第 10 章

分布関数の時間発展

第 7 章では, Brown 運動を題材に, 個々のトラジェクトリーを追ってそれらの平均を取る立場 (Langevin 方程式) と, 始めからそれらの分布関数 ($n(\boldsymbol{r}, t)$) を扱う立場の二つを対比した. この章では, 後者の考え方を発展させる.

10.1 位相空間分布関数と連続の式

まず, 多自由度系の 1 つの微視的状態*を, 位相空間内の 1 点 $(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{p})$ で表す. これを**代表点**と呼ぶ. そして, 巨視的に (熱力学的に) 等価な系を多数準備することで得られる**代表点の統計集団**を考える. 系の自由度を F とすると, 位相空間は位置と運動量からなる $2F$ 次元の超空間である. 例えば, N 個の粒子からなる系を対象とするならば, 位相空間は $6N$ 次元であり, そこでの 1 点によって全粒子を代表させることになる. この意味で, **位相空間における代表点の集団**は, 通常の 3 次元空間にばらまかれた粒子の集団とは異なる. とは言っても, 扱う空間の性質の相違を除けば, 類比が成り立ち, 連続の方程式や Gauss の定理といった, 流体力学や古典場 (電磁場) の理論で馴染みのある考え方が応用される. 上述の**代表点の統計集団**は, 点の数が非常に多くなれば, 一種の連続流体のように扱えると期待できる. その密度分布を, 位相空間座標 $(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{p})$ と時間 t の関数として $f(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{p}, t)$ と表し, これを, 古典力学的な分布関数と呼ぶ.

ここで, 記法を見通し良くするために, 位相空間の点をまとめて

$$\boldsymbol{z} = (\boldsymbol{q}, \boldsymbol{p})$$

と記すことにする. 位相空間内の微小体積は, $d\boldsymbol{z} = d\boldsymbol{q}d\boldsymbol{p}$ と表す. この微小体積内の代表点の数は, $f(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{p}, t)d\boldsymbol{q}d\boldsymbol{p} = f(\boldsymbol{z}, t)d\boldsymbol{z}$ である.

---

* ここで考える微視的状態とは, 古典力学的なものである. 量子力学的な微視的状態は, 不確定性原理のために位相空間の点で指定することは出来ない.

位相空間内の有限体積 V 中の代表点の集合を考える．代表点は生成や消滅をしないので，その数の時間変化は，V の表面 S から出入りする流れの収支と釣り合っている．これは，次式で表されれる．

$$\frac{d}{dt}\int_V f(\boldsymbol{z},t)d\boldsymbol{z} = -\int_S (f\dot{\boldsymbol{z}})\cdot\boldsymbol{n}dS \tag{10.1}$$

$\boldsymbol{n}$ は V の表面 S 上の単位法線ベクトル，$f\dot{\boldsymbol{z}}$ は位相空間内の代表点の流れである．左辺の時間微分と空間積分の順序を交換し，右辺に Gauss の定理を用いると，

$$\int_V \frac{\partial f(\boldsymbol{z},t)}{\partial t}d\boldsymbol{z} = -\int_V \nabla\cdot(f\dot{\boldsymbol{z}})d\boldsymbol{z} \tag{10.2}$$

となる．ここでの ∇ は位相空間におけるもので，

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial\boldsymbol{z}} = \left(\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{q}},\ \frac{\partial}{\partial\boldsymbol{p}}\right) = \left(\frac{\partial}{\partial q_1},\frac{\partial}{\partial q_2},\cdots,\frac{\partial}{\partial p_1},\frac{\partial}{\partial p_2},\cdots\right)$$

で与えられる．体積要素は任意に取れるので，式 (10.2) から次の微分方程式が得られる．

$$\frac{\partial f(\boldsymbol{z},t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{z}}\cdot(f\dot{\boldsymbol{z}}) \tag{10.3}$$

これは**連続の方程式**と呼ばれる．記法を $\boldsymbol{z}$ から $(\boldsymbol{q},\boldsymbol{p})$ に戻せば，

$$\frac{\partial}{\partial t}f(\boldsymbol{q},\boldsymbol{p},t) = -\sum_i\left(\frac{\partial(f\dot{q}_i)}{\partial q_i}+\frac{\partial(f\dot{p}_i)}{\partial p_i}\right) \tag{10.4}$$

10.2　古典 Liouville 方程式

右辺の偏微分を展開し，Hamilton の運動方程式

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i},\qquad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \tag{10.5}$$

を代入すれば，$\partial\dot{q}/\partial q = \partial^2 H/\partial q\partial p = -\partial\dot{p}/\partial p$ となる項はキャンセルし，次式のように整理される．

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\{f,H\}_{\mathrm{PB}} \tag{10.6}$$

$$\{A,B\}_{\mathrm{PB}} = \sum_i\left(\frac{\partial A}{\partial q_i}\frac{\partial B}{\partial p_i}-\frac{\partial A}{\partial p_i}\frac{\partial B}{\partial q_i}\right) \tag{10.7}$$

式 (10.6) は，**古典 Liouville (リウヴィル) 方程式**と呼ばれる[†]．右辺は **Poisson 括弧式**と呼ばれるもので，一般に 2 つの力学変数 $A(\boldsymbol{q},\boldsymbol{p})$，$B(\boldsymbol{q},\boldsymbol{p})$ に対し式 (10.7) で定義される．

[†] 第 13 章で，量子 Liouville 方程式との対応を見る．

Hamilton 関数が運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの和の形

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + U(\boldsymbol{q})$$

で与えられている場合は, Liouville 方程式は

$$\frac{\partial}{\partial t} f(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{p}, t) = -\sum_i \left(\frac{p_i}{m_i}\frac{\partial}{\partial q_i} - \frac{\partial U}{\partial q_i}\frac{\partial}{\partial p_i} \right) f(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{p}, t) \tag{10.8}$$

となる．速度ベクトル $\boldsymbol{v}$ を $v_i = p_i/m_i$, ポテンシャルによる力のベクトル $\boldsymbol{F}$ を $F_i = -\partial U/\partial q_i$ で定義すれば,

$$\frac{\partial}{\partial t} f(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{p}, t) = -\left(\boldsymbol{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{q}} + \boldsymbol{F} \cdot \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{p}} \right) f(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{p}, t) \tag{10.9}$$

と書ける．

式 (10.6), (10.8), (10.9) の右辺を一般的に $-\hat{L} f(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{p}, t)$ と書いて演算子 $\hat{L}$ を定義し, **古典的 Liouville 演算子**と呼ぶことにする．時間に関して積分した形式解は

$$f(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{p}, t) = \mathrm{e}^{-t\hat{L}} f(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{p}, 0) \tag{10.10}$$

と書ける．

■補足　一般に, c が変数 x に依らない定数のとき, 関数 $f(x+c)$ の Taylor 展開を

$$f(x+c) = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{c^n}{n!} \left. \frac{d^n f}{dx^n} \right|_{x=0} = \exp\left(c\frac{d}{dx} \right) f(x)$$

のように最右辺で定義される**シフト演算子**で記述できる．式 (10.9) によれば, 式 (10.10) の右辺がシフト演算子に類似の形になるが, 一般には $\boldsymbol{v}$ も $\boldsymbol{F}$ も時間に依存するので定数とは見なせない．しかしながら, 微小な時間間隔 Δt においてこれらを定数と見なせるとすれば,

$$f(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{p}, t+\Delta t) = \mathrm{e}^{-\Delta t\hat{L}} f(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{p}, t) \simeq f(\boldsymbol{q} - \boldsymbol{v}\Delta t, \boldsymbol{p} - \boldsymbol{F}\Delta t, t)$$

と書ける．これは, 時刻 $t+\Delta t$ に位置 $\boldsymbol{q}$ に見出される代表点は, 直前の時刻 t に位置 $\boldsymbol{q} - \boldsymbol{v}\Delta t$ にあったものが流れ込んで来たものであることを意味する．$\boldsymbol{p}$ の部分も同様である．これらは $\dot{\boldsymbol{q}} = \boldsymbol{v}$ と運動方程式 $\dot{\boldsymbol{p}} = \boldsymbol{F}$ による．注意点は, 分布関数 f は**場の量**として位相空間座標 $(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{p})$ に依存するために, Δt 後の分布を決めるシフト演算子に $-\Delta t\hat{L}$ のように負号が付く点である．その解釈は上記の通りであり, $(\boldsymbol{q}(t), \boldsymbol{p}(t))$ のように代表点を追いかける描像とは異なる．これについては, 章末補遺 10.7.1 節の式 (10.42) 以下で再度指摘する．

10.3　Kramers-Fokker-Planck 方程式

前節の導出から明らかなように, 運動方程式が Hamilton 関数で記述されない場合には, 分布関数の時間発展方程式も Liouville 方程式 (10.6) の形にはならない. 粒子系の運動が Langevin 方程式で記述される場合はその一例である. そのような場合にも, 代表点の保存に由来する連続の方程式 (10.3) は成り立つ. その右辺が代表点の速度 $\dot{\boldsymbol{z}}$ で表されており, そこに Hamioton 方程式とは異なる運動方程式 (例えば Langevin) を代入すれば, 対応する分布関数の時間発展方程式が得られるはずである.

Langevin 方程式を少し一般化して, 位相空間代表点 $\boldsymbol{z}$ の運動方程式を

$$\frac{d\boldsymbol{z}}{dt} = \boldsymbol{v}(\boldsymbol{z}) + \boldsymbol{F}(t) \tag{10.11}$$

と書く. $\boldsymbol{z}$ とは独立な右辺第 2 項 $\boldsymbol{F}(t)$ が, ランダムな揺動力に相当するものとする. 例えば, ポテンシャル $U(q)$ の下での Langevin 方程式

$$m\frac{d^2q}{dt^2} = -\frac{\partial U}{\partial q} - \zeta\frac{dq}{dt} + R(t) \tag{10.12}$$

は,

$$\boldsymbol{z} = \begin{pmatrix} q \\ p \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{v}(\boldsymbol{z}) = \begin{pmatrix} p/m \\ -U' - \zeta p/m \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{F}(t) = \begin{pmatrix} 0 \\ R(t) \end{pmatrix} \tag{10.13}$$

と置いた場合に相当する. 式 (10.11) を連続方程式 (10.3) に代入すれば,

$$\frac{\partial f(\boldsymbol{z},t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{z}} \cdot [\boldsymbol{v}(\boldsymbol{z}) + \boldsymbol{F}(t)]f(\boldsymbol{z},t) \tag{10.14}$$

ここで, 右辺第 1 項を形式的に

$$-\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{z}} \cdot \boldsymbol{v}(\boldsymbol{z})f(\boldsymbol{z},t) = -\hat{L}f(\boldsymbol{z},t) \tag{10.15}$$

と置くことにより, 演算子 $\hat{L}$ を定義する. 仮に $\boldsymbol{F}$ を無視できるとすると, 式 (10.14) の解は $f(\boldsymbol{z},t) = \mathrm{e}^{-t\hat{L}}f(\boldsymbol{z},0)$ と書ける. これを斉次解とし, $\boldsymbol{F}$ の項を非斉次項と見なして式 (10.14) を t について解くと

$$f(\boldsymbol{z},t) = \mathrm{e}^{-t\hat{L}}f(\boldsymbol{z},0) - \int_0^t ds\, \mathrm{e}^{-(t-s)\hat{L}}\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{z}} \cdot \boldsymbol{F}(s)f(\boldsymbol{z},s) \tag{10.16}$$

を得る (章末の補遺 10.7.2 節参照).

揺動力 $\boldsymbol{F}(t)$ に関して我々が持つ知識は, その平均がゼロであること

$$\langle \boldsymbol{F}(t) \rangle = 0 \tag{10.17}$$

および, 相関関数が揺動散逸定理により摩擦核と結び付くこと

$$\langle F_i(t)F_j(t')\rangle = k_{\mathrm{B}}T\,\Gamma_{ij}(t-t') \tag{10.18}$$

のみであるとする．これらを利用することを念頭に, 式 (10.16) を (10.14) の右辺第 2 項に代入する．第 1 項には式 (10.15) を用いる．すると,

$$\begin{aligned}\frac{\partial f(\boldsymbol{z},t)}{\partial t} &= -\hat{L}f(\boldsymbol{z},t)\\ &\quad -\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{z}}\cdot \boldsymbol{F}(t)\left(\mathrm{e}^{-t\hat{L}}f(\boldsymbol{z},0)-\int_0^t ds\,\mathrm{e}^{-(t-s)\hat{L}}\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{z}}\cdot \boldsymbol{F}(s)f(\boldsymbol{z},s)\right)\end{aligned} \tag{10.19}$$

これの統計平均を取る．式 (10.18) については, 時間についての局所性

$$\langle F_i(t)F_j(t')\rangle = 2k_{\mathrm{B}}T\,\Gamma_{ij}\,\delta(t-t') \tag{10.20}$$

を仮定する (これを **Markov 性**という)．これは摩擦の記憶効果を無視することに相当し, 第 8 章で見たように, 一般化 Langevin 方程式を Langevin 方程式に粗視化することになる．これと式 (10.17) より,

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle f(\boldsymbol{z},t)\rangle = -\hat{L}\langle f(\boldsymbol{z},t)\rangle + k_{\mathrm{B}}T\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{z}}\cdot \boldsymbol{\Gamma}\cdot\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{z}}\langle f(\boldsymbol{z},t)\rangle \tag{10.21}$$

を得る．これが, **Fokker-Planck 方程式**と呼ばれるものの一般形である．以下, $\langle f(\boldsymbol{z},t)\rangle$ は単に $f(\boldsymbol{z},t)$ と書く．

特に, 式 (10.13) の場合には,

$$\langle R(t)R(t')\rangle = 2k_{\mathrm{B}}T\zeta\,\delta(t-t')$$

によって摩擦係数 ζ を定義すれば, いわゆる **Kramers 方程式**

$$\frac{\partial}{\partial t}f(q,p,t) = \left[-\frac{p}{m}\frac{\partial}{\partial q}+\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial U}{\partial q}+\zeta\frac{p}{m}\right)+\zeta k_{\mathrm{B}}T\frac{\partial^2}{\partial p^2}\right]f(q,p,t) \tag{10.22}$$

を得る．これは, $\zeta=0$ のときに Liouville 方程式 (10.9) に帰着する．そこで, $\zeta=0$ のときの右辺を $-\hat{L}_0 f(q,p,t)$ と書くことにすると, 上の Kramers 方程式は

$$\frac{\partial}{\partial t}f(q,p,t) = -\hat{L}_0 f(q,p,t)+\zeta\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{p}{m}+k_{\mathrm{B}}T\frac{\partial}{\partial p}\right)f(q,p,t) \tag{10.23}$$

となる．

Boltzmann 分布

$$\begin{aligned}f_{\mathrm{eq}}(q,p) &= \frac{1}{Q}\mathrm{e}^{-H(q,p)/k_{\mathrm{B}}T}\\ Q &= \int\!\!\int dq\,dp\,\mathrm{e}^{-H(q,p)/k_{\mathrm{B}}T}\\ H(q,p) &= \frac{p^2}{2m}+U(q)\end{aligned} \tag{10.24}$$

は, Kramers 方程式において $\partial f_{\rm eq}/\partial t = 0$ を与える．すなわち, 分布が時間的に変動しない熱平衡状態を表している．

■問題　$f_{\rm eq}(q,p)$ が, Kramers 方程式において $\partial f_{\rm eq}/\partial t = 0$ を与えることを確かめよ．

10.4　Smolchowski 方程式

第 7 章で, Langevin 方程式の緩和時間は $\tau = m/\zeta$ で与えられることを見た．これが, ポテンシャル $U(q)$ 内における自由な (摩擦がないとした場合の) 運動の時間スケールよりも短いような, 強い摩擦の場合を考える．第 7 章でも見たように, このとき速度は直ちに一定値に緩和するとして, 加速度項 $d^2q/dt^2 = dp/dt$ を無視すると, 式 (10.12) は

$$\frac{dq}{dt} = -\frac{1}{\zeta}\frac{\partial U}{\partial q} + \frac{1}{\zeta}R(t)$$

となる．これを式 (10.11) と見なせば, 対応する Fokker-Planck 方程式 (10.21) は,

$$\frac{\partial}{\partial t}f(q,t) = -\frac{\partial}{\partial q}\left(-\frac{1}{\zeta}\frac{\partial U}{\partial q}\right)f(q,t) + k_{\rm B}T\frac{\partial}{\partial q}\frac{1}{\zeta}\frac{\partial}{\partial q}f(q,t) \tag{10.25}$$

と書かれる[‡]．上式で $\partial U/\partial q = 0$ すなわち平坦なポテンシャルとしたものは, 第 7 章で見た拡散方程式 (7.35)

$$\frac{\partial}{\partial t}f(q,t) = D\frac{\partial^2}{\partial q^2}f(q,t) \tag{10.26}$$

$$D = k_{\rm B}T/\zeta$$

に帰着する．式 (10.25) を整理した

$$\frac{\partial}{\partial t}f(q,t) = \frac{1}{\zeta}\frac{\partial}{\partial q}\left(\frac{\partial U}{\partial q} + k_{\rm B}T\frac{\partial}{\partial q}\right)f(q,t) \tag{10.27}$$

またはそれと等価な

$$\frac{\partial}{\partial t}f(q,t) = D\frac{\partial}{\partial q}{\rm e}^{-U(q)/k_{\rm B}T}\frac{\partial}{\partial q}{\rm e}^{+U(q)/k_{\rm B}T}f(q,t) \tag{10.28}$$

は, **Smolchowski 方程式**と呼ばれる．これは, ポテンシャル $U(q)$ の下での拡散を記述する．

[‡] $\boldsymbol{z}$ が q のみとなり, $\boldsymbol{v}(\boldsymbol{z})$ に $-U'(q)/\zeta$, $\boldsymbol{F}(t)$ に $R(t)/\zeta$ が対応することによる．

■別の導出　上では, Fokker-Planck 方程式を利用して Smolchowski 方程式を導いた．これは, 前者の一般性を示す好例ではあるが, 後者の導出だけならば, もっと容易にできる．それは, 拡散方程式 (10.26) をポテンシャル $U(q)$ のある場合に拡張することによる．ポテンシャルすなわち外力があれば, 単純な一様の拡散のみでなく, 外力による流れが生じる．

第 7 章で導いた連続の式 (7.33) あるいは本章の式 (10.3) でも見たように, 連続の式は分布 $f(q,t)$ と流れ $J(q,t)$ を

$$\frac{\partial}{\partial t}f(q,t) = -\frac{\partial}{\partial q}J(q,t) \tag{10.29}$$

のように結び付ける．これと拡散方程式 (10.26) を見比べれば, 外力 (ポテンシャル) のない場合の流れは

$$J(q,t) = -D\frac{\partial}{\partial q}f(q,t) \tag{10.30}$$

となる．一方, ポテンシャル $U(q)$ がある場合には, それに由来する流れが付け加わる．熱平衡状態で両者は釣り合って流れの和はゼロになるはずである．熱平衡分布は

$$f_{\mathrm{eq}}(q,t) \propto \mathrm{e}^{-U(q)/k_{\mathrm{B}}T} \tag{10.31}$$

で与えられる．これを式 (10.30) の右辺に代入すると,

$$-D\frac{\partial}{\partial q}f_{\mathrm{eq}}(q,t) = D\frac{1}{k_{\mathrm{B}}T}\frac{\partial U}{\partial q}f_{\mathrm{eq}}(q,t) = \frac{1}{\zeta}\frac{\partial U}{\partial q}f_{\mathrm{eq}}(q,t)$$

となるから,

$$J(q,t) = \left(-D\frac{\partial}{\partial q} - \frac{1}{\zeta}\frac{\partial U}{\partial q}\right)f(q,t) \tag{10.32}$$

とすれば, 式 (10.31) の f_{eq} が $J=0$ を与えることになる．これで, 流れ $J(q,t)$ がポテンシャルのある場合に拡張された．そこでこの式 (10.32) を連続の式 (10.29) に代入して

$$\frac{\partial}{\partial t}f(q,t) = \frac{\partial}{\partial q}\left(D\frac{\partial}{\partial q} + \frac{1}{\zeta}\frac{\partial U}{\partial q}\right)f(q,t) \tag{10.33}$$

を得る．これは, Smolchowski 方程式 (10.27) に他ならない．

10.5　ここまでのまとめ

まず, 位相空間における分布関数は連続の方程式を満たす．これは, 位相空間における代表点の保存を表すもので, これ自体は力学とは無関係である．この連続の方程式の流れの部分に Newton 方程式 (Hamilton 方程式) を適用すると, 古典 Liouville 方程式が得られる．Newton 方程式の代りに, ランダムな外力 (白色雑音) の下にある一般的な運動方程

式を適用すれば, Fokker-Planck 方程式が得られる．特に, Langevin 方程式を適用すれば, Kramers 方程式となる．摩擦が強い極限として, Langevin 方程式の加速度の項を無視して得られた運動方程式を適用すれば, Smolchowski 方程式となる．Smolchowski 方程式において, ポテンシャル力がない場合に, 単純な拡散方程式が得られる．

10.6　反応速度の Kramers 理論

前節の Smolchowski 方程式を, 反応速度論に応用してみよう．そのために, 第 3 章と同様に, 分布の流れを考察する．

上の式 (10.32) で得たように, あるいは連続の式 (10.29) と Smolchowski 方程式 (10.27), (10.28) を見比べることにより, 流れは

$$
\begin{aligned}
J(q,t) &= -\frac{1}{\zeta}\left(\frac{\partial U}{\partial q} + k_{\mathrm{B}}T\frac{\partial}{\partial q}\right) f(q,t) \\
&= -D\mathrm{e}^{-U(q)/k_{\mathrm{B}}T}\frac{\partial}{\partial q}\mathrm{e}^{+U(q)/k_{\mathrm{B}}T} f(q,t)
\end{aligned}
$$

と書かれる．この 2 行目の式からも, 式 (10.31) の熱平衡分布 f_{eq} が $J=0$ を与えることが直ちに分る．

化学反応のモデルとして, 第 3 章で見たような, 反応物 R から遷移状態 TS を経て生成物 P に向かうような状況を考える．これらのポテンシャルの谷と山の座標を $q_R, q^{\ddagger}, q_P$ とする．上式の両辺に $\mathrm{e}^{U(q)/k_{\mathrm{B}}T}$ を掛け, q_R から q_P まで積分してみると,

$$
\int_{q_R}^{q_P} J(q)\mathrm{e}^{U(q)/k_{\mathrm{B}}T}dq = -D\left[\mathrm{e}^{+U(q)/k_{\mathrm{B}}T} f(q)\right]_{q_R}^{q_P} \tag{10.34}
$$

定常的な流れが生じているとして, 時刻 t への依存性は落とした．左辺の積分の計算には, ポテンシャル $U(q)$ を障壁の頂上 $q^{\ddagger}$ の回りで

$$
U(q) \simeq U(q^{\ddagger}) - \frac{m\omega_b^2}{2}(q-q^{\ddagger})^2 + \cdots
$$

のように上に凸の放物線で近似して Gauss 積分に帰着させる．このとき, $J(q)$ は $q^{\ddagger}$ での値で代表させて積分の外に出す．

$$
\int_{q_R}^{q_P} J(q)\mathrm{e}^{U(q)/k_{\mathrm{B}}T}dq \simeq J(q^{\ddagger})\mathrm{e}^{U(q^{\ddagger})/k_{\mathrm{B}}T}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-m\omega_b^2(q-q^{\ddagger})/2k_{\mathrm{B}}T}dq
$$

式 (10.34) の右辺については, $U(q_R) - U(q_P) \gg k_{\mathrm{B}}T$ と仮定して, q_P から来る項は無視する§ことにする．Gauss 積分を実行し, $D = k_{\mathrm{B}}T/\zeta$ を用いて整理すると,

$$
J(q^{\ddagger})/f(q_R) = \frac{\omega_b}{\zeta}\sqrt{\frac{mk_{\mathrm{B}}T}{2\pi}}\mathrm{e}^{-[U(q^{\ddagger})-U(q_R)]/k_{\mathrm{B}}T}
$$

§ 生成物 P 側に吸込みがあって, 分布 $f(q_P)$ が除去されると説明されることもある．

を得る．左辺は反応物 R の分布当りの流れを表し，これを反応速度定数と解釈する．右辺は，$U(q^{\ddagger}) - U(q_R)$ を活性化エネルギーとする Arrhenius 型になっている．前因子は遷移状態理論と異なり，障壁の曲率に相当する周波数 ω_b に比例し，摩擦係数 ζ に反比例している．これらによる因子は，9.3 節で Grote-Hynes 理論の極限として見た Kramers 理論の透過係数 $\kappa_{\mathrm{KR}} = \omega_b/\zeta$ に等しい．これが強い摩擦の極限であったことは，Smolchowski 方程式の仮定と一致している．

■補足　9.3 節の「補足」で指摘したように，Kramers 理論では，摩擦の小さい極限で反応速度は摩擦係数に比例することが示された．

10.7　補遺

補遺では，復習として古典解析力学と非斉次 1 階線形微分方程式を概説する．

10.7.1　古典解析力学の復習

本節では，変分原理，Euler-Lagrange 方程式，Hamilton 方程式，Poisson 括弧式について概説する．表記の簡単のため 1 自由度系として記述する¶．

変分原理と Euler-Lagrange 形式

古典力学における変分原理は，Newton が *Principia* (プリンキピア) を著わしてから 60 年後に見出された．中心的な概念は，**作用積分**である．これは，時刻 t_1 から t_2 における軌跡 $q(t)$ に対して

$$S = \int_{t_1}^{t_2} \mathcal{L}(q(t), \dot{q}(t))dt \tag{10.35}$$

で定義される．ここで，$\mathcal{L}$ は系の **Lagrange (ラグランジュ) 関数**で，デカルト座標系の場合には，運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの差

$$\mathcal{L} = \frac{m}{2}\dot{x}^2 - U(x) \tag{10.36}$$

により定義される．しかし，以下で見るように，どの座標系で Lagrange 関数を表しても構わないことが，変分原理から示される．

変分原理によれば，$q(t_1)$ から $q(t_2)$ への古典軌跡は，軌跡 $q(t)$ への任意の無限小変分 $\delta q(t)$ に対して，作用積分 S が停留値となる条件から決定される．ただし，$\delta q(t_1) = \delta q(t_2) = 0$ として両端は固定する．これより，**Euler-Lagrange (オイラー・ラグラン**

¶　多自由度系への拡張は単純作業なので，確認しながら読むことを薦める．

ジュ) 方程式

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q} - \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}}\right) = 0 \tag{10.37}$$

が導かれる.

> ■問題　Lagrange 関数 (10.36) について, Euler-Lagrange 方程式が Newton の運動方程式 $m\ddot{x} = -U'(x)$ を与えることを確かめよ.

■変分計算　Euler-Lagrange 方程式 (10.37) の導出は, 以下の通りである. まず, 軌跡の微小変化 $\delta q(t)$ に対する作用積分の変分は, 次のように計算される.

$$\begin{aligned}\delta S &= \int_{t_1}^{t_2} dt\, \delta\mathcal{L} = \int_{t_1}^{t_2} dt \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q}\delta q + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}}\delta \dot{q}\right) \\ &= \int_{t_1}^{t_2} dt \left\{\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q} - \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}}\right)\right\}\delta q\end{aligned} \tag{10.38}$$

最後の行では, 部分積分と固定端条件 $\delta q(t_1) = \delta q(t_2) = 0$ を用いた. 任意の変分 δq における停留条件 $\delta S = 0$ より, Euler-Lagrange 方程式が導かれる.

Hamilton 形式

古典力学の **Hamilton (ハミルトン) 形式**では, 運動量を次式で定義する.

$$p = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}} \tag{10.39}$$

式 (10.36) の Lagrange 関数に対しては, 上式は良く知られた関係式 $p = m\dot{x}$ を与える. しかし, 式 (10.39) による運動量の定義はもっと一般的で, 例えば荷電粒子が電磁場中を運動するような状況にも適用される.

Hamilton 関数は,

$$H = p\dot{q} - \mathcal{L} \tag{10.40}$$

で定義される. これは, 変数の組の $(q, \dot{q})$ から (q, p) への **Legendre 変換**と見なすことができる. なぜならば, 上式の全微分

$$dH = p d\dot{q} + \dot{q} dp - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q} dq - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}} d\dot{q}$$

に式 (10.39) を用いれば,

$$dH = \dot{q} dp - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q} dq \tag{10.41}$$

となり，これは H が (q,p) の関数であることを示しているからである．右辺第 1 項は **Hamilton 方程式** (10.5)

$$\dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p}, \qquad \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q}$$

の左側の式を与える．式 (10.41) 右辺第 2 項を, Euler-Lagrange 方程式 (10.37) および運動量の定義 (10.39) と組合わせれば, Hamilton 方程式 (10.5) の右側の式が得られる．

デカルト座標系では, Lagrange 関数 (10.36) より

$$H = \frac{p^2}{2m} + U(x)$$

となり, Hamilton 方程式が Newton 方程式と等価であることが容易に見てとれる．

Lagrange 形式と Hamilton 形式は, Newton 形式よりも柔軟性が高く, 特に分子内座標系などの一般座標系を扱う際に便利である[‖]．

Poisson 括弧

Hamilton 形式は, Newton 方程式や Euler-Lagrange 方程式の単なる書き換えではなく, 古典力学の視野を広げ, さらに重要なことには, 量子力学を準備するものとなった．位相空間 (座標-運動量の空間) の概念を導入したことは, その一側面である．今一つの重要な基本概念は, **Poisson (ポアッソン) 括弧**である．これは, 量子力学の交換子や Heisenberg 形式と密接に関係している．

Hamilton 形式から, 物理量 $A(q,p)$ の運動方程式は, 次のように導かれる．$A(q,p)$ は, $q(t)$ および $p(t)$ を介してのみ時間に依存すると仮定する．このとき,

$$\frac{d}{dt}A(q,p) = \frac{\partial A}{\partial q}\dot{q} + \frac{\partial A}{\partial p}\dot{p} \tag{10.42}$$

を得る．これは, 単に数学的な帰結である．これに Hamilton 運動方程式 (10.5) を用いれば, $A(q,p)$ の運動方程式

$$\frac{dA}{dt} = \frac{\partial A}{\partial q}\frac{\partial H}{\partial p} - \frac{\partial A}{\partial p}\frac{\partial H}{\partial q} \tag{10.43}$$

を得る．多自由度系では, 次のように表される．

$$\frac{d}{dt}A(\boldsymbol{q},\boldsymbol{p}) = \sum_i \left(\frac{\partial A}{\partial q_i}\frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial A}{\partial p_i}\frac{\partial H}{\partial q_i} \right) \tag{10.44}$$

式 (10.7) で定義した Poisson 括弧式を用いれば,

$$\frac{dA}{dt} = \{A, H\}_{\mathrm{PB}} \tag{10.45}$$

‖ 本節で割愛した正準変換理論については, 標準的な解析力学の教科書を参照．

となる．特に, $A = q$ および $A = p$ とすれば,

$$\dot{q} = \{q, H\}_{\mathrm{PB}}, \qquad \dot{p} = \{p, H\}_{\mathrm{PB}} \tag{10.46}$$

となり, Hamilton 方程式 (10.5) が得られる．

式 (10.45) は, Liouville 方程式 (10.6) と似ているが, 符号が異なる．これは, 基本となる考え方の相違に由来する．式 (10.44) の物理量 A は, 粒子の古典軌道 $q(t), p(t)$ の関数であり, これらを通じて時間に陰に依存する．一方, $f(q,p,t)$ の方は, いわば場の量であり, 位相空間座標 (q,p) の関数である．すなわち, 位相空間のある点で定点観測したときに, 代表点集団がその点を通り過ぎていくことから, $f(q,p,t)$ は時間にあらわに依存する．

10.7.2　線形微分方程式 (1 階, 非斉次)

$f(t)$, $g(t)$ が与えられたとき, $A(t)$ に関する微分方程式で, A とその微分に関して 1 次であるような

$$\frac{dA}{dt} + f(t)A = g(t) \tag{10.47}$$

の形のものを線形微分方程式と呼ぶ．上式で, 右辺をゼロとした

$$\frac{dA_0}{dt} + f(t)A_0 = 0 \tag{10.48}$$

を斉次 **(homogeneous)** 方程式, 右辺に $g(t)$ が残っているものを**非斉次 (inhomogeneous)** 方程式と呼ぶ．

斉次方程式の解 $A_0(t)$ が得られたとして, それを用いて

$$A(t) = u(t)A_0(t) \tag{10.49}$$

とおくと, 非斉次方程式 (10.47) の左辺は

$$\frac{dA}{dt} + f(t)A(t) = \frac{du}{dt}A_0(t)$$

と簡略化される．実際, 斉次方程式 (10.48) は変数分離型なので次のように解かれる．

$$\int \frac{dA_0}{A_0} = -\int f(t)dt \;\;\Rightarrow\;\; A_0(t) = A_0(0)\,\mathrm{e}^{-\int_0^t f(\tau)d\tau} \tag{10.50}$$

よって, 非斉次方程式 (10.47) は $u(t)$ の微分方程式として

$$\frac{du}{dt} = \frac{1}{A_0(0)}\,\mathrm{e}^{\int_0^t f(\tau)d\tau} g(t)$$

となる．これを積分すれば,

$$u(t) = u(0) + \frac{1}{A_0(0)} \int_0^t \mathrm{e}^{\int_0^s f(\tau)d\tau} g(s)ds$$

両辺に式 (10.50) の $A_0(t)$ を掛けることにより，式 (10.47) の解として，

$$A(t) = \mathrm{e}^{-\int_0^t f(\tau)d\tau}\left(A(0) + \int_0^t \mathrm{e}^{\int_0^s f(\tau)d\tau} g(s)ds\right) \tag{10.51}$$

を得る．上式は，1 階線形常微分方程式 (10.47) の解を与える一般的な公式になっている．上記導出の要点は，まず斉次方程式を解き，その解に新たな関数 (ここでは $u(t)$) を掛けたものを非斉次方程式に代入すると，直接積分できる形に簡略化された点にある．これは**定数変化法**と呼ばれる．