

福岡工業大学 機関リポジトリ

FITREPO

Title	一般化された動的密度汎関数理論
Author(s)	加藤 友彦
Citation	福岡工業大学研究論集 第40巻第1号 P41-P53
Issue Date	2007-9
URI	http://hdl.handle.net/11478/936
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	Publisher

Fukuoka Institute of Technology

一般化された動的密度汎関数理論

川崎 恭治 (エレクトロニクス研究所)
熊谷 博夫 (情報通信工学科)
加藤 友彦 (電子情報工学科)

Generalized Dynamical Density Functional Theories

Kyozi KAWASAKI (Electronics Research Laboratory)

Hiroo KUMAGAI (Department of Communication and Computer Engineering)

Tomohiko KATO (Department of Information Electronics)

The density functional theory of classical fluids and its dynamics, called the dynamical density functional theory (DDFT), are briefly reviewed. In particular, the two extreme versions of the DDFT, one of which is fully deterministic and another one is fully stochastic, are explained. We present a general formal frame work to interpolate between the two, which also produces many intervening versions of the DDFT. The method used is a generalizations of the Kawasaki-Gunton projection operator formalism. The theory is illustrated with a model of one Brownian particle moving in a classical fluid.

Keywords: *density functional theory, reduced dynamics, deterministic theory, stochastic theory*

1 序

物質の示す代表的な相, 即ち気相, 液相, 固相のうち, 液相の理解は他二者に比べて大幅に遅れている. 理由は, 液体は気体ほど希薄でないため分子間の相互作用を小さい補正として取り扱うことができないこと, また固体のように分子の配列が規則的でないために乱れた分子配列にいきなり直面しなければならないことによる¹⁾. しかし, 近年重要性を増している生体などを形作るソフトマター²⁾や, 狭い領域に閉じ込められた液体の挙動が問題になる *microfluidics*³⁾ の分野への応用においては, 液体の分子論的な理解が不可欠になっている⁴⁾.

一方, 液体の静的性質, 即ち熱平衡にある液体の熱力学的性質や構造を表す分子の分布関数についての理解は, 種々の理論的道具立てや大規模な計算機シミュ

レーションによって大きな進歩が得られている¹⁾. これらの方法によって, 液体で重要になる分子の短距離相関がかなりの程度取り入れられるようになった. ただしこれらは空間的に一様な場合に限られる. 一方, 前で述べた応用例では, 小さな領域内の液体や界面がある場合の様に, 空間的な不均一性が問題になる. さらにそのダイナミクスも関係する.

このうち, 不均一系の静的側面については密度汎関数理論と呼ばれる理論が大きな成功を収めているので, まずこれを概観する. また, これに関連した不均一な液体のダイナミクスを取り扱う方法として, 前述の密度汎関数理論を非平衡に拡張した動的密度汎関数理論 (DDFT) が最近注目をあびている. これにはいくつかのバージョンがあり, それぞれの利点や問題点が議論されている. 本稿では後者に焦点をあてる. これら異なったバージョンをつなぐ問題は密度に限らず一般の

遅い変数についても当てはまるので、ここでは一般に遅い自由度の縮約の問題として取り扱う。ここで見出された一般的な枠組みを液体中に浮遊する1個のブラウン粒子に応用して、一般論の問題点を議論する。まずは静的密度汎関数理論から始める。

2 静的密度汎関数理論

主な問題は、液体で最も重要になる相互作用のある粒子間の強い相関を取り入れることである。この目的のために開発された密度汎関数法は、最初量子多体系の基底状態に対して考えられた (Hohenberg, Kohn⁵⁾). その後 Mermin によって有限温度の古典多体系に移し変えられた⁶⁾. ここでは後者について概説する^{7,8)}. この方法は以下で説明するある変分原理に基礎をおいている。

古典液体を形作る多粒子系を考える。粒子数を N とし系ハミルトニアンを

$$H_N(x^N) = K_N(\mathbf{p}^N) + V_N(\mathbf{r}^N) + \sum_{j=1}^N U(\mathbf{r}_j) \quad (2.1)$$

とする。ここで、 $\mathbf{p}^N \equiv (\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \mathbf{p}_3, \dots, \mathbf{p}_N)$ 、および $\mathbf{r}^N \equiv (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N)$ は、それぞれ各粒子の運動量と位置座標である。上付き添え字 N で N 粒子すべての変数をまとめて表す。また x^N は位相空間の点 $(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)$ をまとめて表す。 K_N, V_N はそれぞれ系の運動エネルギーと粒子間相互作用エネルギーを表す。後者は通常の2体相互作用の他に3体、4体...など多体相互作用も形式的には含み得る。さらに外力のポテンシャルエネルギーを $U(\mathbf{r})$ とする。そうすると大きい状態和は化学ポテンシャルを μ 、体積を V 、温度を T 、プランク定数を h として

$$\Xi(\mu, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} (N!h^{3N})^{-1} e^{\beta\mu N} \int dx^N e^{-\beta H_N(x^N)} \quad (2.2)$$

と書ける。ここで、ボルツマン定数を k とし $\beta = 1/kT$ である。また $dx^N \equiv \prod_{j=1}^N d\mathbf{r}_j d\mathbf{p}_j$ である。一般の位相空間分布関数を $f_N(x^N, t)$ 、或いは $N = 0, 1, 2, \dots, \infty$ のときの分布関数の全体の組を $\{f(t)\}$ などと記す。これらは次式で規格化される：

$$\sum_{N=0}^{\infty} \int dx^N f_N(x^N, t) = 1. \quad (2.3)$$

外場がない空間的に均一な平衡状態での分布関数は、 $H_N^0 = K_N + V_N$ とし

$$f_N^{eq}(x^N) = (N!h^{3N})^{-1} e^{\beta\mu N} e^{-\beta H_N^0(x^N)} / \Xi^{eq}(\mu, V, T) \quad (2.4)$$

で与えられる。外場があるときの平衡分布 (局所平衡分布) は

$$f_N^0(x^N) = (N!h^{3N})^{-1} e^{\beta\mu N} e^{-\beta H_N(x^N)} / \Xi(\mu, V, T) \quad (2.5)$$

となる。ここで局所平衡と言ったのは説明が要る。ここでは外場 $U(\mathbf{r})$ は必ずしも実際に加えられた外場であるとは限らない。密度が不均一な状態を作るために、それに見合った外場をかけることがある。その際は $U(\mathbf{r})$ は仮想的な外場になる。またそうして作られた状態は与えられた密度のもとでの局所平衡状態である。

ここで $\{f\}$ が与えられたときのグランドポテンシャル $\tilde{\Omega}\{f\}$ を次式で導入する：

$$\tilde{\Omega}\{f\} \equiv \sum_{N=0}^{\infty} \int dx^N \left[H_N(x^N) - \mu N + \beta^{-1} \ln(N!h^{3N}) + \beta^{-1} \ln f_N(x^N) \right] f_N(x^N). \quad (2.6)$$

一様な平衡状態 $f = f^{eq}$ では P を圧力として

$$\tilde{\Omega}^{eq}\{f^{eq}\} = -\beta^{-1} \ln \Xi^{eq}(\mu, V, T) = -PV \quad (2.7)$$

となる。 $\tilde{\Omega}^{eq}, \Xi^{eq}$ の上付き eq は外場のない平衡という意味である。ここで (2.5) を用いれば (2.6) 式は

$$\tilde{\Omega}\{f\} = \tilde{\Omega}\{f^0\} + \beta^{-1} \int dx^N [f_N(x^N) \ln f_N(x^N) - f_N(x^N) \ln f_N^0(x^N)] \quad (2.8)$$

と書ける。ここで任意の2つの分布関数 $\{f^1\}$ と $\{f^2\}$ に対して成り立つ式 (証明は文献 [1] の (6.2.18) 式参照)

$$\int dx^N f_N^1(x^N) \ln f_N^1(x^N) \geq \int dx^N f_N^1(x^N) \ln f_N^2(x^N) \quad (2.9)$$

を用いると次の重要な不等式が導かれる：

$$\tilde{\Omega}\{f^0\} \leq \tilde{\Omega}\{f\}. \quad (2.10)$$

即ち、熱平衡分布 (あるいは局所熱平衡分布) はグランドポテンシャル $\tilde{\Omega}\{f\}$ を最小にする。

以下でわかりやすくするために、 $\phi(\mathbf{r}) \equiv \mu - U(\mathbf{r})$ で新しい場を定義し、局所平衡分布 (2.5) が ϕ に依存していることを露わにするため、この式をあらためて

$$f_N^\phi(x^N) = (N!h^{3N})^{-1} e^{\beta\mu N} e^{-\beta H_N^0(x^N)} \times \exp[\beta\mu \sum_{j=1}^N \phi(\mathbf{r}_j)] / \Xi(\mu, V, T, \{\phi\}) \quad (2.11)$$

と記す。 $\phi(\mathbf{r})$ が与えられればそのときの密度 $\rho(\mathbf{r})$ は

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N \int d\mathbf{r}^N f_N^\phi(x^N) \quad (2.12)$$

で一義的に決まる。このとき次の重要な定理が成り立つ。

[定理] 密度 $\rho(\mathbf{r})$ が与えられれば、それを作り出した $\phi(\mathbf{r})$ 、したがって外場 $U(\mathbf{r})$ が一義的に決まる。(証明は文献 [1] の 186 ページを参照)。

外場があるときのグランドポテンシャルを $\tilde{\Omega}^\phi\{f\}$ と書くと、

$$\tilde{\Omega}^\phi\{f\} \equiv \sum_{N=0}^{\infty} \int dx^N \left[H_N^0(x^N) - \sum_{j=1}^N \phi(\mathbf{r}_j) + \beta^{-1} \ln(N!h^{3N}) + \beta^{-1} \ln f_N(x^N) \right] f_N(x^N). \quad (2.13)$$

そうすると前に導いた不等式 (2.10) は

$$\tilde{\Omega}^\phi\{f^\phi\} \leq \tilde{\Omega}^\phi\{f\} \quad (2.14)$$

となる。ところで上式の任意の分布 f として、一般に ϕ に対応した密度 $\rho(\mathbf{r})$ と異なる $n(\mathbf{r})$ のものを採用すれば、上の不等式は、記号を $\tilde{\Omega}^\phi\{f^\phi\} \rightarrow \Omega^\phi\{\rho\}$, $\tilde{\Omega}^\phi\{f\} \rightarrow \Omega^\phi\{n\}$ と変更して

$$\Omega^\phi\{\rho\} \leq \Omega^\phi\{n\} \quad (2.15)$$

と表される。即ち $\Omega^\phi\{\rho\}$ は $\Omega^\phi\{n\}$ を $\{n\}$ について最小にする。これから次の変分原理を得る；

$$\left. \frac{\delta \Omega^\phi\{n\}}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{n=\rho} = 0. \quad (2.16)$$

通常の密度汎関数理論を得るためにこれを変形する。そこで新たに

$$\tilde{\mathcal{F}}\{f\} \equiv \sum_{N=0}^{\infty} \int dx^N \left[H_N^0(x^N) + \beta^{-1} \ln(N!h^{3N}) + \beta^{-1} \ln f_N(x^N) \right] f_N(x^N) \quad (2.17)$$

を導入する。今 f_N として密度場 $\{n\}$ が与えられた局所平衡分布 f^n をとり、 $\tilde{\mathcal{F}}\{f^n\} = \mathcal{F}\{n\}$ と書くと

$$\Omega^\phi\{n\} = \mathcal{F}\{n\} - \int d\mathbf{r} \phi(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \quad (2.18)$$

の関係が得られる。ここで $\mathcal{F}\{n\}$ は ϕ に依らなくなっていることに注意する。即ち $\mathcal{F}\{n\}$ は加えた外場に関係なく系本来の性質を反映している。これを使えば変分原理 (2.16) は

$$\left. \frac{\delta \mathcal{F}\{n\}}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{n=\rho} = \phi(\mathbf{r}). \quad (2.19)$$

さらに関係 (2.18) をルジャンドル変換とみなせば、 Ω を ϕ の汎関数とみなして、即ち n は ϕ で決まるから $\Omega^\phi\{n\} \rightarrow \Omega\{\phi\}$ と書いて

$$\frac{\delta \Omega\{\phi\}}{\delta \phi(\mathbf{r})} = \rho(\mathbf{r}) \quad (2.20)$$

が得られる。

この一般論の応用で必要になるのは密度汎関数 $\mathcal{F}\{\rho\}$ の具体的な形¹ で、これはこの理論のインプットである。最初の例として分子間相互作用のない理想気体を取り上げる。そうすると平均密度 $\rho(\mathbf{r})$ は、働く外場 (または仮想的な外場) のポテンシャル $U(\mathbf{r})$ と関係式 $\rho(\mathbf{r}) = C \exp(-\beta U(\mathbf{r}))$, 即ち $U(\mathbf{r}) = -\beta^{-1} \ln \rho(\mathbf{r}) + C$ で結びつけられる。ここで C は一般に重要でない定数を表す。この後の表式を (2.19), あるいは (2.20) に代入して

$$\frac{\delta \mathcal{F}_{id}\{\rho\}}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \beta^{-1} \ln \rho(\mathbf{r}) + C$$

を得る。ここで $\mathcal{F}_{id}\{\rho\}$ は理想気体の密度汎関数である。この $\rho(\mathbf{r})$ に対する方程式を解いて次の結果を得る：

$$\mathcal{F}_{id}\{\rho\} = \int d\mathbf{r} \beta^{-1} \rho(\mathbf{r}) \ln \rho(\mathbf{r}) + C. \quad (2.21)$$

次の簡単な例として分子間相互作用を取り入れ、平均密度 $\rho(\mathbf{r})$ の一様な密度 ρ_0 からのずれ $\delta\rho(\mathbf{r}) \equiv \rho(\mathbf{r}) - \rho_0$ が小さいとしてよいときを考える。そこで密度汎関数 $\mathcal{F}\{\rho\}$ を以下の様に分ける：

$$\mathcal{F}\{\rho\} = \mathcal{F}_{id}\{\rho_0 + \delta\rho\} + \Delta\mathcal{F}\{\rho_0 + \delta\rho\}. \quad (2.22)$$

¹以下では n と ρ を区別せず ρ を使う。

ここで、 $\Delta\mathcal{F}$ は相互作用からの寄与である。次に上式を $\delta\rho$ について冪展開をして次式を得る：

$$\begin{aligned} \mathcal{F}\{\rho\} &= \mathcal{F}_0 + \int d\mathbf{r} \frac{\delta\rho(\mathbf{r})^2}{2\beta\rho_0} \\ &- \frac{1}{2\beta} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 c(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \delta\rho(\mathbf{r}_1) \delta\rho(\mathbf{r}_2) + \dots \end{aligned} \quad (2.23)$$

ここで、 \dots は $\delta\rho(\mathbf{r})$ について 3 次、4 次、 \dots の寄与を表す。また $c(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ は液体論で直接相関関数と呼ばれるもので

$$c(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \equiv -\beta \frac{\delta^2 \Delta\mathcal{F}\{\rho\}}{\delta\rho(\mathbf{r}_1) \delta\rho(\mathbf{r}_2)} \Big|_{\rho(\mathbf{r})=\rho_0} \quad (2.24)$$

で定義され、熱平衡にある液体内の 2 点における密度揺らぎの有効相互作用を表す²。(2.23) を密度揺らぎについて 2 次までで切ると、これは揺らぎの分布をガウス分布で近似したことになり、密度揺らぎの相関関数 $S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ の逆関数が次式のようになる：

$$S^{-1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\rho_0} \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) - c(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2). \quad (2.25)$$

こうして得られた近似的な密度汎関数

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{RY}\{\rho\} &\equiv \frac{1}{\beta} \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \ln\left(\frac{\rho(\mathbf{r})}{\rho_0}\right) \\ &- \frac{1}{2\beta} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 c(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \delta\rho(\mathbf{r}_1) \delta\rho(\mathbf{r}_2) \end{aligned} \quad (2.26)$$

は Ramakrishnan-Yussouf 形の密度汎関数として知られている。第 1 項はエントロピーで粒子を拡散させる。第 2 項は粒子間の有効相互作用を表し、引力部分があれば粒子を局在させる。この 2 つの相反する効果が釣り合った状態が熱平衡である。この密度汎関数は色々応用されているが、その導出から明らかな様にその定量的有効性は密度の不均一さが弱いときに限られる。

3 ダイナミクスの縮約

前節で述べた密度汎関数理論を非平衡に拡張する試みが最近色々なされている。量子系への応用もあるがここでは古典系に限ることとする。

²Singh⁹⁾ で定義された c_S と Hansen-MacDonald¹⁾ で定義された c_{HM} との間には $c_S = \beta^{-1} c_{HM}$ の関係がある。ここでは後者を採用。

3.1 動的密度汎関数理論

古典液体のダイナミクス特有の問題として次のことが挙げられる。

- 液体の相関関数などで見られるように、問題になる長さのスケールが粒子間平均距離のような微視的な長さに近づく。
- 問題にする時間のスケールが、個々の粒子間衝突時間に比べて長時間の過程が重要になることが多い。

これらが重要になるのは、今日的な問題である構造ガラス、ソフトマター、microfluidics などの分野である。特に、液体では避けられない粒子の短距離相関をこれらの問題に正しくとり入れることは、昔からある難問である。平衡状態については前述の密度汎関数法がかなりの成果を収めたが、動的な問題についてはこれからである。

以下の説明で、抽象的に一般の液体を考えるのではなく、具体例としてコロイド溶液を考える。ただし溶媒の方は単なる自由度を持たない連続媒質とみなし、そこに N 個のコロイド粒子が浮遊している系を想定する。これら粒子の時間とともに変化する位置ベクトル $\mathbf{r}_j(t)$, $j = 1, 2, \dots, N$ に対して次のランジュバン方程式を仮定する：

$$\frac{d}{dt} \mathbf{r}_j = - \sum_{l=1}^N \nabla_j V(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_l) - \nabla_j U(\mathbf{r}_j) + \boldsymbol{\eta}_j(t). \quad (3.1)$$

ここで $V(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_l)$ は 2 粒子 j, l 間の相互作用ポテンシャルで、揺動力 $\boldsymbol{\eta}$ は粒子と溶媒の間の摩擦係数、および $kT = 1$ にとると、次の揺動散逸関係をみたす：

$$\langle \boldsymbol{\eta}_j(t) \rangle = 0, \quad \langle \boldsymbol{\eta}_j(t) \boldsymbol{\eta}_l(t') \rangle = 2\mathbf{1} \delta_{jl} \delta(t - t'). \quad (3.2)$$

ところで、一般に液体のような凝縮系の遅い時間変化を考えると、それらを記述する遅く変化する自由度があるか、またあるとすればそれらを特定することから始める。まず思い浮かぶのは系の保存則に結びついた量である。閉じた系を考えると保存量としては全粒子数、全運動量、全エネルギーで、これらは時間変化しない。しかしこれらの量の密度は、密度を決める体積要素を大きくとれば、時間変化は体積要素の表面を通してしか起こらないから必然的に遅くなる。普通

の古典液体では保存則に結びついた遅い変数として粒子の数密度, 3成分の運動量密度, エネルギー密度の5種類がある. ここでガラス転移点に近い高密度の液体を考えると, 運動量密度とエネルギー密度は分子間の衝突によってこれらの量が場所から場所に短時間で移動し得るのにくらべ, 粒子の位置は衝突した瞬間に変わることはないので, 粒子密度は他の遅い変数に較べて更に遅くなる. したがって以下では粒子密度のみを遅い変数として採用する.

3種の密度変数の表式:

- 微視的表式

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}, t) \equiv \sum_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j(t))$$

- 局所的な平均密度

$$\rho(\mathbf{r}, t) \equiv \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}, t) \rangle$$

- 時間について均らした密度

$$\bar{\rho}(\mathbf{r}, t) \equiv \int dt' K(t-t') \hat{\rho}(\mathbf{r}, t')$$

ここで時間の形状因子 $K(t)$ は有限な時間で0になる.

一方, 微視的に定義した密度の不規則な時間そのものを追う代わりに, 下式でその確率分布汎関数を考えることもできる:

$$D_M(\{\rho_M\}, t) \equiv \langle \delta\{\rho_M(\cdot) - \hat{\rho}(\cdot)\} \rangle.$$

ここで, $\rho_M(\mathbf{r})$ はその微視的密度変数 $\hat{\rho}(\mathbf{r})$ そのものにとる値である. 以下では先ず平均密度 $\rho(\mathbf{r}, t)$ に注目しよう.

液体や気体などの流体を微視的に記述する完全な方程式は, N 粒子全体の分布関数 $\rho_N(\mathbf{r}_j, j = 1, 2, \dots, N; t)$ の時間変化を記述する閉じた方程式, 即ちスモルホフスキー方程式である. この方程式を1粒子の座標, たとえば \mathbf{r}_1 だけ残して残りの座標について積分すると, 1粒子の分布関数 $\rho_1(\mathbf{r}, t)$ (これはまた前述の平均密度でもある) を含んだ式になる. しかし2粒子間の相互作用のために2粒子の分布関数 $\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; t)$ も含まれる. 一般に n 粒子の分布関数 ρ_n に対する方程式は, $n+1$ 粒子の分布関数 ρ_{n+1} を含み, これらの全体は鎖のよう

につながっている (BBGKY の頭文字で知られる). したがってこれらが有用であるためには鎖を途中で切る必要がある. ここでは平均密度, おなじことだが1粒子の分布関数 $\rho_1(\mathbf{r}, t)$ が与えられたとしたときの局所平衡を仮定する. すると時間変化はすべて各時刻の平均密度 $\rho(\mathbf{r}, t)$ を通して起こる:

$$\rho_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) = \rho_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \{\rho(\cdot, t)\}). \quad (3.3)$$

かくして BBGKY の鎖は1体分布で打ち切られて, 平均密度に対する次の方程式が得られる:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} &= \nabla \cdot \left[\rho(\mathbf{r}, t) \frac{\delta \mathcal{F}\{\rho(t)\}}{\delta \rho(\mathbf{r}, t)} \right], \\ \mathcal{F}\{\rho(t)\} &\equiv \int d\mathbf{r} [\ln(\lambda^3 \rho(\mathbf{r}, t)) - 1] + \mathcal{F}_{ex}\{\rho(t)\}. \end{aligned} \quad (3.4)$$

ここで, $\mathcal{F}\{\rho(t)\}$ は自由エネルギーの密度汎関数で, 右辺第1項は前にも出てきた理想気体の寄与, λ はドブロイ波長で, また $\mathcal{F}_{ex}\{\rho(t)\}$ は粒子間相互作用からの余分な寄与で, 典型的には (2.26) の第2項のようになる. (3.4) が最近よく使われるようになった動的密度汎関数理論の一つの形である¹⁰⁻¹⁵⁾. この理論の利点は, 静的な研究によって別に得られた自由エネルギーの密度汎関数を, インプットとして使える点である. しかし, 平均密度の時間変化に系が瞬間的に追従するという局所平衡の仮定の妥当性について, 吟味されることはない.

これと対極にある動的密度汎関数理論が, 密度の確率分布汎関数 $D_M(\{\rho_M\}, t)$ の時間変化を記述する次の方程式で表される:

$$\begin{aligned} \frac{\partial D_M(\{\rho_M\}, t)}{\partial t} &= - \int d\mathbf{r} \frac{\delta}{\delta \rho_M(\mathbf{r})} \nabla \cdot \rho_M(\mathbf{r}) \\ &\times \left[\frac{\delta}{\rho_M(\mathbf{r})} + \frac{\delta \mathcal{H}\{\rho_M\}}{\delta \rho_M(\mathbf{r})} \right] D_M(\{\rho_M\}, t), \\ \mathcal{H}\{\rho_M\} &\equiv \int d\mathbf{r} \rho_M(\mathbf{r}) [\ln(\lambda^3 \rho_M(\mathbf{r})) - 1] + \mathcal{H}_{ex}\{\rho_M\}. \end{aligned} \quad (3.5)$$

ここで一般に $\mathcal{H}\{\bar{\rho}\} \neq \mathcal{F}\{\bar{\rho}\}$ であることに注意する. この間の関係を得るのに, まず $\hat{\mathcal{F}}\{\phi\}$ を次で定義する:

$$e^{-\hat{\mathcal{F}}\{\phi\}} = \int d\{\rho_M\} e^{-\mathcal{H}\{\rho_M\} + \int d\mathbf{r} \phi(\mathbf{r}) \rho_M(\mathbf{r})}. \quad (3.6)$$

これからルジャンドル変換 $\phi(\mathbf{r}) \rightarrow \rho(\mathbf{r})$ によって $\hat{\mathcal{F}}\{\phi\}$ から (3.4) に現れる自由エネルギー汎関数 $\mathcal{F}\{\bar{\rho}\}$ が得ら

れる. 前の (3.4) が平均密度の変化を追うのに対して, (3.6) は微視的な密度そのものを追う. 前者をカノニカル, 後者をミクロカノニカルと呼ぶ.

3.2 射影演算子による内挿

この節では, 前節で説明した2つの対照的な動的密度汎関数理論を, 射影演算子を用いて内挿する試みについて述べる. そのために, それぞれの場合に対応したカノニカルな射影演算子 $P^C(t)$, ミクロカノニカルな射影演算子 $P^M(t)$ を定義する. この節では微視的模型としてコロイド溶液ではなく, N 粒子系の位相空間分布関数 $\hat{D}(\hat{x}, t)$ に対するリウビユ方程式 $\partial\hat{D}(\hat{x}, t)/\partial t = \mathcal{L}\hat{D}(\hat{x}, t)$ を考える. ここで, \hat{x} は N 粒子の位置と運動量のすべて, また \mathcal{L} はリウビユ演算子で $\hat{D}(\hat{x}, t)$ の時間発展を記述するが, 詳細は文献 [16] に譲りここでは省略する.

まず, 前節で出てきた2つの動的密度汎関数理論を, リウビユ方程式から出すときに用いる射影演算子を導入する.

3.2.1 カノニカルな射影演算子 $P^C(t)$

これは射影 $\hat{D}(\hat{x}, t) \Rightarrow \hat{D}_L(\hat{x}, t) = P^C(t)\hat{D}(\hat{x}, t)$ を与える.

ここで局所平衡分布は

$$\hat{D}_L(\hat{x}, t) \equiv \exp[-\Phi(\{h(t)\}) + h^i(t)\hat{A}_j(\hat{x})]. \quad (3.7)$$

ここで, $\hat{A}_j(\hat{x})$ は遅い変数 a_j (例えば密度変数) に対応する微視的な表式で, $h^i(t)$ はその共役な場. また, $\Phi(\{h(t)\})$ は分布関数の規格化条件から決まり, 熱力学的ポテンシャルに一致する.

カノニカルな射影演算子の具体的な形は, 任意の位相関数 $\hat{X}(\hat{x})$ に対して

$$P^C(t)\hat{X}(\hat{x}) = \hat{D}_L(\hat{x}, t)\text{Tr}\hat{X} + \hat{D}_L(\hat{x}, t)\delta_i\hat{A}_j(\hat{x})(\chi_L^{-1}(t))^{jk}\text{Tr}\delta_i\hat{A}_k\hat{X}. \quad (3.8)$$

ここで, トレース演算子 Tr は次式で定義する:

$$\text{Tr}\dots = \sum_{\hat{N}=1}^{\infty} \frac{1}{\hat{N}!} \int d\mathbf{r}^{\hat{N}} d\mathbf{p}^{\hat{N}} e^{i\mu\hat{N}-\hat{H}_{\hat{N}}} \dots \quad (3.9)$$

さらに, $\delta_i\hat{A}_j(\hat{x}) \equiv \hat{A}_j(\hat{x}) - \langle \hat{A}_j \rangle(t)$ で, 一般化された帯磁率の行列要素は $\chi_L^{jk}(t) \equiv \langle \delta_i\hat{A}_j(\hat{x})\delta_i\hat{A}_k(\hat{x}) \rangle_L(t)$ で定義

する. あとで, $\Phi(\{h(t)\})$ をルジャンドル変換して得られる一般化された密度汎関数 $\Psi(\{a(t)\})$ を用いる:

$$\Psi(\{\bar{a}(t)\}) \equiv -\Phi(\{h(t)\}) + h^i(t)\bar{a}_j(t). \quad (3.10)$$

3.2.2 ミクロカノニカルな射影演算子 $P^M(t)$

これは次式で定義される:

$$\begin{aligned} P^M\hat{X}(\hat{x}) &= \frac{\hat{D}_L(\hat{x}, t)}{D_L(\{\hat{A}(\hat{x})\}, t)} \text{Tr}\delta\{\hat{A}(\hat{x}) - \hat{A}(\cdot)\}\hat{X}(\cdot) \\ &= e^{-S\{\hat{A}\}} \text{Tr}\delta\{\hat{A}(\hat{x}) - \hat{A}(\cdot)\}\hat{X}(\cdot), \\ S\{a\} &\equiv \ln \text{Tr}\delta\{a - \hat{A}\}. \end{aligned} \quad (3.11)$$

ここで $S\{a\}$ は, 孤立系では条件 $a_j = \hat{A}_j(\hat{x})$ を満足するエントロピーであるが, そうでなければ適当な自由エネルギーである. 粗視的変数 $\{a\}$ のミクロカノニカルな分布関数は

$$D_M(\{a\}, t) \equiv \text{Tr}\delta\{a - \hat{A}(\cdot)\}\hat{D}(\cdot, t). \quad (3.12)$$

したがって, ミクロカノニカルな射影演算子を用いれば

$$\begin{aligned} P^M\hat{D}(\hat{x}, t) &= e^{-S\{\hat{A}\}} \text{Tr}\delta\{\hat{A}(\hat{x}) - \hat{A}(\cdot)\}\hat{D}(\cdot) \\ &\equiv \hat{D}_M(\hat{x}, t). \end{aligned} \quad (3.13)$$

3.3 エントロピー極大の原理の応用

$\{\hat{A}\}$ の汎関数のセット $\psi_W\{\hat{A}\}$ を用いて, カノニカル $D_L(\hat{x}, t)$ とミクロカノニカル $D_M(\hat{x}, t)$ の間をつなぐ試みを, これから説明する. W はこの関数系のタイプを表し $W = C$ はカノニカル, $W = M$ はミクロカノニカルに対応させる.

内挿に用いる分布関数を \hat{D}_W と書いたとき, 極大化されるエントロピー $S\{\hat{D}_W\}$ を

$$S\{\hat{D}_W(t)\} \equiv -\text{Tr}\hat{D}_W(t) \ln \hat{D}_W(t) + \lambda_W(t) \cdot \text{Tr}\psi_W\hat{D}_W(t) \quad (3.14)$$

で与える. ここで $\lambda_W(t)$ は, 関数系 ψ_W をベクトル形で表すと, その共役なベクトルである.

これらは $\psi_W\{\hat{A}\}$ の平均が与えられれば, それから決まる. この組の最初のメンバー $\lambda_0(t)$ は $\psi_0 = 1$ に対応

し、分布関数の規格化 $\text{Tr}\hat{D}_W(t) = 1$ を保証する。エントロピー極大の条件：

$$\frac{\delta S}{\delta \hat{D}_W} = -\ln \hat{D}_W + \lambda_W \cdot \psi_W \quad (3.15)$$

によって

$$\hat{D}_W = e^{\lambda_W \cdot \psi_W} \quad (3.16)$$

が得られる。ここでまだ未定のベクトル λ_W は、 $\psi_W\{\hat{A}\}$ の分布 \hat{D}_W および $\hat{D}(t)$ での平均が一致する条件を課して決められる：

$$\text{Tr}\psi_W e^{\lambda_W \cdot \psi_W} = \text{Tr}\psi_W \hat{D}(t). \quad (3.17)$$

分布の規格化条件 $\text{Tr}\hat{D}_W = 1$ から

$$\lambda_0 = -\ln e^{\lambda'_W \cdot \psi_W}, \quad \psi_0 = 1 \quad (3.18)$$

となる。 λ' は λ の最初の成分を除いたセットである。

ここで時間発展を記述するために時間に依存した射影演算子 $P^W(t)$ ：

$$P^W(t)\hat{X} = \hat{D}_W(t)[\text{Tr}\hat{X} + \delta_t \psi_W^T \cdot \chi_W(t)^{-1} \cdot \text{Tr}\delta_t \psi_W \hat{X}] \quad (3.19)$$

を導入する。ここで、 $\delta_t \psi_W \equiv \psi_W - \langle \psi_W \rangle_W(t)$ 、および $\chi_W(t) \equiv \langle \delta_t \psi^T \rangle_W(t)$ で、上付き T は列ベクトルを行ベクトルに移す転置を表す。また $\langle \dots \rangle_W(t)$ は分布関数 $\hat{D}_W(t)$ についての平均である。そうすると

$$P^W(t)\hat{D}(t) = \hat{D}_W(t) \quad (3.20)$$

となることがわかる。

3.4 時間発展

3.4.1 $D_W(\{a\}, t)$ に対する時間発展

ここで次のように粗視変数 $\{a\}$ に対する確率分布を

$$D_W(\{a\}, t) \equiv \text{Tr}\delta\{a - \hat{A}(\cdot)\}\hat{D}_W(\cdot, t) \quad (3.21)$$

で導入する。標準的な射影演算子法を使って、この分布関数の満たす次の方程式を導くことができる。この詳細は冗長になるので省略し文献 [16] に譲る。

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} D_W(\{a\}, t) &= \int d\{a'\} \mathcal{L}_W(\{a, a'\}; t) D_W(\{a'\}, t) \\ &+ \int_0^t ds \int d\{a'\} \mathcal{M}_W(\{aa'\}; t, s) D_W(\{a'\}, s). \end{aligned} \quad (3.22)$$

これは記憶効果を含み、形式的には初期分布についてある仮定をする以外近似がはいらぬ。この式に現れる諸量を説明する。先ず記憶効果を含まない部分は

$$\begin{aligned} &\int d\{a'\} \mathcal{L}_W(\{a, a'\}, t) D_W(\{a'\}, t) \\ &\equiv \int d\{\underline{a}\} \delta_t^W \{a, \underline{a}\} \langle \hat{A}_j : \underline{a} \rangle_M f_W^j(\{\underline{a}\}, t) D_W(\{\underline{a}\}, t), \\ \delta_t^W \{a, \underline{a}\} &\equiv \psi_W^T \{a\} \cdot \chi_W(t) \cdot \psi_W \{a'\}, \\ f_W^j(\{a\}, t) &\equiv \frac{\partial}{\partial a_j} [S\{a\} - \ln D_W(\{a\}, t)] \\ &= -\frac{\partial}{\partial a_j} \ln \frac{D_W(\{a\}, t)}{e^{S\{a\}}} \\ &= -\frac{\partial}{\partial a_j} \ln \frac{D_W(\{a\}, t)}{D^E(\{a\})} \end{aligned} \quad (3.23)$$

となる。次に記憶項の核関数は

$$\begin{aligned} &\int d\{a'\} \mathcal{M}_W(\{a, a'\}, ts) D_W(\{a'\}, s) \\ &= \int \int d\{\underline{a}\} d\{\underline{a}'\} \frac{\partial \delta_t^W \{a, \underline{a}\}}{\partial a_j} \\ &\times e^{S\{\underline{a}\}} \mathcal{T}_{ji}^W(\{\underline{aa}'\}, ts) e^{-S\{\underline{a}'\}} f_W^i(\{\underline{a}'\}, s) D_W(\{\underline{a}'\}, s). \end{aligned} \quad (3.24)$$

ここで、 $\mathcal{T}_{ji}^W(\{\underline{aa}'\}, ts)$ は微視的過程の詳細によって決まり、これ以上立ち入らない。ミクロカノニカルな場合 ($W = M$ は $\{\psi_M\}$) は完全系、即ち $\{\psi_M\{\hat{A}\}\} = \{\delta\{a - \hat{A}\}\}$ となる。このとき (3.22) は通常のフォッカー・プランク方程式になる。

3.4.2 $D_L(\{a\}, t)$ に対する時間発展

以下ではカノニカルな場合 ($W = C$) のみ説明する。このとき

$$\begin{aligned} f_C^j(\{a\}, t) &= -\frac{\partial}{\partial a_j} \ln \frac{D_L(\{a\}, t)}{D^E(\{a\})} \\ &= -\frac{\partial}{\partial a_j} [\Psi(\{\bar{a}\}, t) + h^j(\{\bar{a}\}, t) \delta_j a_j] \\ &= -h^j(\{\bar{a}\}, t) \end{aligned} \quad (3.25)$$

である。 $D_L(\{a\}, t) = \exp[\Psi\{\bar{a}(t)\} + h^j\{\bar{a}(t)\} \delta_j a_j + S\{a\}]$ から、 $D_L(\{a\}, t)$ の露わな時間変化が見て取れる。なお $D_L(\{a\}, t)$ の $\bar{a}(t)$ による変化は h^k が一定のときには無くなるから、時間微分を上付きドットで表して

$$\frac{\partial D_L(\{a\}, t)}{\partial t} = D_L(\{a\}, t) \delta_t \mathbf{a}^T \cdot \dot{\mathbf{h}}(t). \quad (3.26)$$

他方で $\partial D_L(\{a\}, t)/\partial t$ は (3.22) より

$$\begin{aligned} \frac{\partial D_L(\{a\}, t)}{\partial t} &= \int d\{a'\} \mathcal{L}_C(\{a, a'\}; t) D_L(\{a'\}, t) \\ &+ \int_0^t ds \int d\{a'\} \mathcal{M}_C(\{aa'\}; t, s) D_L(\{a'\}, s). \end{aligned} \quad (3.27)$$

こうして見出された \mathcal{L}_C と \mathcal{M}_C を (3.26) に代入して (詳細は文献 [16] に譲りここでは省略)

$$\begin{aligned} \frac{\partial D_L(\{a\}, t)}{\partial t} &= -D_L(\{a\}, t) \delta_i \mathbf{a}^T \cdot (\chi_L^{-1}(t)) \\ &\cdot [\Lambda(t) \cdot \mathbf{h}(t) + \int_0^t ds \Upsilon(ts) \cdot \mathbf{h}(s)] \end{aligned} \quad (3.28)$$

を得る. ここで

$$\Lambda(t) \equiv \int d\{a\} \delta_i \mathbf{a} \langle \dot{\mathbf{A}} : \{\mathbf{a}\} \rangle_{\mathbf{M}} \mathbf{D}_L(\{\mathbf{a}\}, t). \quad (3.29)$$

ただし $\langle \dot{\mathbf{A}} : \{\mathbf{a}\} \rangle_{\mathbf{M}}$ は静的な計算で求まる. また

$$\Upsilon(ts) \equiv \int d\{a\} \int d\{a'\} e^{S\{a\} - S\{a'\}} \mathcal{T}^C(\{aa'\}, ts) D_L(\{a'\}, s). \quad (3.30)$$

ここで微視的過程が非常にはやく起こると仮定すれば, $\mathcal{T}^C(\{aa'\}, ts) \propto \delta(t-s)$.

これらの $\partial D_L(\{a\}, t)/\partial t$ に対する表式が同等になることを要求して, 即ち $D_L(\{a\}, t) \delta_i a_k$ に掛かる係数が同じであることを要求して

$$\dot{\mathbf{h}}^k = -(\chi_L^{-1}(t)) \cdot [\Lambda(t) \cdot \mathbf{h}(t) + \int_0^t ds \Upsilon(ts) \cdot \mathbf{h}(s)]. \quad (3.31)$$

ところで局所平衡では, $\mathbf{h}(t)$ と $\bar{\mathbf{a}}(t)$ の微小変化は帯磁率 $\chi_L(t)$ で結びつけられているので, $\dot{\mathbf{a}}(t) = \chi_L(t) \cdot \dot{\mathbf{h}}(t)$ となり, 上の結果は次式のように書き直される:

$$\dot{\bar{\mathbf{a}}}(t) = -\Lambda(t) \cdot \mathbf{h}(t) - \int_0^t ds \Upsilon(ts) \cdot \mathbf{h}(s). \quad (3.32)$$

同じ方程式は, $\bar{\mathbf{a}}(t) = \int d\{a\} \mathbf{a} D_L(\{a\}, t)$ の時間微分で直接に得られる. したがって, これで $\bar{\mathbf{a}}(t)$ のマクロな方程式が得られたことになる. ここで \mathbf{h} は $\bar{\mathbf{a}}$ と次式の関係で結ばれる:

$$\mathbf{h}(\{\bar{\mathbf{a}}(t)\}) = \frac{\partial \Psi(\bar{\mathbf{a}}(t))}{\partial \bar{\mathbf{a}}(t)}. \quad (3.33)$$

液体で $\{a\}$ として密度関数をとると, (3.33) は Marconi, Tarazona その他が提案した (3.4) の形の決定論的な動的密度汎関数方程式になる¹⁰⁻¹⁵⁾.

4 応用例

4.1 液体内の1個のブラウン粒子

ここでは, 粗視変数はブラウン粒子の位置と運動量であり, その微視的表式を $\{\hat{A}\} = \hat{X}, \hat{P}$ と書く. ただし1次元とする. 微視的運動方程式は

$$\begin{aligned} \dot{\hat{X}}(t) &= \hat{P}(t), \\ \dot{\hat{P}}(t) &= F(\hat{X}(t)) + \hat{\xi}(t). \end{aligned} \quad (4.1)$$

ここで, $F(\hat{X}(t)) = -U'(\hat{X}(t))$ は粒子に働く外力で, そのポテンシャルが $U(\hat{X})$ で, $\hat{\xi}(t)$ は液体のブラウン粒子に働く力である. また粗視変数そのものの値を $\{a\} = x, p$ とかく. 一方, 液体そのものの自由度を, 本当は複雑な内容だが, 単に \hat{y} または y で表す. 位相空間の分布関数を $\hat{D}(\hat{X}, \hat{P}, \hat{y}; t)$, あるいは単に $\hat{D}(t)$ とかく. トレースは

$$\text{Tr}(\dots) \equiv \int d\hat{X} d\hat{P} d\hat{y} \hat{D}_e(\hat{X}, \hat{P}, \hat{y})(\dots) \quad (4.2)$$

となる. ここで $\hat{D}_e(\hat{X}, \hat{P}, \hat{y})$ は次式で与えられる平衡分布関数である.

$$\hat{D}_e(\hat{X}, \hat{P}, \hat{y}) \equiv \exp\left[-\frac{1}{2}\hat{P}^2 - U(\hat{X}) - \hat{H}_f(\hat{y}; \hat{X})\right]. \quad (4.3)$$

ここではブラウン粒子の質量 $M = 1$, $k_B T = 1$ にとる. ブラウン粒子との相互作用を含めた液体のハミルトニアンを $\hat{H}_f(\hat{y}; \hat{X})$ と書くと, 力 $\hat{\xi}$ は

$$\hat{\xi} \equiv -\frac{\partial \hat{H}_f(\hat{y}; \hat{X})}{\partial \hat{X}} \quad (4.4)$$

と表される. 縮約されたブラウン粒子の平衡分布関数は

$$\mathcal{D}_e(x, p) = \int d\hat{y} \hat{D}_e(\hat{X}, \hat{P}, \hat{y}). \quad (4.5)$$

一方, "エントロピー" $S(x, p)$ は

$$\begin{aligned} e^{S(x, p)} &= \text{Tr} \delta(x - \hat{X}) \delta(p - \hat{P}) \\ &= \int d\hat{X} d\hat{P} d\hat{y} \hat{D}_e(\hat{X}, \hat{P}, \hat{y}) \delta(x - \hat{X}) \delta(p - \hat{P}) \\ &= \int d\hat{y} e^{-\frac{1}{2}p^2 - U(x) - \hat{H}_f(\hat{y}; x)} \\ &= e^{-\frac{1}{2}p^2 - U(x) - \Delta U(x)}, \\ e^{-\Delta U(x)} &\equiv \int d\hat{y} e^{-\hat{H}_f(\hat{y}; x)}, \end{aligned} \quad (4.6)$$

即ち

$$\begin{aligned} S(x, p) &= -H_b(x, p) \\ &\equiv -\frac{1}{2}p^2 - U(x) - \Delta U(x). \end{aligned} \quad (4.7)$$

4.1.1 ミクロカノニカルな場合: $W = M$

ただし

まず, 微視的過程が速くマルコフ性が成り立つとする:

$$\begin{aligned} \Phi(h_x(t), h_p(t)) \\ = \ln \text{Tr} \exp\{h_x(t)\hat{X} + h_p(t)\hat{P}\}. \end{aligned} \quad (4.14)$$

$$\mathcal{T}_{kj}^M(\{aa'\}; ts) \rightarrow 2\zeta_k \delta_{kj} \delta\{a - a'\} \delta(t - s). \quad (4.8) \quad \text{ルジャンドル変換を行って}$$

$D(\{a\}, t)$ の方程式の第 2 項は

$$\begin{aligned} \Psi(\bar{x}(t), \bar{p}(t)) \\ = h_x(t)\bar{x}(t) + h_p(t)\bar{p}(t) - \Phi(h_x(t), h_p(t)). \end{aligned} \quad (4.15)$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial a_k} e^{S\{a\}} \int_0^t ds \int d\{a'\} \\ & \times \mathcal{T}_{kj}^M(\{a, a'\}; ts) \frac{\partial}{\partial a'_j} \frac{D_M(\{a'\}, s)}{D_E\{a'\}} \\ & \rightarrow \sum_k \zeta_k \frac{\partial}{\partial a_k} \left[\frac{\partial}{\partial a_k} - \frac{\partial S\{a\}}{\partial a_k} \right] D_M(\{a\}, t) \\ & = \zeta_p \frac{\partial}{\partial p} \left[\frac{\partial}{\partial p} + p \right] D_M(\{a\}, t). \end{aligned} \quad (4.9)$$

ここで

$$\begin{aligned} \bar{x}(t) &= \frac{\partial \Phi(h_x(t), h_p(t))}{\partial h_x(t)} = \frac{\langle \hat{X} e^{h_x(t)\hat{X} + h_p(t)\hat{P}} \rangle}{\langle e^{h_x(t)\hat{X} + h_p(t)\hat{P}} \rangle}, \\ \bar{p}(t) &= \frac{\partial \Phi(h_x(t), h_p(t))}{\partial h_p(t)} = \frac{\langle \hat{P} e^{h_x(t)\hat{X} + h_p(t)\hat{P}} \rangle}{\langle e^{h_x(t)\hat{X} + h_p(t)\hat{P}} \rangle}, \end{aligned} \quad (4.16)$$

ここで次のことに注意:

および

$$\begin{aligned} S\{a\} &= S(x, p) = -\frac{p^2}{2} - U_{\text{tot}}(x), \\ U_{\text{tot}}(x) &\equiv U(x) + \Delta U(x), \\ \zeta_x &= 0, \quad \zeta_p \equiv \zeta \neq 0. \end{aligned} \quad (4.10)$$

$$\begin{aligned} h^x(t) &= \frac{\partial \Psi(\bar{x}(t), \bar{p}(t))}{\partial \bar{x}(t)}, \\ h^p(t) &= \frac{\partial \Psi(\bar{x}(t), \bar{p}(t))}{\partial \bar{p}(t)}. \end{aligned} \quad (4.17)$$

である.

さらに,

平均量 $\bar{x}(t), \bar{p}(t)$ の時間変化は

$$\langle \dot{\hat{X}}; xp \rangle_M = p, \quad \langle \dot{\hat{P}}; xp \rangle_M = -U'_{\text{tot}}(x) \quad (4.11)$$

$$\begin{aligned} \dot{\bar{x}}(t) &= -\Lambda_{xx}(t)h^x(t) - \Lambda_{xp}(t)h^p(t) \\ &\quad - \int_0^t ds \Upsilon_{xx}(ts)h^x(s) - \int_0^t ds \Upsilon_{xp}(ts)h^p(s), \\ \dot{\bar{p}}(t) &= -\Lambda_{px}(t)h^x(t) - \Lambda_{pp}(t)h^p(t) \\ &\quad - \int_0^t ds \Upsilon_{px}(ts)h^x(s) - \int_0^t ds \Upsilon_{pp}(ts)h^p(s) \end{aligned} \quad (4.18)$$

となり, これらすべてを考慮して

で与えられるが, 遅い変化を仮定すれば $|h^p|$ は小さくとれるので,

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} D(x, p; t) \\ & = \left[-\frac{\partial}{\partial x} p + \frac{\partial}{\partial p} U'_{\text{tot}} + \zeta \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial}{\partial p} + p \right) \right] D(x, p; t) \end{aligned} \quad (4.12)$$

が得られる. これが有名なクラマース方程式と呼ばれるもので, ノイズの効果によってポテンシャル障壁を超える問題においてよく研究の対象になる.

$$\begin{aligned} \langle \dot{\hat{X}}; \{x, p\} \rangle_M &= p, \\ \langle \dot{\hat{P}}; \{x, p\} \rangle_M &= -U'(x) - \Delta U'(x) \end{aligned} \quad (4.19)$$

4.1.2 カノニカルな場合: $W = C$

ととれる. すると, $\hat{L}\hat{X} = -\hat{P}$ だから

このとき局所平衡分布は

$$\begin{aligned} & \hat{D}_L(\hat{X}, \hat{P}, \hat{y}; t) \\ & = \exp\{-\Phi\{h(t)\} + h_x(t)\hat{X} + h_p(t)\hat{P}\}. \end{aligned} \quad (4.13)$$

$$\begin{aligned} \Lambda_{xx}(t) &= \langle \delta_{ixp} \rangle_L \approx 0, \\ \Lambda_{xp}(t) &= \langle \delta_{ix} F(x) \rangle_L = \langle \hat{X}(-\hat{L}\hat{P}) \rangle_L \\ &= \langle (\hat{L}\hat{X})\hat{P} \rangle_L = -\langle \hat{P}^2 \rangle_L \approx -1, \\ \Lambda_{px}(t) &= \langle p^2 \rangle_L \approx 1, \\ \Lambda_{pp}(t) &= \langle \delta_{ip} F(x) \rangle_L \approx 0. \end{aligned} \quad (4.20)$$

ところで、 Υ は速い微視的過程で済むので、生き残るのは Υ_{pp} のみで、更に $\Upsilon_{pp}(ts) \approx 2\zeta\delta(t-s)$ と近似できる。かくして、時間変化の式は

$$\begin{aligned}\dot{\hat{x}}(t) &= h^p(t), \\ \dot{\hat{p}}(t) &= -h^x(t) - \zeta h^p(t)\end{aligned}\quad (4.21)$$

となる。

次に

$$\begin{aligned}\Phi(h^x, h^p) &= \ln \text{Tr} e^{h^x \hat{X} + h^p \hat{P}} \\ &= \ln \int d\hat{X} d\hat{P} d\hat{y} e^{-\frac{\hat{P}^2}{2} - U(\hat{X}) - H_f(\hat{y}, \hat{X})} e^{h^x \hat{X} + h^p \hat{P}} \\ &= \ln \int d\hat{X} d\hat{P} e^{-\frac{\hat{P}^2}{2} - U_{tot}(\hat{X})} e^{h^x \hat{X} + h^p \hat{P}} \\ &= \left(\ln \int d\hat{X} e^{-U_{tot}(\hat{X})} \right) + \frac{(h^p)^2}{2} + \text{const..}\end{aligned}\quad (4.22)$$

または、これからルジャンドル変換によって

$$\begin{aligned}\Psi(\bar{x}, \bar{p}) &= h^x \bar{x} + h^p \bar{p} - \Phi(h^x, h^p) \\ &= h^x \bar{x} + h^p \bar{p} - \frac{(h^p)^2}{2} - \left(\ln \int d\hat{X} e^{-U_{tot}(\hat{X})} \right) \\ &+ \text{const..}\end{aligned}\quad (4.23)$$

ここで

$$\bar{x} = \frac{\partial \Phi(h^x, h^p)}{\partial h^x} = \frac{\int d\hat{X} \hat{X} e^{-U_{tot}(\hat{X}) + h^x \hat{X}}}{\int d\hat{X} e^{-U_{tot}(\hat{X}) + h^x \hat{X}}}\quad (4.24)$$

が得られる。

これらを解いて

$$\begin{aligned}h^x &= h^x(\bar{x}), \\ \hat{p} &= \frac{\partial \Phi(h^x, h^p)}{\partial h^p} = h^p\end{aligned}\quad (4.25)$$

となる。かくして、時間発展の閉じた方程式は

$$\begin{aligned}\dot{\hat{x}} &= h^p = \bar{p}, \\ \dot{\hat{p}} &= -h^x - \zeta h^p = -h^x(\bar{x}) - \zeta \bar{p}\end{aligned}\quad (4.26)$$

と書かれる。

摩擦係数 ζ の大きい極限をとって (4.26) の第 2 式の左辺を 0 におく。即ち

$$\dot{\hat{x}} = -\frac{1}{\zeta} h^x(\bar{x}).\quad (4.27)$$

特別な場合として、 $U_{tot}(x)$ が $x=0$ の左右に対称的に $x = \pm x_m$ で鋭い極小値 $U_{min} = U_{tot}(\pm x_m)$ をとるとすると、平均 \bar{x} への寄与は大部分これらの極小からくる：

$$\bar{x} \simeq x_m \frac{-e^{-h^x x_m} + e^{h^x x_m}}{e^{h^x x_m} + e^{-h^x x_m}} = x_m \tanh(h^x x_m).\quad (4.28)$$

また、この逆は

$$h^x \simeq \frac{1}{x_m} \tanh^{-1}\left(\frac{\bar{x}}{x_m}\right)\quad (4.29)$$

である。このとき時間発展の式は簡単になる：

$$\dot{\hat{x}} = -\frac{1}{\zeta x_m} \tanh^{-1}\left(\frac{\bar{x}}{x_m}\right).\quad (4.30)$$

あるいは

$$\text{const.} - t = \int^{\bar{x}} dx \frac{\zeta x_m}{\tanh^{-1}\left(\frac{x}{x_m}\right)}.\quad (4.31)$$

この結果について 3 つのコメントをつけ加える：

- $x=0$ は安定な固定点である。事実この点の近傍では $\dot{\hat{x}} = -\frac{1}{\zeta x_m} \bar{x}$ である。
- 遅い障壁を越える過程の痕跡は見出されない。
- 対称性の自発的破れの兆候は見出されない。

これら不十分な点についてはさらに研究が必要である。

4.2 1 変数の問題

前節でとりあげたブラウン粒子では粒子の位置座標と運動量を遅い変数に取ったが、実はこの 2 つの変数の変化速度には大きな開きがある。粒子と周りの液体との摩擦が大きいときには、その間の相対速度は短時間でゼロになり粒子は液体に引きずられて動くので、運動量は独立な遅い変数にならない。そこで、運動量を消去する：(3.9) 式の記号を用いて

$$D(x, t) \equiv \text{Tr} \hat{D}(\hat{X}, \hat{P}, \hat{y}, t) \delta(\hat{X} - x).\quad (4.32)$$

このときの平衡分布は $\hat{D}_e = 1$ 、あるいは、

$$D_e(x) \equiv \text{Tr} \delta(\hat{X} - x) = C e^{-U(x)}\quad (4.33)$$

となる。ここで、 $U(x)$ は周りの液体と粒子の相互作用の効果も含んだ粒子に働く外力のポテンシャルで、 C は適当に取った規格化定数である。

4.2.1 ミクロカノニカルな取り扱い

最初に、ミクロカノニカルな場合 ($W = M$) を取り上げる。このとき、 $\mathcal{T} = 2\zeta_M\delta(x-x')\delta(t-t')$ 、および $\langle \hat{X}; \{x\} \rangle_M = 0$ になる。ただし ζ_M は摩擦係数。これから、 $D(x, t)$ に対する次のフォッカー・プランク型方程式が得られる：

$$\frac{\partial}{\partial t} D(x, t) = \zeta_M \frac{\partial}{\partial x} e^{-U(x)} \frac{\partial}{\partial x} e^{U(x)} D(x, t). \quad (4.34)$$

これは通常スモルホフスキー方程式と呼ばれている。

4.2.2 カノニカルな取り扱い

位置変数 \hat{X} の局所平衡分布は

$$\hat{D}_L(\hat{X}, \hat{y}; t) = e^{-\Phi(h_x) + h_x \hat{X}}. \quad (4.35)$$

これからその平均値は

$$\bar{x} = \frac{\partial}{\partial h_x} \Phi(h_x) = \langle \hat{X} e^{h_x \hat{X}} \rangle_e / \langle e^{h_x \hat{X}} \rangle_e \quad (4.36)$$

ただし $\langle \dots \rangle_e$ は局所平衡である。ルジャンドル変換によって、 $\Phi(h_x) \rightarrow \Psi(\bar{x})$ 、 $h_x = \frac{\partial}{\partial \bar{x}} \Psi(\bar{x})$ となり、また $\langle \hat{X}; x \rangle_M = 0$ だから次式を得る：

$$\frac{\partial}{\partial t} \bar{x}(t) = \mathcal{M}^c = - \int_0^t ds \Upsilon(ts) h_x(s). \quad (4.37)$$

さらに、マルコフ近似 $\mathcal{T}^c = 2\zeta_C\delta(x-x')\delta(t=s)$ を仮定すると $\mathcal{M}^c = -\zeta_C h_x(x)$ となり、 $\bar{x}(t)$ の運動方程式が

$$\frac{\partial}{\partial t} \bar{x}(t) = -\zeta_C h_x(\bar{x}(t)) \quad (4.38)$$

と得られる。

4.2.3 2相共存状態のカノニカルな取り扱い

カノニカルな取り扱いの特徴が最も際立って現れる場合の例として、2相共存状態を考える。1変数 x を秩序変数とするランダウ理論の自由エネルギーは、次のポテンシャル関数で与えられる：

$$U(\bar{x}) = a\bar{x}^2 + b\bar{x}^4 - h_e\bar{x}, \quad a(0, b) > 0. \quad (4.39)$$

ここで h_e は外場である。運動方程式は、運動学的係数を1として

$$\dot{\bar{x}}(t) = -U'(\bar{x}) = -2a\bar{x} - 4b\bar{x}^3 + h_e \quad (4.40)$$

と書く。また ' は中の変数についての微分である。ただし平均場理論であると考えて揺らぎを無視した。この方程式の種々のタイプの解は Binder によって詳しく調べられている¹⁷⁾。

次にカノニカルな場合に移る。最初は一般の、外場がないときでも非対称な $U(x)$ について議論する。 $\Phi(h)$ の定義から

$$\Phi(h) \equiv \ln \text{Tre}^{h\hat{X}} = \ln \int d\hat{X} e^{-U(\hat{X}) + h\hat{X}}. \quad (4.41)$$

ここで、 $h = h(t) \neq h_e$ で、 $h(t)$ は $\bar{x}(t)$ と (4.36) 式で結びついている。ところでここでは揺らぎが無視されているので、上式の積分は実は被積分関数の最大値、即ち $-U(\hat{X}) + h\hat{X}$ の最大値で置き換えられる。この点を $\hat{X} = x^*$ と書くと、この条件は

$$\begin{aligned} \Phi(h) &= -U(x^*) + hx^*, \\ -U'(x^*) + h &= 0, \end{aligned} \quad \text{あるいは} \quad h = h(x^*) = U'(x^*). \quad (4.42)$$

これはルジャンドル変換によって

$$\begin{aligned} \Psi(x) &= hx - \Phi(h), \\ x &= \Phi'(h) = x^*, \end{aligned} \quad \text{あるいは} \quad h = h(x^*) \quad (4.43)$$

となる。ここで一般に、上の式で $h(t)$ 、 $x^*(t)$ は共に時間に依存する。

これからカノニカルな場合で多相共存を考える。このためには条件 (4.42) を満たす場合が複数個ある、即ち $x^* = x_a^*$ 。また、これらが (4.41) で同等の重みを持つためには、 $-U(x_1^*) + hx_1^* = -U(x_2^*) + hx_2^* \dots$ でなければならない。すると (4.42) 式は

$$\begin{aligned} \Phi(h) &= -U(x_a^*) + hx_a^* + \ln g, \\ -U'(x_a^*) + h &= 0, \end{aligned} \quad \text{あるいは} \quad h = h(x_a^*) = U'(x_a^*). \quad (4.44)$$

ここで g は共存状態の個数 (縮退度) である。ルジャンドル変換をまとめると、 x の平均値を $\bar{x}(t)$ として

$$\begin{aligned} \Psi(\bar{x}(t)) + \Phi(h(t)) &= h(t)\bar{x}(t), \\ \bar{x}(t) &= \Phi'(h(t)), \\ h(t) &= \Psi'(\bar{x}(t)). \end{aligned} \quad (4.45)$$

次に平均値の運動方程式は、摩擦係数を 1 にとって

$$\dot{\bar{x}}(t) = -h(t) = -\Psi'(\bar{x}(t)) \quad (4.46)$$

となる。

ところで、上式の $\Psi(\bar{x}(t))$ は

$$\begin{aligned} \Psi(\bar{x}(t)) &= -\Phi(h(t)) + h(t)\bar{x}(t) \\ &= U(x_\alpha^*) - h(t)x_\alpha^* + h(t)\bar{x}(t). \end{aligned} \quad (4.47)$$

これは実は α にはよらない。

特に 1 相の場合は

$$\begin{aligned} \Phi(h(t)) &= -U(x^*(t)) + h(t)x^*(t), \\ \Psi(x^*(t)) &= h(t)x^*(t) - \Phi(h(t)) \\ &= U(x^*(t)) \end{aligned} \quad (4.48)$$

となり、運動方程式 (4.46) は $\bar{x}(t) = x^*(t)$ に対する閉じた方程式になる。多相共存状態では一般に $\bar{x}(t) \neq x^*(t)$ だから、 $\bar{x}(t) = x^*(t)$ に対する閉じた方程式を簡単に書くことは出来ない。

ここでは外場がないときに対称な (4.39) を考える。すると、2 相共存条件は

$$\begin{aligned} -U'(x_1^*) + h &= 0, \\ -U'(x_2^*) + h &= 0, \\ -U(x_1^*) + hx_1^* &= -U(x_2^*) + hx_2^* \end{aligned} \quad (4.49)$$

である。このためには $h(t) = -h_e$ が必要で、このとき $x_2^* = -x_1^*$ となり時間によらなくなる³。1 相領域 $x \leq x_1^*$, $x \geq x_2^*$ では、前述したように閉じた運動方程式が得られる。一方、2 相領域 $x_1^* < x < x_2^*$ では、 $h(t) = -h_e$ が時間によらなくなるから、さらに簡単になる。即ち、運動方程式 $\dot{x}(t) = -h(t) = h_e$ から、 $x(t)$ が 2 相領域にある限り

$$\bar{x}(t) = \bar{x}(0) + h_e t \quad (2 \text{ 相領域}) \quad (4.50)$$

となる。これははじめ共存している 1 つの相にあった体系が、時間に比例して別の相に変化していく過程を記述している。

³ $h_e \neq 0$ では平衡状態は非対称だが、 $h(t)$ が外場を打ち消すような局所平衡では対称になって奇妙な感じである。

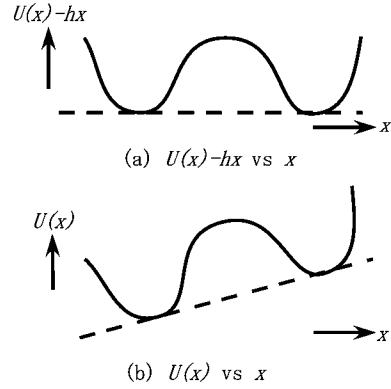


図 1: 2 相共存を得るための 2 重接線法 (double tangent construction)

対称性がないときでも事情は同じである。即ち 2 相共存条件をまとめて書くと、

$$\begin{aligned} U'(x_1^*) - h &= 0, \\ U'(x_2^*) - h &= 0, \\ U(x_1^*) - hx_1^* &= U(x_2^*) - hx_2^* \end{aligned} \quad (4.51)$$

となる。これは 3 個の変数 x_1^* , x_2^* , h に対する 3 個の独立な方程式であり、その解は一意的で時間によらない。したがって、2 相共存での運動方程式の解は

$$\bar{x}(t) = \bar{x}(0) - ht. \quad (4.52)$$

ところで、 $h \neq 0$ である限り系は熱平衡状態にはないので、 h 一定のままで状態が時間とともに変化してゆく。これは h を駆動力とする共存する 2 相の割合 (あるいは確率) の変化である。このような非平衡 2 相共存は新しい概念のように思われる。

ところで蛇足になるが、局所安定性は次式で与えられる：

$$\begin{aligned} \Psi''(\bar{x}) &= U''(\bar{x}) \geq 0, \quad (x) x_2^\dagger, x(x_1^\dagger) \text{ 局所安定}, \\ \Psi''(\bar{x}) &= U''(\bar{x}) \leq 0, \quad (x_2^\dagger) x(x_1^\dagger) \text{ 局所不安定}. \end{aligned} \quad (4.53)$$

ここで一般に

$$x_1 \langle x_1^\dagger \rangle x_2 \langle x_2^\dagger \rangle$$

である。

以上で、Marconi と Tarazona が提案し多くの応用があるカノニカルな動的密度汎関数理論¹⁰⁻¹⁵⁾を、1 変

数の相転移の問題にそのまま用いたらどうなるかについて述べた。この理論は状態の変化に応じて各瞬間に局所平衡が成り立つことを仮定しているために、場合によっては不自然な結果がでる。したがって、文献には問題を途中でごまかしているのがある。

その例として文献 [12] のスピノーダル分解の論文を取り上げる。相図のスピノーダル線の内側での一様な状態は熱力学的に不安定な領域で、局所平衡状態は 2 相共存になる。これではスピノーダル分解をあつかえないので、密度汎関数として安定な状態にある基準系のものを取り、それに長距離引力を加えて不安定状態を記述した。これは元の動的密度汎関数理論から全く逸脱した取り扱いになっている。

5 結言

この論文では液体における密度汎関数法につき、その動的側面を含めて概観した。これまで提出された動的密度汎関数法には 2 つのバージョンがあり、種々議論の対象となってきた。

我々は非平衡統計力学における射影演算子を用い、この 2 つのバージョンを両極端として含むより包含的なダイナミクスの縮約法を提案した。用いられた射影演算子には、普通の巨視的法則を出すのに用いられた Kawasaki-Gunton 射影演算子をエントロピー最大の原理と組み合わせて作った一般的処方箋を与えた。一つの単純な応用例として、液体内を浮遊する 1 個のブラウン粒子を議論した。

我々の枠組みの有用性については新しい未知の問題にどれほど有効に応用できるかに掛かっている。

謝辞

本研究は、学術振興会科学研究費補助金 (基盤研究 (C)(一般 C)17540366) によってなされたものであることを付記する。

参考文献

- [1] J.-P. Hansen and I.R. McDonald: *Theory of Simple Liquids*, (Academic Press, London, 1986)
- [2] T. A. Witten: *Structured Fluids*, (Oxford University Press, Oxford, 2004)
- [3] B. H. Weigl and P. Yager: *Science* **283** (1999) 346
- [4] J.-L. Barrat and J. P. Hansen: *Basic Concepts for Simple and Complex Liquids*, (Cambridge University Press, Cambridge, 2003)
- [5] P. Hohenberg and W. Kohn: *Phys. Rev.*, **B136** (1964) 864
- [6] D. Mermin: *Phys. Rev.*, **A137** (1964) 1441
- [7] R. Evans: *Adv. Phys.*, **28** (1979) 143
- [8] R. Evans: in *Fundamentals of Inhomogeneous Fluids*, D. Henderson, ed. (Dekker, New York, 1992), chapter 3
- [9] Y. Singh: *Phys. Reports*, **207** (1991) 351
- [10] U. M. B. Marconi and P. Tarazona: *J. Chem. Phys.*, **110** (1999) 8032
- [11] U. M. B. Marconi and P. Tarazona: *J. Phys. Condens. Matter*, **12**:A413 (2000)
- [12] A. J. Archer and R. Evans, *J. Chem. Phys.*, **121** (2004) 4246
- [13] D. Reinel and W. Dieterich: *J. Chem. Phys.*, **104** (1996) 5234
- [14] H. P. Fischer, J. Reinhard, W. Dieterich, J.-F. Gouyet, P. Maass, A. Majhofer and D. Reinel: *J. Chem. Phys.*, **108** (1998) 3028
- [15] M. Kessler, W. Dieterich, H. L. Frisch, J.-F. Gouyet and P. Maass: *cond-mat/0201456*
- [16] K. Kawasaki: *J. Stat. Phys.*, **123** (2006) 711
- [17] K. Binder: *Phys. Rev.*, **8** (1973) 3423