

第 8 章

一般化 Langevin 方程式

本章では Langevin 方程式を一般化する。最初に、現象論的な考察によって摩擦の記憶効果を取り入れる。次に、同様の式が微視的な運動方程式からも導かれることを示す。その際に、射影演算子法と呼ばれる理論を段階的に導入する。これは、大自由度系から少数の自由度を取り出し、残りの自由度を時間に依存する摩擦項の形に押し込めて表から消去するものである。

8.1 記憶効果

前章では、Brown 運動の現象論的モデルとして Langevin 方程式を考察した。しかしながら、溶質分子が小さくなり、溶媒分子と同程度の大きさになると、単純な摩擦項 $-\zeta v$ を用いることの妥当性が怪しくなってくる。そこで、この項に時間依存性を取り入れた形

$$m \frac{dv}{dt} = -m \int_{-\infty}^t \Gamma(t-\tau)v(\tau)d\tau + R(t) \quad (8.1)$$

へ、現象論的方程式を拡張することを考える。これを一般化 Langevin 方程式 (**Generalized Langevin equation**, 以下 **GLE**) とよぶ。 $\Gamma(t)$ は摩擦核 (**friction kernel**) と呼ばれる。 τ に関する積分は、時刻 t における摩擦力が過去に依存することを示している。これは、媒質分子らの応答が有限時間の遅れを伴うような、摩擦の記憶効果を表す。これを考慮することは、溶質粒子と溶媒分子の微視的運動の時間スケールが同程度であるような状況を扱う際に重要となる。

■補足 式 (8.1) の積分変数を τ から $\tau' = t - \tau$ へ変換すると、少し違った表式が得られる。

$$m \frac{dv}{dt} = -m \int_0^{\infty} \Gamma(\tau')v(t-\tau')d\tau' + R(t) \quad (8.2)$$

これらは等価であり、文献においては両者が見られる。

式 (8.1) の積分の下限は $\tau = -\infty$ としたが、実際には摩擦核 $\Gamma(t)$ は有限の t で減衰し、無限の過去まで影響するとは考えない。そこで、初期時刻を $t = 0$ として、積分範囲を次式のように取ることもある。

$$m \frac{dv(t)}{dt} = -m \int_0^t \Gamma(t - \tau) v(\tau) d\tau + R(t) \quad (8.3)$$

この場合は、次式と等価になる。

$$m \frac{dv(t)}{dt} = -m \int_0^t \Gamma(\tau') v(t - \tau') d\tau' + R(t) \quad (8.4)$$

8.2 粗視化

ここでは、記憶効果が短い極限で、GLE が Langevin 方程式に帰着することを確認する。最も簡単なのは、摩擦核 $\Gamma(t)$ がデルタ関数に比例すると近似することであろう。デルタ関数のような極端なものを想定しなくても、摩擦核 $\Gamma(t)$ がある短かい時間スケールで減衰し、我々はそれよりも長い時間スケール Δt で現象を眺め、その間の $v(t)$ の変化は小さいとするならば、GLE は LE に帰着すると考えることができる。

前節では現象論として GLE を導入したが、多自由度系の微視的モデルの運動方程式から GLE が導かれることを 8.3 節で見る。これは、GLE で記述される動力学は、元の運動方程式と同様、時間に関して可逆であり得ることを意味する。これに対し、Langevin 方程式 (7.10) で記述される動力学は不可逆的である。

8.3 GLE の微視的モデル

本節では、調和振動子熱浴に結合した 1 自由度運動を記述する簡単なモデルから出発して、GLE が導かれることを見る。その後で、ここでの議論を拡張し、より一般的な運動方程式から GLE が形式的に導かれることを示す。

8.3.1 反応系と調和振動子熱浴

次の Hamilton 関数で定義されるモデルを考えよう。

$$H = \frac{p_s^2}{2} + V(s) + \sum_i \left(\frac{p_i^2}{2} + \frac{\omega_i^2}{2} x_i^2 \right) + \sum_i c_i x_i s \quad (8.5)$$

ここで, (s, p_s) は反応系 (以後, 単に系 (= **system**)), (x_i, p_i) は熱浴調和振動子の座標と運動量の組を表す. 質量が表に見られないのは, 質量加重座標 (**mass-weighted coordinate**) を用いているとしたからである. 最初の 2 項が系の Hamilton 関数であり, ポテンシャル $V(s)$ は任意とする. 次の 2 項が熱浴の Hamilton 関数, 最後の項が系と熱浴の相互作用を表す. 結合の強さを表す係数 c_i は定数とする.

■注意 質量加重座標を用いると, 調和振動子の Hamilton 関数から質量 m が表面上消去されて便利になることがある. まず, バネ定数 k の調和振動子のポテンシャルは $V(x) = kx^2/2$. 振動の周波数 $\omega = \sqrt{k/m}$ を用いて $V(x) = m\omega^2 x^2/2$. 質量加重座標 $X = \sqrt{m} x$ を定義すれば, $V(X) = \omega^2 X^2/2$. 運動エネルギーは $m\dot{x}^2/2 = \dot{X}^2/2$ なので, X に共役な運動量 P は Lagrangian を L として $P = \partial L / \partial \dot{X} = \dot{X}$ となり, よって運動エネルギーは $P^2/2$ となる.

■補足 係数 c_i は, 全系のポテンシャル面 $V(s, x)$ を Taylor 展開したときの, 双 1 次項 $x_i s$ の偏微分係数に相当するものと解釈してよい. すなわち,

$$c_i = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial s \partial x_i} \right)_{s=0, x=0}$$

ポテンシャル極小の周りで展開したとするならば, 振動緩和やスペクトル線形への媒質効果, 遷移状態の周りで展開したとするならば, 反応速度への摩擦効果などを議論するための簡便なモデルとして用いられることが多い.

式 (8.5) から, s, x_i の古典的運動方程式

$$\ddot{s} = -\frac{\partial V(s)}{\partial s} - \sum_i c_i x_i \quad (8.6)$$

$$\ddot{x}_i = -\omega_i^2 x_i - c_i s \quad (8.7)$$

が得られる. x_i に関する運動方程式を形式的に ($s(t)$ を含んだ形で) 解き, それを式 (8.6) に代入すれば x_i が表から消えて, s の運動方程式として GLE の形

$$\ddot{s} = -\frac{\partial V(s)}{\partial s} + \zeta(0)s(t) - \int_0^t \zeta(t-\tau)\dot{s}(\tau)d\tau - s(0)\zeta(t) + R(t) \quad (8.8)$$

が導かれる (下で導出). 上式中の $\zeta(t)$ と $R(t)$ は次のように定義される.

$$R(t) = -\sum_i c_i x_i(0) \cos \omega_i t - \sum_i \frac{c_i}{\omega_i} \dot{x}_i(0) \sin \omega_i t \quad (8.9)$$

$$\zeta(t) = \sum_i \left(\frac{c_i}{\omega_i} \right)^2 \cos \omega_i t \quad (8.10)$$

■導出 ここでは Laplace 変換法を利用した解法を示す。(Laplace 変換法の要点を章末の補遺 8.8.1 節に記した。) 式 (8.7) の Laplace 変換は, 変換の変数を λ として,

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

となる. これを $\tilde{x}_i(\lambda)$ について解くと,

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

右辺の各項は, 8.8.1 節に示したように良く知られた形をしている. 右辺最後の項が畳み込みを与えることに注意して上式の逆変換を行うと

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

右辺の積分項を部分積分すれば,

$$\int_0^t \sin \omega_i(t - \tau) s(\tau) d\tau = \left[\frac{1}{\omega_i} \cos \omega_i(t - \tau) s(\tau) \right]_0^t - \frac{1}{\omega_i} \int_0^t \cos \omega_i(t - \tau) \dot{s}(\tau) d\tau \quad (8.11)$$

のように速度 $\dot{s}(t)$ と摩擦核との畳み込み積分の形になる. これらを式 (8.6) に戻して整理すると, GLE (8.8) が得られる.

■問題 上の導出を確認せよ.

8.3.2 振動への摩擦効果

$V(s)$ について簡単な具体例を考察しよう. 最も簡単なのは, 次のような調和ポテンシャルであろう.

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

Ω は調和ポテンシャルの周波数である. このとき, 式 (8.8) 右辺最初の 2 項をまとめることが出来て,

$$-(\Omega^2 - \zeta(0))s(t) = -\Omega_{\text{eff}}^2 s(t) \quad (8.12)$$

となる. これは, 熱浴との結合のために, 元の (裸の) 周波数 Ω よりも小さな実効的周波数 Ω_{eff} が現れると解釈できる. 一方, ポテンシャル障壁の頂上近傍を逆放物線ポテンシャル

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

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

■補足 式 (8.5) の代りに, モデル Hamilton 関数を次式のように採用することも多い.

$$H = \frac{p_s^2}{2} + V(s) + \sum_i \left[\frac{p_i^2}{2} + \frac{\omega_i^2}{2} \left(x_i - \frac{c_i}{\omega_i^2} s \right)^2 \right] \quad (8.13)$$

式 (8.5) との違いは, c_i の符号のとり方のほか,

$$\sum_i \left(\frac{c_i}{\omega_i} \right)^2 s^2 = \zeta(0) s^2$$

の項が追加される点である. この項はカウンター項 (**counter-term**) と呼ばれ, 式 (8.12) で Ω_{eff} を生じさせた付加項 $\zeta(0)s$ を打ち消すことになる. これは次のようにも解釈される. 式 (8.13) において熱浴座標 x_i 方向に沿いポテンシャルエネルギーが常に最小化されるようにする. これは最小エネルギー経路 (**minimum energy path**) と呼ばれる. 今の場合 $x_i = c_i s / \omega_i^2$ で与えられ, このとき $V(s)$ がそのまま残ることになり, Ω_{eff} への変更のようなものは生じない. 実験的には, 例えば溶媒の極性を上げることにより溶質分子の振動スペクトルの赤方シフトが見られる. これは相互作用すなわち摩擦 $\zeta(0)$ を強くしたときに振動数が Ω から Ω_{eff} へ減少することに対応すると解釈できる. この意味で式 (8.5) の方が実験との対応がよい. 一方, 理論的な解析においては, 溶媒パラメータを変化させたときにポテンシャルも連動して変化するのを不都合として, カウンター項を含んだ式 (8.13) を用いる場合が多いようである. これは上記の意味で実験との対応を失っているので注意を要する.

8.4 揺動散逸定理

前節の結果を用いて, 次の問題を考えてみよう.

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

$$\langle R(0)R(t) \rangle = k_B T \zeta(t) \quad (8.14)$$

ここで, $\langle \dots \rangle$ は統計平均を表す.

■ヒント 次を用いよ.

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

式 (8.14) は, いわゆる揺動散逸定理の一例となっている. この定理は, GLE の摩擦核 $\zeta(t)$ と温度の積が, ランダムな外力 $R(t)$ の時間相関関数に比例することを述べている. 摩

擦もランダムな外力も、共に熱浴自由度への結合に由来するという意味では、この定理は定性的に自然なものに見えるであろう。ここでは特定のモデルから導いたが、揺動散逸定理はより一般的なものである。

8.5 GLE の応用例

ここでは (比較的古い) 文献を挙げる。

- 振動緩和
J. S. Bader and B. J. Berne, J. Chem. Phys. **100**, 8359 (1994).
- 反応速度への摩擦効果
B. J. Gertner, K. R. Wilson, and J. T. Hynes, J. Chem. Phys. **90**, 3537 (1989).
- 表面反応
J. C. Tully, J. Chem. Phys. **73**, 6333 (1980).
- タンパク質揺らぎ
S. C. Kou and Z. S. Xie, Phys. Rev. Lett. **93**, 180603 (2004).

8.6 行列分割法

前節の式 (8.5) では、系と熱浴の区別を勝手に設定した。ここでは、そのような区別をあらかじめ設定しない多次元ポテンシャルから出発する。目的の一つは、次節で議論する射影演算子法についての基本的な考え方を導入することにある。

まずは、簡単な 2 次展開のポテンシャルモデルを考えるのが便利である。

$$V(\mathbf{x}) = V(\mathbf{x}_0) + \frac{1}{2} {}^t(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) \boldsymbol{\Omega}^2 (\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) + \dots$$

\mathbf{x} は N 個の座標を並べた縦ベクトル $\mathbf{x} = {}^t(x_1, x_2, \dots, x_N)$, \mathbf{x}_0 は $(\partial V / \partial x_i)_{\mathbf{x}=\mathbf{x}_0} = 0$ となるポテンシャル極小点, 上式はその周りでの 2 次までの展開を表す。前節と同様, 座標は質量加重されているとする。 $\boldsymbol{\Omega}^2$ は \mathbf{x}_0 における **Hessian** 行列で*, 行列要素は

$$(\boldsymbol{\Omega}^2)_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{\mathbf{x}=\mathbf{x}_0}$$

で与えられる。非対角項が, 相異なる自由度 x_i と x_j の結合を表す。行列 $\boldsymbol{\Omega}^2$ を対角化するのが, いわゆる基準振動解析である。

* 1 次元の場合の ω^2 に対応するものとして $\boldsymbol{\Omega}^2$ と表記したが, これは行列 $\boldsymbol{\Omega}$ の二乗という意味ではない。(対角行列の場合にはそうなる。)

今、全部で N 個の自由度の内、少数の n 個 \mathbf{x}_i ($i = 1, 2, \dots, n < N$) のみに特に関心があるとす。残りの $N - n$ 個の自由度は、以後 \mathbf{y}_j と書くことにす。このような分割により、Hessian 行列 Ω^2 も次のように分割される。

$$\Omega^2 = \begin{bmatrix} \Omega_{xx}^2 & \Omega_{xy}^2 \\ \Omega_{yx}^2 & \Omega_{yy}^2 \end{bmatrix}$$

これら \mathbf{x} と \mathbf{y} の運動方程式は、

$$\frac{d^2}{dt^2} \begin{bmatrix} \mathbf{x} \\ \mathbf{y} \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} \Omega_{xx}^2 & \Omega_{xy}^2 \\ \Omega_{yx}^2 & \Omega_{yy}^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{x} \\ \mathbf{y} \end{bmatrix}$$

または、

$$\begin{aligned} \ddot{\mathbf{x}} &= -\Omega_{xx}^2 \mathbf{x} - \Omega_{xy}^2 \mathbf{y} \\ \ddot{\mathbf{y}} &= -\Omega_{yx}^2 \mathbf{x} - \Omega_{yy}^2 \mathbf{y} \end{aligned}$$

となる。

前節と同様、まず \mathbf{y} について形式的に解いて、 \mathbf{x} の式に代入する。逆行列が現れることに注意が必要である以外は、計算は殆ど同様である。 \mathbf{y} の運動方程式の Laplace 変換は、

$$s^2 \tilde{\mathbf{y}}(s) - s\mathbf{y}(0) + \dot{\mathbf{y}}(0) = -\Omega_{yx}^2 \tilde{\mathbf{x}}(s) - \Omega_{yy}^2 \tilde{\mathbf{y}}(s)$$

となる。 $\tilde{\mathbf{y}}(s)$ について解いて、

$$\tilde{\mathbf{y}}(s) = (s^2 \mathbf{1} + \Omega_{yy}^2)^{-1} (s\mathbf{y}(0) - \dot{\mathbf{y}}(0) - \Omega_{yx}^2 \tilde{\mathbf{x}}(s))$$

ただし、 $\mathbf{1}$ は Ω_{yy}^2 と同じ大きさの単位行列である。Laplace 逆変換により、次式を得る。

$$\mathbf{y}(t) = \cos \Omega_{yy} t \cdot \mathbf{y}(0) - \Omega_{yy}^{-1} \sin \Omega_{yy} t \cdot \dot{\mathbf{y}}(0) - \Omega_{yy}^{-1} \int_0^t \sin \Omega_{yy} (t - \tau) \cdot \Omega_{yx}^2 \mathbf{x}(\tau) d\tau$$

ここで現れる行列 Ω_{yy} の三角関数は、級数展開により定義されるが、実際には行列を対角化してから各対角要素の三角関数を求めれば良い。

前節と同様、部分積分により、摩擦核と速度の畳み込み積分が出る。以上により得られた $\mathbf{y}(t)$ の形式解を \mathbf{x} の式に代入すれば、GLE の形になる。

$$\ddot{\mathbf{x}} = -\Omega_{\text{eff}}^2 \mathbf{x}(t) - \int_0^t \Gamma(t - \tau) \dot{\mathbf{x}}(\tau) d\tau - \Gamma(t) \mathbf{x}(0) + \mathbf{R}(t)$$

ここで、摩擦核とランダムな外力は、次で与えられる。

$$\begin{aligned} \Gamma(t) &= \Omega_{xy}^2 \Omega_{yy}^{-2} \cos \Omega_{yy} t \cdot \Omega_{yx}^2 \\ \mathbf{R}(t) &= \Omega_{xy}^2 \cos \Omega_{yy} t \cdot \mathbf{y}(0) - \Omega_{xy}^2 \Omega_{yy}^{-1} \sin \Omega_{yy} t \cdot \dot{\mathbf{y}}(0) \end{aligned}$$

やはり前節と同様、揺動散逸定理

$$\langle \mathbf{R}(0)^t \mathbf{R}(t) \rangle = k_B T \Gamma(t)$$

が成り立っていることを確かめるのは容易である。

8.7 射影演算子の方法

8.7.1 行列形式

前節で行った \mathbf{x} と \mathbf{y} への分割は、単なる選択と並べ替えだったが、それを次のような射影演算子 (行列) によって表現することも出来る。

$$\mathbf{P} = \begin{bmatrix} \mathbf{1}_n & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} \end{bmatrix}, \quad \mathbf{Q} = \mathbf{1}_N - \mathbf{P} = \begin{bmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{1}_{N-n} \end{bmatrix}$$

これらは冪等、すなわち $\mathbf{P}^2 = \mathbf{P}$ および $\mathbf{Q}^2 = \mathbf{Q}$ であり、射影としての条件を満たしている。元の N 次元の運動方程式 $\ddot{\mathbf{x}} = -\Omega^2 \mathbf{x} = -\Omega^2(\mathbf{P} + \mathbf{Q})\mathbf{x}$ は、これらを用いて次のように二分割される。

$$\begin{aligned} \mathbf{P}\ddot{\mathbf{x}} &= -(\mathbf{P}\Omega^2\mathbf{P})\mathbf{P}\mathbf{x} - (\mathbf{P}\Omega^2\mathbf{Q})\mathbf{Q}\mathbf{x} \\ \mathbf{Q}\ddot{\mathbf{x}} &= -(\mathbf{Q}\Omega^2\mathbf{P})\mathbf{P}\mathbf{x} - (\mathbf{Q}\Omega^2\mathbf{Q})\mathbf{Q}\mathbf{x} \end{aligned}$$

$\mathbf{x}_P = \mathbf{P}\mathbf{x}$, $\Omega_{PQ} = \mathbf{P}\Omega^2\mathbf{Q}$ などを定義すれば、これらは次のように書き直される。

$$\begin{aligned} \ddot{\mathbf{x}}_P &= -\Omega_{PP}^2 \mathbf{x}_P - \Omega_{PQ}^2 \mathbf{x}_Q \\ \ddot{\mathbf{x}}_Q &= -\Omega_{QP}^2 \mathbf{x}_P - \Omega_{QQ}^2 \mathbf{x}_Q \end{aligned}$$

後は前節と同様にして、GLE が導かれる。ここでの手続きから明らかなように、もっと一般的な射影行列を考えてもよいことが分かる。

8.7.2 量子力学

上の議論を一般化して、古典力学および量子力学の運動方程式を、少なくとも形式的には、GLE と類似の形に変換することが出来る。まず最初に量子力学の場合を見てから、次節で古典力学の場合を議論する。

完全規格直交系 $\{\phi_i\}$ ($i = 1, 2, \dots$) の部分空間からなる標的空間への射影演算子とその補空間を考える。

$$\hat{P} = \sum_{i=1}^n |\phi_i\rangle\langle\phi_i|, \quad \hat{Q} = 1 - \hat{P} = \sum_{i=n+1}^{\infty} |\phi_i\rangle\langle\phi_i|$$

Hamilton 演算子 \hat{H} は時間に依らないとして、時間依存の Schrödinger 方程式

$$\frac{\partial}{\partial t} \psi = -\frac{i}{\hbar} \hat{H} \psi$$

は, 次のように分割される.

$$\hat{P}\dot{\psi} = -\frac{i}{\hbar}\{(\hat{P}\hat{H}\hat{P})\hat{P}\psi + (\hat{P}\hat{H}\hat{Q})\hat{Q}\psi\}$$

$$\hat{Q}\dot{\psi} = -\frac{i}{\hbar}\{(\hat{Q}\hat{H}\hat{P})\hat{P}\psi + (\hat{Q}\hat{H}\hat{Q})\hat{Q}\psi\}$$

ψ_P や H_{PP} などの記法を導入すれば,

$$\dot{\psi}_P = -\frac{i}{\hbar}(H_{PP}\psi_P + H_{PQ}\psi_Q)$$

$$\dot{\psi}_Q = -\frac{i}{\hbar}(H_{QP}\psi_P + H_{QQ}\psi_Q)$$

前と同様, Laplace 変換法によって ψ_Q の形式解を求めてみよう. まず, $\psi_Q(t)$ の運動方程式の Laplace 変換

$$s\tilde{\psi}_Q(s) - \psi_Q(0) = -\frac{i}{\hbar}H_{QP}\tilde{\psi}_P(s) - \frac{i}{\hbar}H_{QQ}\tilde{\psi}_Q(s)$$

を $\tilde{\psi}_Q(s)$ について解いて,

$$\tilde{\psi}_Q(s) = \frac{1}{s + iH_{QQ}/\hbar} \left\{ \psi_Q(0) - \frac{i}{\hbar}H_{QP}\tilde{\psi}_P(s) \right\}$$

これを Laplace 逆変換すれば,

$$\psi_Q(t) = e^{-iH_{QQ}t/\hbar}\psi_Q(0) - \frac{i}{\hbar} \int_0^t e^{-iH_{QQ}(t-\tau)/\hbar} H_{QP}\psi_P(\tau) d\tau$$

が得られる. ここで, 初期波動関数 $\psi(0)$ は, 現行の関心の対象である標的空間 (P 空間) であると仮定して, 右辺第 1 項を落とすことにする. すなわち, $\psi_P(0) \neq 0$ および $\psi_Q(0) = 0$ とする. これにより, $\psi_P(t)$ の運動方程式は, 次式となる.

$$\dot{\psi}_P(t) = -\frac{i}{\hbar}H_{PP}\psi_P(t) + \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_0^t H_{PQ}e^{-iH_{QQ}(t-\tau)/\hbar} H_{QP}\psi_P(\tau) d\tau$$

このようにして, 関心の対象外である Q 空間の基底関数は, 形式的に消去される. 上式の右辺第 1 項は, P 空間の Hamilton 演算子 H_{PP} による時間発展を表す. 第 2 項は, 時刻 τ に Q 空間へ遷移し, $t - \tau$ だけ時間発展してから P 空間へ戻って来るような時間発展の和を表している.

■補足 同様の射影を、密度演算子 ρ の運動方程式である量子 Liouville 方程式

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho = -\frac{i}{\hbar}\hat{L}\rho$$

に適用することも出来る。ここで、量子力学的な Liouville 演算子は、

$$\hat{L}A = \frac{1}{\hbar}[H, A]$$

で定義される。密度行列の対角要素は、基底にとった状態たちの分布を、非対角要素はそれらの間のコヒーレンスを表す。そこで、射影演算子法によって対角要素のみを取り出し、非対角要素を消去すると、よく知られた **Master** 方程式、すなわち状態分布の動的变化を表す運動方程式が得られる。(詳細は後出。)

8.7.3 古典力学

同様の手続きを、一般的な古典力学に適用することも可能である。

正準座標と運動量を \mathbf{q}, \mathbf{p} とし、これらをまとめて $\mathbf{z} = (\mathbf{p}, \mathbf{q})$ と書くことにする。古典的な運動方程式は、Poisson 括弧により

$$\frac{d}{dt}z_i = \{z_i, H\}_{\text{PB}} = -Lz_i$$

と表される。ここで、 H は古典的な Hamilton 関数、 $\{\dots\}_{\text{PB}}$ は Poisson 括弧である。2 番目の等号で古典的な Liouville 演算子 L を定義する。

ここで、射影演算子 \mathbf{P} とその随伴 (adjoint) $\mathbf{Q} = \mathbf{1} - \mathbf{P}$ を考える。運動方程式は、次のように分割される。

$$\begin{aligned}\mathbf{P}\dot{\mathbf{z}} &= -\mathbf{P}L(\mathbf{P} + \mathbf{Q})\mathbf{z} = -L_{\text{PP}}\mathbf{z}_{\text{P}} - L_{\text{PQ}}\mathbf{z}_{\text{Q}} \\ \mathbf{Q}\dot{\mathbf{z}} &= -\mathbf{Q}L(\mathbf{P} + \mathbf{Q})\mathbf{z} = -L_{\text{QP}}\mathbf{z}_{\text{P}} - L_{\text{QQ}}\mathbf{z}_{\text{Q}}\end{aligned}$$

ここで、 $L_{\text{PP}} = \mathbf{P}L\mathbf{P}$ および $\mathbf{z}_{\text{P}} = \mathbf{P}\mathbf{z}$ などを定義した。2 行目の形式解は前節と同様にして、

$$\mathbf{z}_{\text{Q}}(t) = e^{-L_{\text{QQ}}t}\mathbf{z}_{\text{Q}}(0) - \int_0^t e^{-L_{\text{QQ}}(t-\tau)}L_{\text{QP}}\mathbf{z}_{\text{P}}(\tau)d\tau$$

と得られる。したがって、標的空間に射影された変数 \mathbf{z}_{P} の運動方程式は、

$$\dot{\mathbf{z}}_{\text{P}} = -L_{\text{PP}}\mathbf{z}_{\text{P}} + \int_0^t L_{\text{PQ}}e^{-L_{\text{QQ}}(t-\tau)}L_{\text{QP}}\mathbf{z}_{\text{P}}(\tau)d\tau - L_{\text{PQ}}e^{-L_{\text{QQ}}t}\mathbf{z}_{\text{Q}}(0)$$

前と同様、部分積分により、摩擦核と速度の畳み込みを含む形が導かれる。

$$\dot{\mathbf{z}}_{\text{P}} = -(L_{\text{PP}} - \zeta(0))\mathbf{z}_{\text{P}} - \int_0^t \zeta(t-\tau)\dot{\mathbf{z}}_{\text{P}}(\tau)d\tau + R(t)$$

ただし,

$$\begin{aligned}\zeta(t) &= L_{PQ}L_{QQ}^{-1}e^{-L_{QQ}t}L_{QP} \\ R(t) &= -L_{PQ}\left(e^{-L_{QQ}t}z_Q(0) + L_{QQ}^{-1}e^{-L_{QQ}t}L_{QP}z_P(0)\right)\end{aligned}$$

である. このようにして, 一般の古典的運動方程式を形式的に GLE の形に変換することが出来る.

8.8 補遺

8.8.1 Laplace 変換法

線形微分方程式を扱うのに便利な方法の 1 つである Laplace 変換法について, 本章で使うための必要最小限をまとめる.

変数 $t > 0$ で定義された関数 $f(t)$ の Laplace 変換を

$$F(s) = \mathcal{L}\{f(t)\} = \int_0^{\infty} e^{-st} f(t) dt \quad (8.15)$$

で定義する. よく使う関数の変換をいくつか挙げると,

$$\mathcal{L}\{a\} = \frac{a}{s}, \quad \mathcal{L}\{e^{at}\} = \frac{1}{s-a}, \quad (8.16)$$

$$\mathcal{L}\{\sin at\} = \frac{a}{s^2 + a^2}, \quad \mathcal{L}\{\cos at\} = \frac{s}{s^2 + a^2} \quad (8.17)$$

$$\mathcal{L}\{\sinh at\} = \frac{a}{s^2 - a^2}, \quad \mathcal{L}\{\cosh at\} = \frac{s}{s^2 - a^2} \quad (8.18)$$

■問題 上の計算および $\mathcal{L}\{t^n\} = n!/s^{n+1}$ を確かめよ.

Laplace 変換を便利にしている最大の理由は, 次式のように微分の変換が単純な形になることによる.

$$\mathcal{L}\{\dot{f}(t)\} = sF(s) - f(0) \quad (8.19)$$

$$\mathcal{L}\{\ddot{f}(t)\} = s^2F(s) - sf(0) - \dot{f}(0) \quad (8.20)$$

ただし, \dot{f} は 1 階, \ddot{f} は 2 階の微分を表す.

■問題 上の2式を確かめよ。(部分積分をすればよい.)

■例 1

$$\dot{f}(t) = af(t)$$

両辺を Laplace 変換すると,

$$sF(s) - f(0) = aF(s)$$

左辺は式 (8.19) による. 簡単な代数的移項により,

$$F(s) = f(0) \frac{1}{s-a}$$

右辺は式 (8.16) の右側に比例するので, 直ちに逆変換できて,

$$f(t) = f(0)e^{at}$$

が得られる.

■問題 同様に, 式 (8.20) と (8.17) を利用して, $\ddot{f}(t) = -a^2 f(t)$ を解け.

8.8.2 畳み込み (convolution)

次式の性質は特に重要である.

$$\mathcal{L}\{f(t)\} \cdot \mathcal{L}\{g(t)\} = \mathcal{L}\left\{\int_0^t f(t-\tau)g(\tau)d\tau\right\}$$

すなわち, 2つの Laplace 変換の積を逆変換すると, 右辺 $\{\}$ 内の畳み込み積分になる. 本章の主題であった GLE の摩擦積分が, まさにこの畳み込み積分の形になっている.

■導出 右辺は定義により,

$$\int_0^\infty dt e^{-st} \int_0^t f(t-\tau)g(\tau)d\tau$$

変数を t と τ の組から τ と $\tau' = t - \tau$ に変換すれば, 積分は分離されて

$$\int_0^\infty d\tau \int_0^\infty d\tau' e^{-s(\tau+\tau')} f(\tau')g(\tau) = \mathcal{L}\{f\}\mathcal{L}\{g\}$$

8.8.3 Laplace 逆変換

まず, 階段関数 $\theta(t)$ を用いて式 (8.15) の積分範囲を拡大しておく.

$$F(s) = \int_0^{\infty} e^{-st} f(t) dt = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-st} f(t) \theta(t) dt \quad (8.21)$$

ここで, $s = \gamma + iu$ とおくと

$$F(\gamma + iu) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-iut} e^{-\gamma t} f(t) \theta(t) dt \quad (8.22)$$

右辺は $e^{-\gamma t} f(t) \theta(t)$ の Fourier 変換である. $\gamma (> 0)$ の値はこの積分が収束するように取る. Fourier 逆変換は

$$e^{-\gamma t} f(t) \theta(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{iut} F(\gamma + iu) du \quad (8.23)$$

$f(t)$ は $t > 0$ で定義されているとしているので, $\theta(t)$ は落とす. 変数を s に戻せば

$$f(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma - i\infty}^{\gamma + i\infty} e^{st} F(s) ds \quad (8.24)$$

積分路は, γ を通り虚数軸に平行である. $t > 0$ なので, 積分路をこの左側の半円で閉じ, 半径無限大の極限を考えてもよい. 積分の値はこの閉経路の内部にある極 ($s = s_i$) からの留数 (residue) の和に等しい.

$$f(t) = \sum_{i \in \text{poles}} \text{Res}_{s=s_i} e^{st} F(s) \quad (8.25)$$

式 (8.24) および (8.25) が Laplace 逆変換の一般式である.

■例 上の逆変換を簡単な例で確認しておこう. まず,

$$F(s) = \frac{1}{s - a}$$

とすると, $e^{st} F(s)$ は $s = a$ を 1 位の極に持ち, その留数は e^{at} となる. よって, 式 (8.25) は

$$f(t) = e^{at}$$

となり, 式 (8.16) と一致する. 次に,

$$F(s) = \frac{s}{s^2 + a^2}$$

とすると,

$$e^{st}F(s) = \frac{s e^{st}}{(s - ia)(s + ia)}$$

極は $s = \pm ia$ で共に 1 位である. $s = ia$ の留数は $iae^{ia}/2ia = e^{ia}/2$, $s = -ia$ の留数は $-iae^{ia}/(-2ia) = e^{-ia}/2$, よって

$$f(t) = (e^{ia} + e^{-ia})/2 = \cos at$$

■問題 式 (8.17)-(8.18) についても確かめよ.

■補足 $z = a$ が正則関数 $f(z)$ の m 位の極であるとき,

$$f(z) = \frac{c_{-m}}{(z-a)^m} + \cdots + \frac{c_{-2}}{(z-a)^2} + \frac{c_{-1}}{z-a} + c_0 + c_1(z-a) + \cdots$$

と Laurant 展開される. c_{-1} を留数と呼び, $\text{Res}(a)$ などと書く. $z = a$ が 1 位の極すなわち $m = 1$ の場合には, 単純に

$$c_{-1} = \lim_{z \rightarrow a} [(z-a)f(z)]$$

とすればよい. 一般の m の場合には, 両辺に $(z-a)^m$ を掛けて $(m-1)$ 回微分すれば, c_{-1} を取り出すことができる.

$$c_{-1} = \lim_{z \rightarrow a} \frac{1}{(m-1)!} \frac{d^{m-1}}{dz^{m-1}} [(z-a)^m f(z)]$$

留数 (residue) c_{-1} は, 周回積分で唯一残る. すなわち, 十分小さな半径 r の円で $z = a$ を囲んだ積分路 $z - a = re^{i\theta}$, ($0 \leq \theta < 2\pi$) において, m 次の項の積分は,

$$\oint (z-a)^m dz = i \int_0^{2\pi} r^{m+1} e^{i(m+1)\theta} d\theta = \begin{cases} 2\pi i & (m = -1) \\ 0 & (m \neq -1) \end{cases}$$

よって,

$$\oint f(z) dz = 2\pi i c_{-1}$$

本書では, 複素積分は 9.2 節と 4.4.2 節で使う程度である.