数理解析研究所講究録
第434巻 1981年 244-253

THE LANGEVIN-EQUATION APPROACH TO DYNAMICS OF DENSE FLUIDS

阪大 教養　植 山 宏

一昨年の研究会で，確率論的ボルツマン方程式と，その流体力学的近似として，ランダウとリフシッツの揺動のある場合の流体力学の方程式を論じた。　今回は，この議論の濃厚流体への拡張として，確率論的エンスコグ方程式を論る。

0.　Nヶの剛体球の系を考える。　剛体球は完全弾性衝突を繰り返す。　系の力学はリューヴィル方程式により記述されるが，これより binary collision expansion の方法により得られる次式が便利である：

$$\frac{\partial}{\partial t} f + \sum_i \underset{\sim}{v}_i \frac{\partial}{\partial \underset{\sim}{r}_i} f = \sum_{(ij)} T(ij)\, f \,, \tag{1}$$

$$T(\alpha) = \sigma^2 \int d\hat{\underset{\sim}{\sigma}}\, |\underset{\sim}{v}_\alpha \cdot \hat{\underset{\sim}{\sigma}}|\, \Theta(\underset{\sim}{v}_\alpha \cdot \hat{\underset{\sim}{\sigma}})\, \{\delta(\underset{\sim}{r}_\alpha - \underset{\sim}{\sigma})\, b_\alpha - \delta(\underset{\sim}{r}_\alpha + \underset{\sim}{\sigma})\} \tag{2}$$

$$\mathbf{v}_{12} = \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2\,,\quad \mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2\,,\quad \boldsymbol{\sigma} = \sigma\hat{\boldsymbol{\sigma}}\,,$$

$$\mathcal{b}_\alpha\,\mathbf{v}_1 = \mathbf{v}_1' = \mathbf{v}_1 - (\mathbf{v}_{12}\cdot\hat{\boldsymbol{\sigma}})\hat{\boldsymbol{\sigma}}\,,\qquad \alpha=(12)$$

$$\mathcal{b}_\alpha\,\mathbf{v}_2 = \mathbf{v}_2' = \mathbf{v}_2 + (\mathbf{v}_{12}\cdot\hat{\boldsymbol{\sigma}})\hat{\boldsymbol{\sigma}}\,,$$

$$\mathcal{b}_\alpha\,\mathbf{v}_i = \mathbf{v}_i \quad (\text{if } i\neq 1,2)\;. \tag{3}$$

こゝに，f はN-粒子分布函数で，Θ は階段函数とする。

1。　方程式(1)はリューヴィル方程式と実質的な内容に違いは無いが，二つの剛体球が重り合っている（$|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j|<\sigma$）という実際には生起しない配置の場合に差があり，その結果方程式の構造が全く異る。　方程式(1)は「遷移行列」

$$W(12,1'2') = W(\mathbf{v}_1,\mathbf{v}_2,\mathbf{v}_1',\mathbf{v}_2',\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\mathbf{r}_1',\mathbf{r}_2')$$

を旨く定義すれば次の様に書ける。

$$\frac{\partial}{\partial t} f + \sum_i \mathbf{v}_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} f$$
$$= \sum_{(ij)} \iiiint \{W(ij,i'j')\, f(\cdots,\mathbf{r}_i',\mathbf{v}_i',\cdots,\mathbf{r}_j',\mathbf{v}_j',\cdots)$$
$$- W(i'j',ij)\, f(\cdots,\mathbf{r}_i,\mathbf{v}_i,\cdots,\mathbf{r}_j,\mathbf{v}_j,\cdots)\}\,d\mathbf{v}_i' d\mathbf{v}_j' d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j \tag{4}$$

式(4)は，Γ-空间の出生死滅過程とも見做す事が出来る。　確率微分方程式は，拡散過程だけでなく，この様な非連続なマルコフ過程にも与えられている。

個々の剛体球の運動方程式は，微小な時間 τ について

$$\underset{\sim}{r}_{i\,t+\tau} = \underset{\sim}{r}_{i\,t} + \tau\,\underset{\sim}{v}_{i\,t} \;,$$

$$\underset{\sim}{v}_{i\,t+\tau} = \underset{\sim}{v}_{i\,t} + \underset{\sim}{\xi}_{i\,t} \qquad (i=1,\cdots N) \qquad (5)$$

となる。こゝに $\underset{\sim}{\xi}_{it}$ はランダムな撃力であって

$$\overline{\prod_\lambda \xi_{i\lambda}^{m(\lambda)}} = \tau \sum_j \iint \prod_\lambda (v'_{i\lambda} - v_{i\lambda})^{m(\lambda)}\; W(i'j',ij)\; di'\; dj'$$
$$(m(\lambda)\neq 0,\;\; \lambda=1,2,3)$$

$$\overline{\prod_\lambda \xi_{i\lambda}^{m(\lambda)}\;\xi_{j\lambda}^{m'(\lambda)}} = \tau \iint \prod_\lambda (v'_{i\lambda} - v_{i\lambda})^{m(\lambda)}$$
$$\times\; (v'_{j\lambda} - v_{j\lambda})^{m'(\lambda)}\; W(i'j',ij)\; di'\; dj'$$
$$(i\neq j,\; m(\lambda)\neq 0, m'(\lambda)\neq 0\;, \lambda=1,2,3) \quad ,$$

$$\overline{\prod_\lambda \xi_{i\lambda}^{m(\lambda)}\;\xi_{j\lambda}^{m'(\lambda)}\;\xi_{k\lambda}^{m''(\lambda)}} = 0 \quad ,(i\neq j\neq k\neq i) \quad . \qquad (6)$$

で指定される。　方程式 (5) と (6) の組は，方程式 (4) と同じ内容を持っている。　或は，式 (6) によって規定される複合ポアッソン過程 $\underset{\sim}{\xi}_i$ を使って定義される確率微分方程式 (5) は，"一般化フォッカー・プランク方程式" (4) と同等である。

次に，確率変数 $\{\underset{\sim}{r}_{it}, \underset{\sim}{v}_{it}\;;\; i=1,\cdots N\}$ の函数

$$\tilde{g}_t(\underset{\sim}{q},\underset{\sim}{p}) = \sum_i \delta(\underset{\sim}{q}-\underset{\sim}{r}_{it})\;\delta(\underset{\sim}{p}-\underset{\sim}{v}_{it}) \qquad (7)$$

を考える。　これは一体分布である。　この時間発展はポアッソン過程の函数であるので，通常の微分の鎖規則や，連続過程の場合のイトー規則に代って

$$\delta(p_x - v_{ix}t+\tau) - \delta(p_x - v_{ix}t) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!}\, \xi^n_{ixt}\, \delta^{(n)}(p_x - v_{itx}) \tag{8}$$

が必要である。　分解 $\xi^n_{ix} = \overline{\xi^n_{ix}} + (\xi^n_{ix} - \overline{\xi^n_{ix}})$ を用いた上で，$\tau \to 0$ の極限の形で書くと

$$\frac{\partial}{\partial t}\tilde{g}_t + \mathbf{p}\frac{\partial}{\partial \mathbf{q}}\tilde{g}_t = J_H(\tilde{g}_t) + \tilde{r}_t\ , \tag{9}$$

但し，

$$J_H(\tilde{g}_t) = \sigma^2 \int d\mathbf{p}_1 \int d\hat{\boldsymbol{\sigma}}\ (\mathbf{p}_{10}\cdot\hat{\boldsymbol{\sigma}})\ \Theta(\mathbf{p}_{10}\cdot\hat{\boldsymbol{\sigma}})\{\tilde{g}_t(\mathbf{q},\mathbf{p}')\ \tilde{g}_t(\mathbf{q}+\boldsymbol{\sigma},\mathbf{p}_1') - \tilde{g}_t(\mathbf{q},\mathbf{p})\ \tilde{g}_t(\mathbf{q}-\boldsymbol{\sigma},\mathbf{p}_1)\}\ , \tag{10}$$

$$\mathbf{p}_{10} = \mathbf{p}_1 - \mathbf{p}\ ,$$

$$\mathbf{p}_1' = \mathbf{p}_1 - \hat{\boldsymbol{\sigma}}(\mathbf{p}_{10}\cdot\hat{\boldsymbol{\sigma}})\ , \quad \mathbf{p}' = \mathbf{p} + \hat{\boldsymbol{\sigma}}(\mathbf{p}_{10}\cdot\hat{\boldsymbol{\sigma}})\ .$$

が得られる。　又，ランダム量 $\tilde{r}_t$ は次の様に変形されたポアッソン過程である。

$$\overline{\tilde{r}_t(q,p)} = 0\ ,$$

$$\overline{\tilde{r}_t(\mathbf{q},\mathbf{p})\ \tilde{r}_t(\mathbf{q}',\mathbf{p}')} = \frac{1}{2}\,\delta(t-t') \iint \Delta[\delta_{\mathbf{q}\mathbf{p}}]\ \Delta[\delta_{\mathbf{q}'\mathbf{p}'}] \times W(12,1'2')\ \tilde{g}_t(\mathbf{q}_1',\mathbf{p}_1')\ \tilde{g}_t(\mathbf{q}_2',\mathbf{p}_2')\ d1'\ d2' \tag{11}$$

$$\overline{\tilde{r}_t(q,p)\ \tilde{r}_{t'}(q',p')\ \tilde{r}_{t''}(q'',p'')}$$
$$= \frac{1}{2}\ \delta(t-t')\ \delta(t'-t'') \iint \Delta[\delta_{qp}]\ \Delta[\delta_{q'p'}]\ \Delta[\delta_{q''p''}]$$
$$\times\ W(12,1'2')\ \tilde{g}_t(q_1',p_1')\ \tilde{g}_t(q_2',p_2')\ d1'\ d2' \quad , \tag{12}$$

但し.

$$\Delta[\delta_{qp}] \equiv \delta(q-q_1)\ \delta(p-p_1) - \delta(q-q_1')\ \delta(p-p_1')$$
$$+\ \delta(q-q_2)\ \delta(p-p_2) - \delta(q-q_2')\ \delta(p-p_2')\ . \tag{13}$$

式 (12), (11) の右辺が $\tilde{g}_t$ に依存する事は，ランダムな撃力 ξ_{it} が，その時点での剛体球の配置に関係する事を反映している。

又，因子 $\Delta[\delta_{qp}]$ は全粒子数，全運動量といった保存量

$$\Psi_t = \iint \psi(p)\ \tilde{g}_t(q,p)\ dq\,dp \tag{14}$$

に対して，保存則

$$\frac{\partial}{\partial t}\Psi_t = \iint \psi(p)\ J_H(\tilde{g})\ dq\,dp + R_\Psi = 0 \quad , \tag{15}$$

$$R_{\Psi t} \equiv \iint \psi(p)\ \tilde{r}_t(q,p)\ dq\,dp$$

の成立する事を保証する。　何となれば

$$\overline{R_{\Psi t}\ R_{\Psi' t'}} \propto \iint dq\,dp\ \psi(p)\ \Delta[\delta_{qp}] = 0$$

式(9)とエンスコグ方程式

$$\frac{\partial}{\partial t} f + \underset{\sim}{v} \frac{\partial}{\partial \underset{\sim}{r}} f = \sigma^2 \int d\underset{\sim}{v}_1 \int d^2\hat{\underset{\sim}{\sigma}} \; (\underset{\sim}{v}_{10}\cdot\hat{\underset{\sim}{\sigma}})\, \Theta(\underset{\sim}{v}_{10}\cdot\hat{\underset{\sim}{\sigma}})$$
$$\times \{ \chi(n(\underset{\sim}{r}+\tfrac{\underset{\sim}{\sigma}}{2})) f(\underset{\sim}{r}, \underset{\sim}{v}', t)\, f(\underset{\sim}{r}+\underset{\sim}{\sigma}, \underset{\sim}{v}_1', t)$$
$$- \chi(n(\underset{\sim}{r}-\tfrac{\underset{\sim}{\sigma}}{2})) f(\underset{\sim}{r}, \underset{\sim}{v}, t)\, f(\underset{\sim}{r}-\underset{\sim}{\sigma}, \underset{\sim}{v}_1, t) \}, \quad (16)$$

の関係は明瞭である（fは一体分布函数）。　密度の函数 χは，局所平衡状態の対分布函数としておく。　ボルツマン方程式は式(16)より 極限 $\sigma \to 0$ （$\sigma^2\chi$: finite） として得られる。

定義 (7) より，$\tilde{g}_t$ はランダム量 $\{\tilde{r}_s ; t > s > t_0\}$ の(汎)函数として求められる筈だが，このランダム量についての期待値（二重線で示す）は

$$\overline{\overline{\tilde{g}_t(q,p)}} = f_t(q,p) \quad , \qquad (17)$$

$$\overline{\overline{\tilde{g}_t(q,p)\,\tilde{g}_t(q',p')}} = f_t^{(2)}(q,p,q',p') + \delta(q-q')\,\delta(p-p')\,f_t(q,p) \qquad (18)$$

となる。　但し，$f_t^{(2)}$は2体分布函数。　確率論的エンスコグ方程式 (9) は，エンスコグ方程式と類似の形をしているが，内容はもっと豊富で，式(1) と同内容で，従って，BBGKY-hierarchy eqs. の組と同等である。　この形の単純さが，式(9) の利点となっている。

2。 流体力学との関係を視る為，まづ保存則を調べる。

衝突不変量

$$\psi_0 = m \ , \quad \psi_\mu = mv_\mu \quad (\mu=1,2,3) \ , \quad \psi_4 = \frac{1}{2}mv^2 \ ,$$

を用いて，『保存量』及びその流量を

$$N_\alpha(\underset{\sim}{q}) = \int \psi_\alpha(\underset{\sim}{p})\ \tilde{g}_t(\underset{\sim}{q},\underset{\sim}{p})\ d\underset{\sim}{p} \tag{19}$$

$$\underset{\sim}{J}^0_\alpha(\underset{\sim}{q}) = \int \underset{\sim}{p}\ \psi_\alpha(\underset{\sim}{p})\ \tilde{g}_t(\underset{\sim}{q},\underset{\sim}{p})\ d\underset{\sim}{p} \tag{20}$$

を定義すれば，式(9)より

$$\frac{\partial}{\partial t} N_\alpha(\underset{\sim}{q}) + \frac{\partial}{\partial \underset{\sim}{q}} \underset{\sim}{J}^0_\alpha(\underset{\sim}{q}) = \int \psi_\alpha(\underset{\sim}{p})\ \mathcal{J}_H(g_t)\ d\underset{\sim}{p} + \int \psi_\alpha(\underset{\sim}{p})\ r_t(\underset{\sim}{q},\underset{\sim}{p})\ d\underset{\sim}{p} \ . \tag{21}$$

を得る。

ボルツマン方程式の場合と異り，式(21)の右辺第一項は零にならない。 これは，エンスコグ理論の"molecular transfer of momentum (energy)"と同じ効果である。 この項は，均質系では消失するので，系の不均質さが小さい場合には第0近似としては無視出来る。 右辺第二項(ランダム撃力)についても，因子 $\Delta[\delta_{qp}]$ を通して同じ事が云える。 故に，第0近似としては，衝突が十分頻繁に生じる系の $g_t(q,p)$ は，$t\to\infty$ で漸近的に保存量 $\{N_\alpha(\underset{\sim}{q})\}$ の汎函数になると云える。 ボルツマン方程

式の理論を援用すれば，この汎函数は一般的に局所平衡分布

$$G(\underset{\sim}{q},\underset{\sim}{p}) \equiv N_0(\underset{\sim}{q}) \left(\frac{2\pi kT}{m}\right)^{-3/2} \exp\{-\frac{m(\ddot{p}-\ddot{u})^2}{kT}\} \tag{22}$$

である。 但し， $\underset{\sim}{u} = \underset{\sim}{u}(\underset{\sim}{q},t)$， $T = T(\underset{\sim}{q},t)$ は

$$N_\mu/N_0 = mu_\mu \quad (\mu=1,2,3) ,$$
$$N_4/N_0 = \frac{3}{2}kT + \frac{1}{2}mu^2 \tag{23}$$

より決る。 この $G(q,p)$ は通常の局所平衡分布函数と異り｛$F(q,p)$ と記す｝，"微視的"な量 $\{\underset{\sim}{r}_j t, \underset{\sim}{v}_j t ; j=1\cdots N\}$ より構成されて居る。 $\tilde{g}_t$ と f_t の間の関係式(17),(18)は，G と F について も成立する。

$$\overline{\overline{G(q,p)}} = F(q,p) \tag{24}$$

$$\overline{\overline{G(q,p)\,G(q',p')}} = F^{(2)}(q,p,q',p') \equiv \chi(q,q')\,F(q,p)\,F(q',p'), \quad q \neq q' \tag{25}$$

この様に，式(9)の才0近似は

$$\tilde{g}_t(q,p) \cong G(q,p) \tag{26}$$

で与えられる。 この近似での小さいパラメタは，不均質さを示す $\underset{\sim}{a}\cdot\underset{\sim}{\nabla}$ ，及び 衝突頻度の逆数である。

3。 次に第一近似を考える。 今度は保存関係を表す(21)式の右辺は零と出来ない。 右辺第一項については第0近似の結果(26)を代入の上，$\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla}$ について巾展開(Taylor展開)する。 式(25)を援用すれば，計算はエンスコグ理論のものと全く同じである。 第二項については，近似的なランダム撃力を求める為，式(11)に式(24)〜(26)を代入の上，Taylor展開する。 この結果，この二つの項は，流量 J_α^0 に対する補正項及び揺動部分を与える。

又，$\tilde{g}_t$ については，(26)の代りに

$$\tilde{g}_t(q,p) = G(q,p)\{1+\varepsilon\Phi(q,p)\} \tag{27}$$

と置いて，ε につき一次の項~~のみ~~まで考える。 式(27)を式(9)に代入し，(25),(26)を援用すればランダム量 $\tilde{F}_t$ の寄与を除けば，エンスコグ理論と全く同じで，ナヴィア・ストークスの方程式及び，輸送係数の表式に到達する。 ランダム量 $\tilde{F}_t$ は，圧力テンソル，熱流量にもう一つの揺動部分を与える。 結局，式(11)より揺動散逸定理(第一種)

$$\overline{s_{\mu\nu}(\boldsymbol{q}_1,t_1)\, s_{\mu'\nu'}(\boldsymbol{q}_2,t_2)} = 2kT[\eta(\delta_{\mu\mu'}\delta_{\nu\nu'}+\delta_{\mu\nu'}\delta_{\nu\mu'}) + (\zeta-\tfrac{2}{3}\eta)\delta_{\mu\nu}\delta_{\mu'\nu'}]\,\delta(t_1-t_2) \times \delta(\boldsymbol{q}_1-\boldsymbol{q}_2) , \tag{28}$$

$$\overline{g_\mu(\underset{\sim}{q}_1,t_1)\; g_\nu(\underset{\sim}{q}_2,t_2)} = 2\kappa k T^2 \delta_{\mu\nu}\,\delta(t_1-t_2)\,\delta(\underset{\sim}{q}_1-\underset{\sim}{q}_2)\,, \quad (29)$$

が得られる。 圧力テンソル $s_{\mu\nu}$, 熱流量 g_μ の揺動部分はランダム力 $\tilde{r}_t$ の線型(汎)函数として求まり, $\tilde{r}_t$ 自身はポアッソン的過程であるが, 式(11) と (12) の比較より知れる様に, 3次以上の積の期待値は $\Delta[\delta_{gp}]\sim O(\varepsilon)$ の高次項となり第1近似では無視出来る。 即ち $s_{\mu\nu}$, g_μ は, 式(28), (29) で規定されるガウス過程である。

ランダウとリフシッツは線型散逸系の理論に基き, 式(28)(29) を得たが, この式は現在疑問符付きで臨界現象等にも援用されている。 ここで与えた導出法では"局所平衡状態の近くで"という以外に近似はない。

4. 物理の多くの問題は式(4)の形の所謂マスター方程式に帰着される。 マスター方程式をまずフォッカー・プランク方程式で近似乃至置換する等の議論が流行しているが, マスター方程式は, 確率微分方程式の方法を援用すれば, 容易に取り扱えるし, 又, 素直に小さいパラメタも現れる。 種々の場合に応用出来そうである。

参照. H. Ueyama, J. Stat. Phys. 22 1; 23 463 (1980)