数理解析研究所講究録
第828巻 1993年 150-160

一つのスキーム－－－分子動力学から

京都大学理学部　大藪　卓 (TAKASHI OYABU)

0。はじめに。

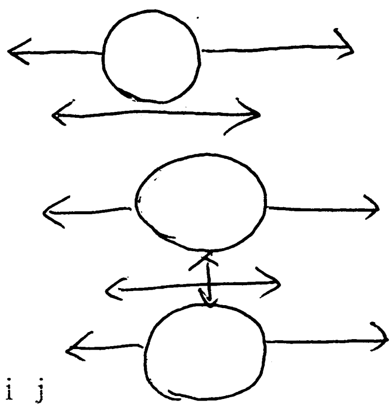
　　　　これは、分子動力学の一環として、筆者の考えを述べたものである。分子動力学は、計算機科学のものであるが、理論的なものも考えられる。ＭＯＬＥＣＵＬＡＲ　ＤＹＮＡＭＩＣＳであるから、ＭＩＣＲＯの対象を問題にするのであろうが、一方にＭＡＣＲＯの方程式、ＭＡＣＲＯの現象が存在している。これらは、相互連環しているものであり、分子論的基礎は、極めて本質的な考察となる。
又、多体問題となって、ＭＡＣＲＯな現象の解明、説明に大いに有効である。

　　　　ここでは、ＬＡＮＧＥＶＩＮ方程式の形の方程式を取り上げて考える。
ＬＡＮＧＥＶＩＮ方程式は、ＢＲＯＷＮ運動のヒナ型として、つとに有名である。これは、分子一個に着目した方程式ととらえる。これから、ＭＯＬＥＣＵＬＡＲ　ＤＹＮＡＭＩＣＳが色々考えられる。例えば、
ＬＡＮＧＥＶＩＮ方程式から、ＦＯＫＫＥＲ－ＰＬＡＮＣＫ方程式が導かれる。これは、ＢＲＯＷＮ運動を説明している。ＭＩＣＲＯでは、ＬＡＮＧＥＶＩＮ方程式。
しかし、ＭＡＣＲＯでは、ＦＯＫＫＥＲ－ＰＬＡＮＣＫ方程式＝＝＝両者は対応している。
このような様々な対応を示すのが第一の目的である。

　　　　ＬＡＮＧＥＶＩＮ方程式の考え方は、確率過程論にとっても、示唆的である。
非平衡の熱力学の確率過程化という事が考えられる。

１。基本スキーム。

基本スキームとは、次のものである。



$$m\,dv/dt = -\gamma v + F(t)$$

$$m_i\,dv_i/dt = -\gamma_i v_i + \sum F_{ij}$$

$$m\,dv/dt = -f(v) + F(t)$$

$$m_i\,dv_i/dt = -f_i(v) + \sum F_{ij}$$

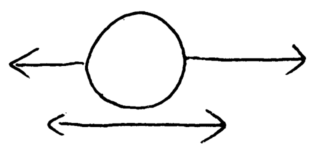
これは、ＬＡＮＧＥＶＩＮ方程式と同じようなものである。いわゆる、ＮＥＷＴＯＮの運動方程式である。

ＮＥＷＴＯＮＩＡＮ　ＦＬＵＩＤＥＳ。
ＮＯＮ－ＮＥＷＴＯＮＩＡＮ　ＦＬＵＩＤＥＳ。
一般に、
$f(v)=A_o+A_1v+A_2v^2+A_3v^3+$－－－－－－－－－－
$f(v)=A_o+A_1U+A_2U_x+A_3U_{xx}+$－－－－－－－－－－－
これは、ＮＯＮ－ＬＩＮＥＡＲ　ＬＡＮＧＥＶＩＮ方程式の可能性を示している。
これらが、我々の基本スキームである。

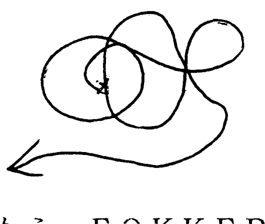
２。ＢＲＯＷＮ運動。ＬＡＮＧＥＶＩＮ方程式。

ここで、ＥＩＮＳＴＥＩＮ－ＳＴＯＫＥＳ　ＬＡＷを導いてみよう。
$mdv/dt=-\gamma v+F(t)$
$f(v)=6\pi r\eta v$. ＝＝＝＝ＳＴＯＫＥＳ　ＬＡＷ。
$F(t)=-d/dx(\mu)$　μ：化学ポテンシャル。
$\mu=\mu_0+kT\log(\rho)$
$J=\rho v$. ＦＩＣＫ　Ｉ：$J=-D\partial\rho/\partial x$.
$md/dt(J/\rho)=-6\pi r\eta(J/\rho)+kT/D(J/\rho)$
$J/\rho=A\exp(-6\pi r\eta+kT/D)(x)$
ＥＩＮＳＴＥＩＮ－ＳＴＯＫＥＳ　ＬＡＷ.
$D=kT/6\pi r\eta$

さて、ＬＡＮＧＥＶＩＮ方程式。
$mdv/dt=-\gamma v+F(t)$.
これは、直接積分出来る。



$V(t)=\exp(-\gamma t/m)V(0)+\exp(-\gamma t/m)\int dt\,1/m\exp(\gamma t/m)F(t)$.
ＢＲＯＷＮ運動。



ＬＡＮＧＥＶＩＮ方程式から、ＦＯＫＫＥＲ－ＰＬＡＮＣＫ方程式が導かれる。
ＦＯＫＫＥＲ－ＰＬＡＮＣＫ方程式＝＝＝＝＝ＭＡＲＫＯＶ過程が対応している。
拡散方程式＜＝＝＝＝＝＞ＧＡＵＳＳ過程。ＢＲＯＷＮ運動。拡散過程。

$U_t = D\Delta U$ <=====> $U = U(t, x) = \exp(tD\Delta)\, U_o(x)$.
$U_t = D\Delta U + AU$ <=====> $U = U(t, x) = \exp(tA)\, \exp(tD\Delta)\, U_o(x)$.
ＭＡＲＫＯＶ型のＧＡＵＳＳ過程。$X_t = f(t) \int g(u)\, dB_u$.
これだと、ＢＲＯＷＮ運動との結び付きが非常によく分かる。
ＯＲＮＳＴＥＩＮ－ＵＨＬＥＮＢＥＣＫのＢＲＯＷＮ運動というのもあるが、割愛する。

3. ONSAGER SCHEME

[ＯＮＳＡＧＥＲ　ＳＣＨＥＭＥ]
（Ｉ）ＰＨＥＮＯＭＥＮＯＬＯＧＩＣＡＬ　ＥＱＵＡＴＩＯＮ。現象論的方程式。
$J_i = \sum L_{ij} X_j$
（ＩＩ）ＤＩＳＳＩＰＡＴＩＶＥ　ＦＵＮＣＴＩＯＮ：散逸関数。
$T d_i S/dt = \sum J_k X_k \geq 0$
（ＩＩＩ）ＲＥＣＩＰＲＯＣＩＴＹ：相反性。
$L_{ij} = L_{ji}$.
さて、これは、次のような考察である程度説明出来る。

$m_i dv_i/dt = -\gamma_i v_i + \sum F_{ij}$.

$J_i = \gamma_i v_i$.
$F_{ij} = \sum L_{ij} X_{ij}$.
$0 = -\gamma_i v_i + \sum L_{ij} X_{ij}$.
$F_{ij} = K_{ij} F_{ij}$.

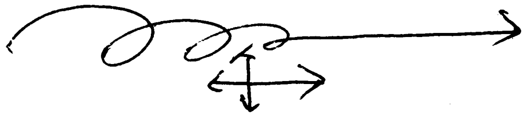
―――Ｏ＜―――――――＞Ｏ――――

ＲＥＣＩＰＲＯＣＩＴＹ＝＝＝＝＝$L_{ij} = L_{ji}$ <=====> $K_{ij} = K_{ji}$.
さて、問題は、散逸関数である。これは、これを見ていただけでは分からない。
$T dS/dt = T d_i S/dt + T d_e S/dt = dE/dt + p dV/dt - \sum \mu_\alpha dN_\alpha/dt$
このような熱力学的関係式を見る必要がある。
しかし、何よりも重要なのは、散逸の起源をある程度教えているという事である。
ＦＲＩＣＴＩＯＮＡＬ　ＦＯＲＣＥ＝＝＝＝摩擦力。$f(v)$という項。
拡散ＳＣＨＥＭＥ：$J = -DU_x$. 力$X = -U_x$.
$T d_i S/dt = JX = (-DU_x)(-U_x) = DU_x^2 \geq 0$.

さて、ONSAGER SCHEMEは、様々なTRANSPORT PHENOMENAに有用である。

-----------＞0-----------＞

-----------＞0-----------＞



-----------＞0-----------＞

ENTROPY FLOW====MASS FLOW

COUPLINGS

THERMO-FLOW.

これらにも、ONSAGER SCHEMEが適用される。=====LANGEVIN型の我々の方程式。

MICRO======我々のスキーム。

MACRO======ONSAGERのSCHEME.。巨視的方程式。

MICRO<==========>MACRO。

MEMBRANE TRANSPORT.

FLOWS--------＞MEMBRANES----＞INNER WORLD。

X====力。

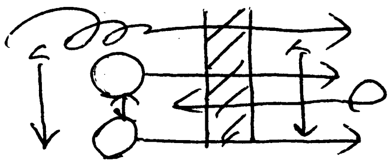
J====流れ。

$J_i = \sum L_{ij} X_j$.

例。KEDEM-KATCHALSKYの式。

$J_v = L_p(\Delta P - \sigma RT \Delta C)$

膜輸送。MEMBRANE TRANSPORT。



NERNST EQUATION。電気化学ポテンシャル。

$\mu = \mu_0 + RT \log(U) + ZF\Phi$

$\Delta\Phi = RT/ZF \log(U)_{I}/(U)_{II}$.

DONNAN平衡。

このようにして、ONSAGERのSCHEMEという形になって、MACROの世界が語られる。基礎====分子動力学=LANGEVIN型の方程式。

４。非平衡の熱力学の確率過程化。

$m\,dv/dt = -\gamma v + F(t)$

$mv\,dv/dt = -\gamma vv + vF(t)$

$d/dt\,(1/2mv^2) = -\gamma vv + vF(t)$

$dE/dt = -JdXd + vF(t)$

Ｆ（ｔ）：ＲＡＮＤＯＭ　ＶＡＲＩＡＢＬＥ＝＝＝＝＝＞全てＲＡＮＤＯＭ　ＶＲＩＡＢＬＥＳ。

$JdXd = Jd(t)\,Xd(t)$ ＊ＲＡＮＤＯＭ　ＶＡＲＩＡＢＬＥ．

これを、ＤＩＳＳＩＰＡＴＩＯＮ　ＰＲＯＣＥＳＳと名付ける。

上は、又、確率微分方程式とも見なされる。

$dE(t) = -JdXd\,dt + vF(t)\,dt.$

ＯＮＳＡＧＥＲのＳＣＨＥＭＥ＝＝＝＝＝$J_i = \sum L_{ij} X_j$

Ｘ＝＝＝＝ＲＡＮＤＯＭ　ＦＯＲＣＥ＝＝＝＝＝Ｊ＝＝＝ＲＡＮＤＯＭ　ＦＬＯＷ．

よって、

$JX = J(t)\,X(t)$：ＲＡＮＤＯＭ　ＶＡＲＩＡＢＬＥ。！！！！！

＝＝＝＝＝＝ＬＩＮＥＡＲ　ＲＥＳＰＯＮＳＥ。

ＥＮＴＲＯＰＹ　ＢＡＬＡＮＣＥ　ＥＱＵＡＴＩＯＮ．

$dS = diS + deS$

ｄｅＳ＝ＲＡＮＤＯＭ　ＶＡＲＩＡＢＬＥ＝＝＝＝＝＞全てＲＡＮＤＯＭ　ＶＡＲＩＡＢＬＥＳ。

ＥＮＴＲＯＰＹ　ＰＲＯＣＥＳＳ。

$dS(t) = diS(t) + deS(t)$

熱力学的関係式。

$TdS = TdiS + TdeS = dE + pdV - \sum \mu_\alpha dN_\alpha$

$TdS/dt = TdiS/dt + TdeS/dt = dE/dt + pdV/dt - \sum \mu_\alpha dN_\alpha/dt$

$TdS/dt = \sum J_k X_k$

$TdiS/dt = \sum J_k^{(d)} X_k^{(d)}$

$TdeS/dt = \sum J_k^{(e)} X_k^{(e)}$

ＥＮＴＲＯＰＹ－ＥＮＥＲＧＹ　ＢＡＬＡＮＣＥ　ＥＱＵＡＴＩＯＮ。

$TdS = TdiS + TdeS = dE = dH$：ＨＡＭＩＬＴＯＮＩＡＮ。

$dH = \int dt \sum J_k^{(d)} X_k^{(d)} + \int dt \sum J_k^{(e)} X_k^{(e)}$

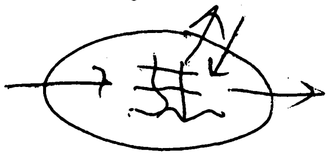
ｄｅＳ＝＝＝＝ＲＡＮＤＯＭ　ＶＡＲＩＡＢＬＥ＝＝＝＝＞全てＲＡＮＤＯＭ　ＶＡＲＩＡＢＬＥＳ。＝＝＝＝＝非平衡の熱力学の確率過程化。

ＥＮＴＲＯＰＹ　ＦＬＯＷ＝＝＝＝ＲＡＮＤＯＭ　ＶＡＲＩＡＢＬＥ＝＝＝＝＞

DISSIPATION TERMも、RANDOM VARIABLE。

OUTER FORCE. OUTER FLOW. DISSIPATION.

$\partial S/\partial t=\partial iS/\partial t+\partial eS/\partial t=-\int_{\Sigma} d\Sigma\, Js\cdot n+\int dV\alpha$



FLUCTUATION. ====確率過程。しかし、次のような考えもある。

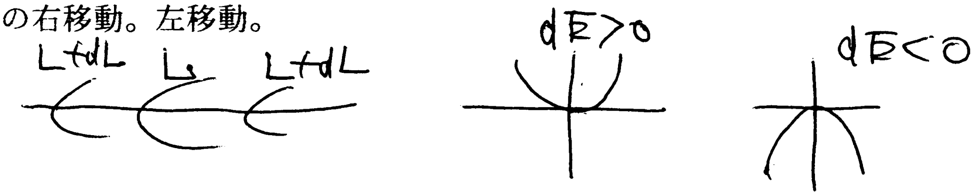
$\partial/\partial t\,(x)=L\,(x)$

$\partial/\partial t\,(x+dx)=L\,(x+dx)$

$L\,(x+dx)=E\,(x+dx)=(L+dL)\,(x)$

FLUCTUATION======>PERTURBATION===決定論的方程式。

固有地の右移動。左移動。



H−定理。（散逸構造の）

$H=-\sum P_i\mu_i$　　　$H=-\int dV\sum P_i\mu_i$

$dH/dt=\sum JkXk-RTd/dt\,(\sum P_i)$

$dH/dt=\int dt\sum JkXk-RTd/dt\,(\int dV\sum P_i)$

ENTROPY FLOW====RANDOM VARIABLE====>H（t）

もRANDOM VARIABLE。

=====ENTROPY PROCESS。

$dH(t)=\sum JkXkdt-RTd/dtdt\,(\sum Fj(t))$

$H(t)=\int dt\sum JkXk-RT\,(\int dV\sum Fj(t))$.

例えば、F===B（t）：BROWNIANなら、

$H(t)=\int dt\,Jk(t)\,Xk(t)-RT\,(\sum Bj(t))$。

これらは、ENTROPY過程である。

　　　　このようにして、LANGEVIN方程式の考え方にのっとって、非平衡の熱力学の確率過程化が考えられるのである。！！！！！

又、LANGEVIN CHAOSという考えもある。確率過程===CHAOS。

次に、BOLTZMANN方程式も我々の考えの中にある。

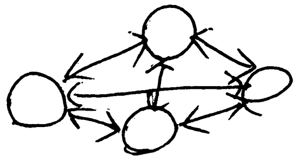
BOLTZMANN方程式。

$ft+vfx+(\qquad)=Q\,[f.\ f]$

これは、我々の考え方と同じものである。===MOLECULAR BASIS。

MICRO EQUATION。

よく知られているように、これから、ＦＯＫＫＥＲ－ＰＬＡＮＣＫ方程式が導かれる。（ＭＡＳＴＥＲ方程式）。
唯、この場合、ＤＩＳＳＩＰＡＴＩＯＮという考えが無い。速度分布と、衝突によるそれらの相互関係の方程式である。
これも、一種の確率過程である。この非弾性衝突の場合が、我々のＨ－ＳＴＲＵＣＴＵＲＥＳという考えに非常に重要な例を与える。



５。ＬＡＮＧＥＶＩＮ方程式の周辺。

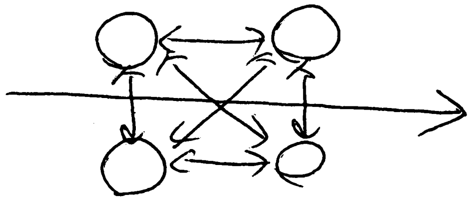
（Ｉ）ＥＩＮＳＴＥＩＮ－ＳＴＯＫＥＳ　ＦＯＲＭＵＬＡ.
（ＩＩ）ＢＯＬＴＺＭＡＮＮ方程式。
（ＩＩＩ）ＭＡＳＴＥＲ方程式。
（ＩＶ）ＦＯＫＫＥＲ－ＰＬＡＮＣＫ方程式。
（Ｖ）連続の方程式。
（ＶＩ）ＢＲＯＷＮ運動。
ＬＡＮＧＥＶＩＮ方程式＝＝＝＝＝＞ＦＯＫＫＥＲ－ＰＬＡＮＣＫ方程式。
ＢＯＬＴＺＭＡＮＮ方程式＝＝＝＝＝＝＞ＦＯＫＫＥＲ－ＰＬＡＮＣＫ方程式。
ＭＡＳＴＥＲ方程式＝＝＝＝＝＝＝＝＞ＢＯＬＴＺＭＡＮＮ方程式。
＝＝＝＝＝＝＝＝＞ＦＯＫＫＥＲ－ＰＬＡＮＣＫ方程式。
＝＝＝＝＝＝＝＝＝＞化学反応の方程式。
＝＝＝＝＝＝＝＝＞反応拡散系。
ＬＡＮＧＥＶＩＮ方程式＝＝＝＝＝＝＝＞ＢＲＯＷＮ運動。

ＭＩＣＲＯ＜＝＝＝＝＝＝＝＝＝＝＝＝＝＞ＭＡＣＲＯ

ｍｄｖ／ｄｔ＝－ｆ（ｖ）＋Ｆ（ｔ）
ｆ（ｖ）＝Ａｏ＋Ａ１ｖ＋Ａ２ｖ^{2}＋Ａ３ｖ^{3}＋－－－－－－－－－
ｆ（ｖ）＝Ａｏ＋Ａ１Ｕ＋Ａ２Ｕｘ＋Ａ３Ｕｘｘ＋Ａ４Ｕｘｘｘ＋－－－－－－
ｆ（ｖ）＝＝＝＝＝ＮＯＮ－ＬＩＮＥＡＲ＝＝＝＝＝＞ＮＯＮ－ＬＩＮＥＡＲ　ＬＡＮＧＥＶＩＮ　ＥＱＵＡＴＩＯＮ。？？？？？
多体問題。
ｍｄ＜ｖ＞／ｄｔ＝－γ＜ｖ＞＋$\sum$＜Ｆ（ｔ）＞
確率平均＝＝＝＝＝＞ＤＩＦＦＵＳＩＯＮ　ＥＱＵＡＴＩＯＮ＝＝＝ＦＯＫＫＥＲ－ＰＬ

ＡＮＣＫ方程式。

多体問題。



６。ＬＡＴＴＩＣＥ　ＳＣＨＥＭＥ。

次のような事を考える。

−−−−＞0＜−−−＞0＜−−−＞0＜−−−＞0＜−−−＞0＜−−−−−−

方程式。

$m_i dv_i/dt = -\gamma_i v_i + (-d/dx\, \mu_0) + \sum G/r_i^2$

$0 = -\gamma_i J_i/\rho_i - RT/\rho_i\, d/dr\,(\rho_i) + \int G/r^2\, dr$

$RT\, d/dr\,(\rho_i) = (-G/r + G/a)\rho_i$

$d/dr\,(\rho) = \rho\,(A - G/r)/RT.$

拡散力。

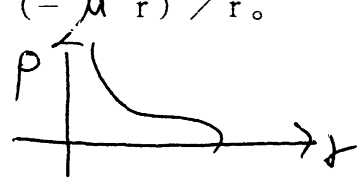
引力。べきりょく。

摩擦力。

＝＝＝＝＝＝＝＝＝＝＝＝これらの釣り合い。

ＹＵＫＡＷＡ分布。

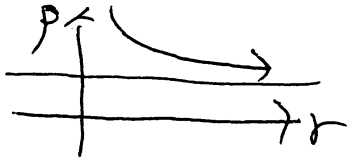
$\rho = A\exp(-\mu^2 r)/r$。



ＰＯＬＹＭＥＲの分布。

又、ＥＸＰＯＮＥＮＴＩＡＬ分布も同様にして得られる。

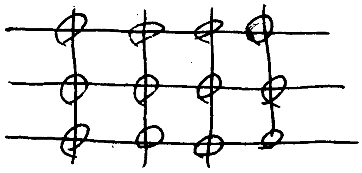
$\rho = A + B\exp(-ar)$。



これは、ＹＵＫＡＷＡ　ＰＯＴＥＮＴＩＡＬの一次元の問題である。ＹＵＫＡＷＡ　ＰＯＴＥＮＴＩＡＬは、ＫＬＥＩＮ−ＧＯＲＤＯＮ方程式のＫＥＲＮＥＬであり、三次元という事がミソである。ＫＬＥＩＮ−ＧＯＲＤＯＮ方程式。

$(\Box + m^2)\,U = 0$

ＬＡＴＴＩＣＥ　ＳＣＨＥＭＥ.
ＬＡＴＴＩＣＥ。



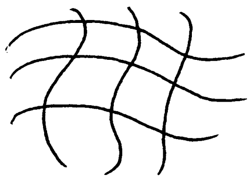
ＬＡＴＴＩＣＥ間の相互作用。
摩擦力。

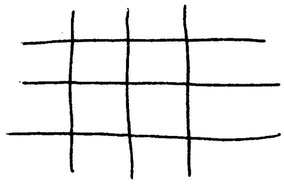
－－－－－－＞Ｏ＜－－－－－－

運動方程式。

$m_i dv_i/dt = -f_i(v) + \sum F_{ij}$

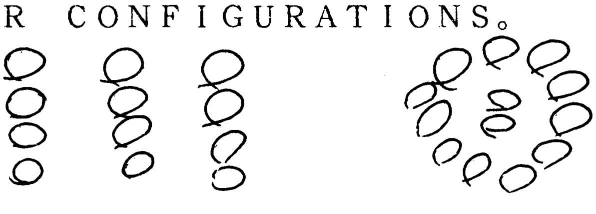
これは、静的ＬＡＴＴＩＣＥであれば、緒力の釣り合い方程式となる。
しかし、このＳＣＨＥＭＥは、ＬＡＴＴＩＣＥがゆっくり変形するような場合も含んでいる。



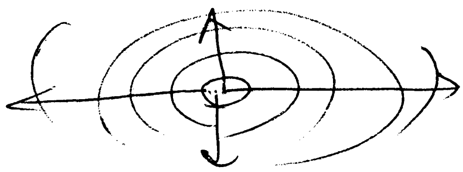


溶液なかの色々な変形体の記述に特に有効であると思われる。例えば、先に示したＰＯＬＹＭＥＲの例など。－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－－。

ＭＯＬＥＣＵＬＡＲ　ＣＯＮＦＩＧＵＲＡＴＩＯＮＳ。



ＤＩＳＳＩＰＡＴＩＯＮ　ＷＡＶＥＳ。



静的ＬＡＴＴＩＣＥ.
可動性ＬＡＴＴＩＣＥ。
要するに、多体問題である。

７。相転移の理論。

　　　ＬＡＮＧＥＶＩＮ方程式を利用した相転移の理論が存在している。
ＭＡＲＫＯＶ的ＬＡＮＧＥＶＩＮ方程式。

$$\partial/\partial t A_i = v_i(A) - \sum_j L_{ij}\,\partial/\partial A_j(\beta H) + \theta_i$$

$$<\theta_i(t)\,\theta_j(t')> = 2L_{ij}\,\delta(t-t')$$

変数の組｛Ａｊ｝の確率分布Ｐ（Ａ，ｔ）に対するＦＯＫＫＥＲ－ＰＬＡＮＣＫ方程式は、

$$\partial/\partial t P = -\sum_i \partial/\partial A_i(v_i P) + \sum_{i,j}\partial/\partial A_i L_{ij}[\partial/\partial A_j + \partial/\partial A_j(\beta H)]P。$$

例。スピン変数｛$\Psi_l(t)$｝にたいする最も簡単なＬＡＮＧＥＶＩＮ方程式は、

$$\partial/\partial t\,\Psi_l(t) = -L\,\partial/\partial\Psi_l(\beta H) + \theta_l(t)$$

ＦＯＫＫＥＲ－ＰＬＡＮＣＫ方程式は、

$$\partial/\partial t P = \int dr\,\delta/\delta\Psi(r)\,L[\delta/\delta\Psi(r) + (\delta/\delta\Psi(r)\,\beta H)]P。$$

これらから、非常に系統的な相転移理論が進行して行く。これだけでは、何の事か分からないだろうが、要するに、使っているのは、ＬＡＮＧＥＶＩＮ方程式と、ＦＯＫＫＥＲ－ＰＬＡＮＣＫ方程式である。

８。終わりに

　　　これで、私の分子動力学を終わりにするが、この中にはかなり重要な考え、結果が含まれている事にきずかれるだろう。分子動力学は、ＣＯＭＰＵＴＥＲ　ＳＩＭＵＬＡＴＩＯＮとして、今やりゅうせいを極めているが、ＬＡＮＧＥＶＩＮ型方程式からどういう理論的な事が得られるか、という事を考えたのである。又、筆者は、ＣＯＭＰＵＴＥＲが扱えないので、何にもＮＵＭＥＲＩＣＡＬ　ＣＡＬＣＵＬＡＴＩＯＮをお見せ出来ない事を、おわびする。

　　　私の感じとしては、なおもこれらに付け加える事が出来ると思う。
又、再三述べたように、これらは、多体問題のＳＣＨＥＭＥである。
ＭＩＣＲＯ－－－－ＭＡＣＲＯという重要な観点も存在している。ＭＩＣＲＯで見ると、ＮＥＷＴＯＮの運動方程式になる、という事は何か示唆的である。これに関しては、協同現象という考えも重要であると思う。

ABSTRACT

MY MOLECULAR DYNAMICS is presented。
IN SHORT, we have LANGEVIN TYPE EQUATION。

By this SCHEME ONLY, we can do rather nice theories。

$m dv/dt = -\gamma v + F(t)$

$m_i dv_i/dt = -\gamma_i v_i + \sum F_{ij}$.

These are THE MANY BODY PROBLEMS。
EINSTEIN-STOKES LAW.
STOCHASTIC PROCESSES
POLYMER CONFIGURATIONS PROBLEMS
YUKAWA DISTRIBUTIONS
——————————————————————————etc. ————. etc。

ONE SCHEME———FROM THE MOLECULAR DYNAMICS

TAKASHI OYABU
FACULTY OF SCIENCE KYOTO UNIVERSITY.
KYOTO 606, JAPAN。