \int_0^{t-\tau} G(t')\mathrm{d}t' \\ & \sim & \tau G(t) + CR(t) \end{array}$$

と近似できるであろう。ただし R は標準揺動力、C はその振幅である。これを運動方程式に代入すると、もとの運動方程式から ζ を消去し、その影響を確率過程として取り込んだ式、

$$\left\{ \begin{array}{lcl} \dot{p} & = & -\dfrac{\partial H_0}{\partial q} - Cp\left(\dfrac{\tau p}{C}\dfrac{\partial H_0}{\partial p} - \dfrac{\tau}{C\beta} + R \right) \\ \dot{q} & = & \dfrac{\partial H_0}{\partial p} \end{array} \right. \tag{41}$$

を得る。これは、$C = \sqrt{\tau/\beta}$ とすれば、式 (34) において $g = Cp$ とした場合に相当する [2]。

6 時間反転対称性

もし、運動方程式が時間反転について対称であるなら、p は時間反転に対して奇であるから、$\dot{p}$ の対称性は偶でなくてはならない。しかし、式 (33) を見れば、どのような g を与えても、h の対称性は奇であるから、$\dot{p}$ の対称性が偶であることはありえない。以上から、Nosé–Hoover 法は時間反転対称性を保存したまま確率微分方程式に落とすことはできないことがわかる。今回の議論においては、$G(t)$ に関する近似を行うことで時間反転対称性を明示的に破っている。

そもそも、Langevin 方程式は自由エネルギーの時間微分が常に負であることを要請して作られたのであった。したがってその時間発展は対称ではありえない。逆に Nose-Hoover 法は自由エネルギーの時間微分ゼロを要請している。これは、系が十分に緩和し、平衡状態を達成すれば、時間反転対称性を回復すると解釈できる。

7 まとめ

確率過程と決定論的運動方程式における温度決定の機構、及び H 定理について議論した。H 定理とは、自由エネルギーの単調減少性に他ならず、Langevin 系において H 定理が成立する際には散逸と揺動力、温度の間に Einstein の関係式が成り立つこともわかる。逆に、自由エネルギーの単調減少性を要請することで、p の任意関数 $g(p)$ を含む一般化された Langevin 方程式が得られた。g が定数関数の場合は通常の Langevin 方程式になり、一次関数の場合には Stochastic-Nosé–Hoover 方程式が得られる。これは、

Nosé–Hoover 法で駆動された系を粗視化して見れば、比較的短時間で指定の温度に緩和することを説明する。なお、Nosé–Hoover 法で駆動された系の温度が指定の温度に緩和する理由としてエルゴード性を挙げる場合が多いが、エルゴード性と系のマクロな温度の緩和は (少なくとも狭義においては) 無関係である。

参考文献

[1] 非平衡系の統計力学 北原和夫 岩波書店 (1997).

[2] H. Watanabe, J. Phys. Soc. Jpn, **77**, 103001 (2008).