数理解析研究所講究録
第2028巻 2017年 31-37

拡散係数がランダムに変化するランジュバン方程式における分布極限法則

慶應義塾大学大学院理工学研究科　秋元琢磨

Takuma Akimoto
Department of Mechanical Engineering, Keio University, Yokohama, 223-8522, Japan

慶應義塾大学大学院理工学研究科　山本詠士

Eiji Yamamoto
Department of Mechanical Engineering, Keio University, Yokohama, 223-8522, Japan

概要

ブラウン運動は、多数の分子の中に埋まった微粒子の運動であり、原理的には力学系で記述する事ができる．この微粒子の運動方程式において、多数の分子から受ける力をノイズに置き換えることにより、ランジュバン方程式が導かれる．このランジュバン方程式における拡散係数は、微粒子の形状や溶媒の性質によって決まる．本論文では、微粒子の形状や溶媒の性質が動的に変化するような系を考える．特に、簡単なモデルとして、拡散係数が二つの状態を取り、状態の持続時間の平均値が発散するとき、時間平均で定義された平均２乗変位の揺らぎが異常性を示すことを報告する．

1 Introduction

エルゴード性は、統計力学のミクロからの基礎付けにおいて重要な概念であるが、その性質は自然現象で観測されるマクロな量においても本質的な役割を果たしており、実験の再現性（同じ条件で十分長く観測すれば、その実験で得られた観測量は同じ値になる事）を保証している．力学系におけるエルゴード性は、X 上の変換 T （$T : X \to X$）に対する性質から定義することができ、任意の不変集合 $A \subset X$ （$T^{-1}A = A$）に対して、$\mu(A) = 0$ または $\mu(A^c) = 0$ となる性質を意味する．ここで、μ は、力学系の不変測度である．このエルゴード性の定義は抽象的であるが、この性質は、観測関数の長時間平均の振る舞いと密接な関係がある．実際に、このエルゴード性があり、かつ、不変測度 μ が確率測度である場合、ほとんど全ての初期点 $x_0 \in X$ に対して、

$$\frac{1}{t}\sum_{k=0}^{t-1} f(x_k)dt \to \langle f \rangle_{eq} \quad (t \to \infty) \tag{1}$$

が成立する．ここで、$\langle f \rangle_{eq} \equiv \int_X f(x)d\mu(x)$ は、初期点 x_0 に依存しない定数である．したがって、エルゴード的であれば、「ほとんど全ての初期点に対して、その長時間平均は一定値（空間平均）に一致する」という重要な性質（実験における再現性）が自然に導かれる．

一方、不変測度が規格化できない、所謂、無限測度の場合（$\mu(X) = \infty$）には、長時間平均は一定値には収束せず、分布として収束することがわかってきている [1]．具体的には、力学系

$T : X \to X$ において、不変測度に関して可積分関数[1]である観測関数 f に対して、ほとんど全ての初期アンサンブル[2]に対して、

$$\frac{1}{a_t}\sum_{k=0}^{t-1} f(x_k) \Rightarrow \mathbb{M}_\alpha \quad (t \to \infty) \tag{2}$$

となるような数列 a_t が存在する [1, 2]. ここで、$\Rightarrow$ は法則収束を意味する. また、$\mathbb{M}_\alpha$ は、確率変数であり、その分布は指数 α の Mittag-Leffler 分布[3]を分布関数である. また、観測関数が可積分関数でないときには、分布極限定理は、観測関数の性質に強く依存し、極限分布が Mittag-Leffler 分布とは異なることもわかってきている [3, 4, 5]. したがって、このような系における再現性は破れてしまう.

エルゴード性の概念は、力学系（決定論的な変換）の性質として議論されているが、確率過程（つまり、決定論的ではない系）におけるエルゴード的な性質を考える事は物理において重要である. 上述のように、「長時間平均が一定値（空間平均）に一致する」するというエルゴード的な性質は、観測量の再現性を保証する性質であり、実験では必須の性質である. したがって、確率過程における ”エルゴード性 ” は、観測関数の長時間平均の性質として定義されるのが自然であると考えられる. しかしながら、エルゴード的な力学系では、長時間平均の振る舞いは不変測度が規格化できるかどうかで異なってくるため、確率過程のエルゴード性を長時間平均が一定値に収束する、という性質からだけ定義することは力学系の無限測度の性質を考えていないことになる. そこで、長時間平均が一定値に収束する性質を ”エルゴード性 ” と呼び、長時間平均が分布として収束する性質を ” 分布的エルゴード性 ” と呼ぶ [6].

この分布的エルゴード性は、異常拡散と呼ばれる平均２乗変位が線形より遅く増大する確率モデルで観測されている. 具体的には、異常拡散のよく知られたモデルである連続時間ランダムウォークでは、長時間平均で定義された平均２乗変位（TAMSD）,

$$\overline{\delta^2}(\Delta; t) \equiv \frac{1}{t-\Delta}\int_0^{t-\Delta} (\boldsymbol{r}_{t'+\Delta} - \boldsymbol{r}_{t'})^2 dt', \tag{3}$$

は、時間差 Δ を固定し、観測時間 t を大きくするとゼロに収束する. しかし、これを平均値で規格化した量 $\overline{\delta^2}(\Delta; t)/\langle\overline{\delta^2}(\Delta; t)\rangle$ は、一定値に収束せず、分布として Mittag-Leffler 分布に収束することがわかっている [7]. 他にもランダムなポテンシャル内の異常拡散モデルであるトラップモデル [8, 9] や待ち時間とジャンプする大きさがカップルした異常拡散モデル [10, 11] において分布的エルゴード性が現れることがわかっている.

近年、物理や生物の実験において、長時間平均量の大きな揺らぎが観測され始め、このような長時間平均の分布としての収束（分布的エルゴード性）が、大きな注目を集めている. 例えば、細胞内輸送現象において、生きている細胞内の mRNA の拡散 [12] や細胞膜内でのたんぱく質の拡散 [13] において、１分子測定により得られた時系列を用いて定義される TAMSD が異常拡散を示すだけでなく、その拡散係数が大きく揺らぐことがわかってきている. その他にも、光を照射し続けて、各量子ドットの発光を観察する物性の実験 [14] や液晶乱流における界面成長の実験 [15] でも、長時間平均量が大きく揺らぎ、観測時間を大きくしてもその分散が有限のままであることが確認されている.

本論文では、拡散係数がランダムに変化する確率モデル（ランジュバン方程式）における新しい分布極限法則を発見したことを報告する. 特に、ここでは、拡散係数が二つの値を取る確

[1] $\int_X |f| d\mu < \infty$.

[2] 例えば、$\int_X f(x_0)\rho(x_0)dx_0 = \infty$ となるような初期アンサンブル $\rho(x_0)$ は除く.

[3] 指数 α の Mittag-Leffler 分布は、ラプラス変換が $\langle e^{-z\mathbb{M}_\alpha}\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\Gamma(1+\alpha)^k(-z)^k}{\Gamma(1+k\alpha)}$ となる分布関数である.

率過程（2状態過程）を考える．ランジュバン方程式は、水中に浮かぶ微粒子の拡散を記述する確率モデルであり、その拡散係数は微粒子の形状や溶媒（水）の性質によって決まる．したがって、ここで考える拡散係数がランダムに変化するランジュバン方程式は、微粒子の形状や溶媒の性質が時間的にランダムに変化するような物理現象と関係するモデルである．具体的には、からみあい高分子のダイナミクスを記述するレプテーションモデルにおいて、高分子の重心座標の運動方程式はこの拡散係数がランダムに変化するランジュバン方程式で記述される [16]．また、壁に閉じ込められた領域中の拡散において、表面における拡散係数がそれ以外と異なる場合、拡散係数は二つの値をランダムに変化し、このモデルで記述される [17].

2 Model

不均一な環境での拡散過程における長時間平均の振る舞いを解析的に明らかにするため、拡散係数がランダムに変化するランジュバン方程式（Langevin equation with fluctuating diffusivity; LEFD）を考える：

$$\frac{d\boldsymbol{r}(t)}{dt} = \sqrt{2D(t)}\boldsymbol{w}(t), \tag{4}$$

$\boldsymbol{w}(t)$ は、n 次元のホワイトガウシアンノイズであり、$\langle \boldsymbol{w}(t)\rangle = 0$ と $\langle w_i(t)w_j(t')\rangle = \delta_{ij}\delta(t-t')$ を満たす．また、$D(t)$ は、２状態を取る任意の確率過程である（$D(t) = D_+$ または D_-）．また、$\boldsymbol{w}(t)$ と $D(t)$ は、独立であることを仮定する．$D(t)$ は、２状態を取るが、各状態の持続時間分布は状態に依存し、$\rho_\pm(\tau)$ は状態 $\pm$ の持続時間の確率密度関数とする．

ここでは、各状態の持続時間の確率密度関数は、ベキ分布に従うとする：

$$\rho_\pm(\tau) \sim \frac{c_\pm}{|\Gamma(-\alpha_\pm)|}\tau^{-1-\alpha_\pm}. \tag{5}$$

さらに、$-$ 状態の持続時間の平均値は発散するとする．したがって、$\rho_-(\tau)$ のラプラス変換は $\hat{\rho}_-(s) = 1 - a_- s^{\alpha_-} + o(s)$ $(\alpha_- < 1)$ で与えられる．$+$ 状態の持続時間分布に関しては、以下の三つの場合を考える：

(1) 全てモーメントが有限:　$\hat{\rho}_+(s) = 1 - \mu_+ s + \frac{1}{2}(\mu^2 + \sigma^2)s^2 + o(s^2)$.

(2) $\alpha_- < \alpha_+ < 1$:　$\hat{\rho}_+(s) = 1 - a_+ s^{\alpha_+} + o(s^{\alpha_+})$.

(3) $\alpha_- = \alpha_+$:　$\hat{\rho}_+(s) = 1 - a_+ s^{\alpha_+} + o(s^{\alpha_+})$.

3 長時間平均による平均２乗変位と占有時間の関係

初めに、２状態の LEFD において、TAMSD は、$+$ 状態の占有時間により記述されることがわかった．N_t を時刻 t までに状態が変わった回数とすると、$\Delta \ll t$ に対して、

$$\overline{\delta^2(\Delta;t)} \underset{\Delta\ll t}{\approx} \frac{\displaystyle\sum_{i=0}^{N_t-1}\int_{t_i}^{t_{i+1}} \delta\boldsymbol{r}^2(\Delta;t')dt' + \int_{t_{N_t}}^{t}\delta\boldsymbol{r}^2(\Delta;t')dt'}{t} \tag{6}$$

と書ける．ここで、$\delta \boldsymbol{r}(\Delta;t') \equiv \boldsymbol{r}(t'+\Delta) - \boldsymbol{r}(t')$, t_i は i 回目に状態が変化した時間である．± 状態の占有時間 $T_\pm(t)$ を用いると、右辺の分子は、

$$\sum_{i=0}^{N_t-1} \int_{t_i}^{t_{i+1}} \delta \boldsymbol{r}^2(\Delta;t')dt' + \int_{t_{N_t}}^{t} \delta \boldsymbol{r}^2(\Delta;t')dt' \underset{\Delta \ll \tau_0}{\approx} \int_0^{T_+(t_{N_t})} \delta \boldsymbol{r}_+^2(\Delta;t')dt' + \int_0^{T_-(t_{N_t})} \delta \boldsymbol{r}_-^2(\Delta;t')dt' \tag{7}$$

と書ける．ここで、$\delta \boldsymbol{r}_\pm(\Delta;t') \equiv \int_{t'}^{t'+\Delta} dt'' \sqrt{2D_\pm} \boldsymbol{w}(t'')$、$\tau_0$ は $D(t)$ が変化するまでの特徴的な時間である．この式において、$[t_i, t_i+\Delta]$ で状態が変化しないという近似を用いた．$\Delta \ll \tau_0$ という条件は、この近似を正当化している．よって、時間平均による平均２乗変位は占有時間 $T_\pm(t)$ を用いて、

$$\overline{\delta^2(\Delta;t)} \approx 2n \frac{\overline{D_+(t)}\, T_+(t) + \overline{D_-(t)}\, T_-(t)}{t} \Delta, \tag{8}$$

と表される．ここで、我々はそれぞれの状態に対する時間平均による拡散係数, $\overline{D_\pm(t)}$, を

$$\overline{D_\pm(t)} \equiv \frac{1}{2nT_\pm(t)} \int_0^{T_\pm(t)} \delta \boldsymbol{r}_\pm^2(\Delta;t')dt' \tag{9}$$

と定義した．$t \to \infty$ で $\overline{D_\pm(t)}$ は、速やかに $D_\pm$ へ収束する．したがって、長時間平均による平均２乗変位は線形に増大し、その拡散係数 $\overline{D(t)} \equiv \overline{\delta^2(\Delta;t)}/(2n\Delta)$ は占有時間に強く依存する：

$$\overline{D(t)} \approx D_- + (D_+ - D_-) \frac{T_+(t)}{t}. \tag{10}$$

4　占有時間の統計法則

$\overline{D\pm(t)}$ は、観測時間に対して、速やかに $D_\pm$ に収束するため、TAMSD の振る舞いは、主に占有時間 $T_+(t)$ の振る舞いで決定される．したがって、ここでは、占有時間の揺らぎを考える．初期状態が ± である条件の下、占有時間が $T_+(t) = y$ で状態変化の数が $N_t = n$ である同時確率分布 $g_n^\pm(y;t)$ は、次のようになる：

$$g_n^\pm(y;t) = \langle \delta\left(y - T_+(t)\right) I\left(t_n \le t < t_{n+1}\right) \rangle_\pm, \tag{11}$$

ここで、t_n は、n 回目の状態の変化である（$t_0 = 0$）．y と t に関するラプラス変換は、

$$\hat{g}_n^\pm(u;s) = \left\langle \int_{t_n}^{t_{n+1}} e^{-st} e^{-uT_+(t)} dt \right\rangle_\pm \tag{12}$$

となる．この式を用いて、$T_+(t)$ の確率密度関数を表すと $g^\pm(y;t) = \sum_{n=0}^\infty g_n^\pm(y;t)$ となる．さらに、$s \sim u \ll 1$ という極限を考えれば、$\hat{g}^\pm(u;s)$ は、初期状態 ± には依存せず、

$$\hat{g}^\pm(u;s) \sim \frac{a_- s^{\alpha-1} + \frac{1-\hat{\rho}_+(s+u)}{s+u}}{1 - \hat{\rho}_+(s+u) + a_- s^\alpha} \tag{13}$$

となる．

5 TAMSDの振る舞い

5.1 (1)の場合

式(13)より、$T_+(t)$の確率密度関数のラプラス変換は

$$\hat{g}^{\pm}(u;s) \sim \frac{a_- s^{\alpha-1} + \mu_+}{a_- s^{\alpha} + \mu_+(s+u)}. \tag{14}$$

となる．したがって、$T_+(t)$のn次モーメントは、

$$\langle T_+^n(t) \rangle_{\pm} \sim \left(\frac{\mu_+}{a_-}\right)^n \frac{n!\, t^{n\alpha}}{\Gamma(1+n\alpha)} \tag{15}$$

で与えられる．これより、TAMSDのアンサンブル平均は、

$$\langle \overline{\delta^2(\Delta;t)} \rangle \sim 2n \left[D_- + \frac{\mu_+(D_+ - D_-)}{a_-\Gamma(1+\alpha)} \frac{1}{t^{1-\alpha}} \right] \Delta \tag{16}$$

となり、漸近的に通常の拡散となる．また、TAMSDは$2nD_-\Delta$に収束する．したがって、この拡散は一見すると通常の拡散になっているようである．この系における異常性を検出するため、我々は$\delta D_t \equiv \overline{D(t)} - D_-$という量を導入する．$\alpha > 0.5$のとき、$\delta D_t$の揺らぎは占有時間の揺らぎだけで決まり、式(15)より、

$$\left\langle \left(\frac{\delta D_t}{\langle \delta D_t \rangle} \right)^n \right\rangle \sim \frac{n!\Gamma(1+\alpha)^n}{\Gamma(1+n\alpha)} \tag{17}$$

となる．これは、Mittag-Leffler分布のn次モーメントと一致している．したがって、δD_tの分布は、Mittag-Leffler分布に収束することがわかった．これは、CTRWにおけるTAMSDの分布と同じである（$D_- = 0$とすれば、全く同じ結果になっている）．通常のブラウン運動では、δD_tの分布は正規分布に収束するため、この正規分布からのズレは、この系の異常性を意味している．

5.2 (2)の場合

式(13)より、$T_+(t)$の確率密度関数のラプラス変換は

$$\hat{g}^{\pm}(u;s) \sim \frac{a_+(s+u)^{\alpha_+ - 1} + a_- s^{\alpha_- - 1}}{a_+(s+u)^{\alpha_+} + a_- s^{\alpha_-}} \tag{18}$$

となる．$T_+(t)$の1次モーメントは、

$$\langle T_+(t) \rangle \sim \frac{a_+}{a_-\Gamma(2-\alpha_+ + \alpha_-)} t^{1-\alpha_+ + \alpha_-} \tag{19}$$

となり、TAMSDのアンサンブル平均は

$$\langle \overline{\delta^2(\Delta;t)} \rangle \sim 2n \left[D_- + \frac{a_+(D_+ - D_-)}{a_-\Gamma(2-\alpha_+ + \alpha)} \frac{1}{t^{\alpha_+ - \alpha}} \right] \Delta. \tag{20}$$

となる．一方、$T_+(t)$の2次モーメントは、

$$\langle T_+(t)^2 \rangle \sim \frac{2a_+(1-\alpha_+)}{a_-\Gamma(3-\alpha_+ + \alpha_-)} t^{2-\alpha_+ + \alpha_-}. \tag{21}$$

となり、$T_+(t)/\langle T_+(t) \rangle$の2次モーメントは$t \to \infty$で発散する．これは、$T_+(t)/\langle T_+(t) \rangle$の分布が2次モーメントが発散するベキ分布に従うことを意味している．したがって、δD_tは正規分布から外れ、この系の異常性を顕著に表している．

5.3 (3) の場合

式 (13) より、$T_+(t)$ の確率密度関数のラプラス変換は

$$\hat{g}^{\pm}(u;s) \sim \frac{a_+(s+u)^{\alpha-1}+a_-s^{\alpha-1}}{a_+(s+u)^{\alpha}+a_-s^{\alpha}} \tag{22}$$

となる．文献 [18] における Appendix B を用いると、$T_+(t)/t$ の確率密度関数は、

$$\lim_{t\to\infty} g_{T^+/t}(x) = g_{\alpha,\beta}(x) \equiv \frac{a\sin\pi\alpha}{\pi} \times \frac{x^{\alpha-1}(1-x)^{\alpha-1}}{a^2x^{2\alpha}+2a\cos\pi\alpha(1-x)^{\alpha}x^{\alpha}+(1-x)^{2\alpha}} \tag{23}$$

に収束する．したがって、TAMSD は、通常の拡散であるが、その拡散係数の分布は、

$$\Pr(\overline{D(t)} \le x) \;=\; \Pr\left(\frac{T_+(t)}{t} \le \frac{x-D_-}{D_+-D_-}\right) \tag{24}$$

となる．この系では、TAMSD 自体が揺らぎ、再現性が本質的に破れている．

6 Conclusion

本論文では、2 状態の拡散係数がランダムに変化する LEFD における TAMSD の揺らぎに異常性が現れることを明らかにした．表面とバルクを遷移するような拡散過程は、この 2 状態拡散係数を持つ LEFD で記述されるため、本論文の解析結果は、状態の持続時間が発散するような実験系において観測可能であると考えられる．また、(1) の場合は、連続時間ランダムウォークの自然な拡張となっており、$D_- = 0$ のときの TAMSD の統計的振る舞いは CTRW の振る舞いと厳密に一致する．

参考文献

[1] J. Aaronson, J. D'Analyse Math. **39**, 203 (1981).

[2] J. Aaronson, *An Introduction to Infinite Ergodic Theory* (American Mathematical Society, Providence, 1997).

[3] M. Thaler, Ergod. Theory Dyn. Syst. **22**, 1289 (2002).

[4] T. Akimoto, J. Stat. Phys. **132**, 171 (2008).

[5] T. Akimoto, S. Shinkai, and Y. Aizawa, J. Stat. Phys. **158**, 476 (2015).

[6] T. Miyaguchi and T. Akimoto, Phys. Rev. E **83**, 062101 (2011a).

[7] Y. He, S. Burov, R. Metzler, and E. Barkai, Phys. Rev. Lett. **101**, 058101 (2008).

[8] T. Miyaguchi and T. Akimoto, Phys. Rev. E **83**, 031926 (2011b).

[9] T. Miyaguchi and T. Akimoto, Phys. Rev. E **91**, 010102 (2015).

[10] T. Akimoto and T. Miyaguchi, Phys. Rev. E **87**, 062134 (2013).

[11] T. Akimoto and T. Miyaguchi, J. Stat. Phys. **157**, 515 (2014).

[12] I. Golding and E. C. Cox, Phys. Rev. Lett. **96**, 098102 (2006).

[13] A. Weigel, B. Simon, M. Tamkun, and D. Krapf, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **108**, 6438 (2011).

[14] X. Brokmann, J.-P. Hermier, G. Messin, P. Desbiolles, J.-P. Bouchaud, and M. Dahan, Phys. Rev. Lett. **90**, 120601 (2003).

[15] K. Takeuchi and T. Akimoto, arXiv:1509.03081.

[16] T. Uneyama, T. Miyaguchi, and T. Akimoto, Phys. Rev. E **92**, 032140 (2015).

[17] T. Akimoto and K. Seki, Phys. Rev. E **92**, 022114 (2015).

[18] C. Godrèche and J. M. Luck, J. Stat. Phys. **104**, 489 (2001).