講 義 ノ ー ト

統 計 力 学 (IV)

橋 爪 夏 樹(お茶の水女子大、理)

V. Brownian-Motion Theoretical Approach

これまではschrödinger pictureに基きLandau-von Neumann方程式にdamping theoryを適用してきた。この章ではHeisenberg pictureに立つ場合を論ずる。この場合には力学変数のdampingとゆらぎを議論することになるから、理論は必要的にブラウン運動の理論に似てくる。

§ 13 ブラウン運動の理論

古典的なブラウン運動の理論を簡単に復習しておく。熱平衡状態にある流体中に一個のコロイド粒子がおかれている場合を考える。流体分子の集団がコロイド粒子に及ぼす力は勿論各分子からの力の合力である。殆んど同時に非常に多数の力が作用することと、コロイド粒子が流体分子に比し非常に重いということから、粒子の受ける合力はかなり良い近似で二つの部分に分けられる。第一はslowly varying partで、摩擦力$-\zeta v(t)$の形に書ける。ζはfriction constantである。第二はrapidly fmctuating part $F(t)$である。したがつて粒子の運動方程式は

$$\frac{dp(t)}{dt} = -\zeta v(t) + F(t) \qquad (v(t) \equiv p(t)/m \qquad (13.1)$$

となる。そしてブラウン運動の理論は$F(t)$の確率分布則を与えて、粒子の速度$v(t)$の分布則を計算するというstochastic problemの形に立てられる。この意味で(13.1)は通常の微分方程式ではなく、stochastic differential equationである。(13.1)の型の方程式にはLangevin方程式という名がついている。

(13.1)で$F(t)$が与えられた関数形をもつとすると、粒子の運動量は

橋爪夏樹

$$p(t)=\int_0^t ds e^{-s/t_c}F(t-s)+e^{-t/t_c}p \qquad (13.2)$$

なる形の関数形をもたねばならない。$t_c \equiv m/\zeta$ は摩擦力による運動量の緩和時間である。運動量の初期値 p が任意の確率分布をもつていても、$t \gg t_0$ で p(t) の分布がMaxwell 分布に近づくことが必要である。$t \gg t_c$ では上式右辺第二項 (destruction term) は落とし、第一項の時間積分の上限 t は $+\infty$ で近似してよい：

$$p(t)=\int_0^{\infty} ds\, e^{-s/t_c}F(t-s) \qquad (13.3)$$

これがMaxwell 分布をもつためには、F(s) の一次結合であるから、先づ fluctuating force F(t)も Gauss 分布に従わねばならぬ。F(t) は rapidly valying であり、極く僅か時間 t がずれても、分子配置は変つてしまうから、相関をもたぬ、すなわち互に独立な確立変数とみなせよう。したがつて F(t) の分布則は形式的に

$$W[F(t)]\propto \exp\{-\frac{1}{4}\int_{-\infty}^{\infty} dt\, F(t)\cdot D_p^{-1}\cdot F(t)\} \qquad (13.4)$$

と書けよう。一次および二次のモーメントは次式で与えられる：

$$\overline{F(t)}=0, \quad \overline{F(t_1)F(t_2)}=2D_p S(t_1-t_2). \qquad (13.5)$$

(13.3) によれば、$\overline{p(t)}=0$ および

$$\overline{p(t_1)p(t_2)}=\int_0^{\infty} ds_1\int_0^{\infty} ds_2\, e^{-(s_1+s_2)/t_c}\,\overline{F(t_1-s_1)F(t_2-s_2)}$$

$$=2D_p\int_0^{\infty} dt\int_{-2t}^{2t} ds\, e^{-2t/t_c} S(t_1-t_2-s)$$

$$(s_1=t+s/2,\ s_2=t-\frac{5}{2})$$

$$=2D_p\int_0^{\infty} ds\int_0^{\infty} dt\, e^{-2t/t_c}\{\delta(t_1-t_2-s)+\delta(t_1-t_2+s)\}$$

$$=D_p t_c e^{-|t_1-t_2|/t_c}$$

を得る。さて$\overline{p^2(t)}$が古典統計力学の等分配則による値に一致することが、$p(t)$の分布がMaxwell 型となるために必要である。(13.6)で$t_1=t_2$として次式を得る:

$$D_p=\frac{mkT}{t_c}=\zeta kT. \tag{13.7}$$

この式はEinstein relation と呼ばれている。(13.5)によるとこれはfriction cnstantが

$$\zeta=\frac{1}{kT}\int_0^\infty \overline{F(t)F(0)}\,dt$$

の形に求まることを意味する。これはfluctuation-dissipation theoremの一つである。

Note ブラウン運動論の分かりやすい解説はS.Chandrasekhar:Rev. Mod.Phys. 15 (1943) 1 にある。これは物理学会論文選集 統計現象中に入つている。なお上述の議論は前章の議論と似た面もあることに気づかれたであろう。読者はdiagram technique を上述のブラウン運動の理論に使えるよう工夫されたい。Schrödinger picture に立つPrigogine 学派のブラウン運動論については、I.Prigogine-M.Toda : Molecular Physics , 1 (1958) 48 およびP.Résibois-H. T. Davis : Physica 30 (1964) 1077 がある。

§14 Hierarchy of Langevin Equations

前節ブラウン運動の理論を一般の力学変数に対して使えるように拡張することが望ましい。拡張の方向としては色々あるが、先づ量子論へ拡張拡張することが重要であろう。これはstochastic Heisenberg equation と呼ぶべきものへ導く。もう一つの拡張を要する点は、前節では、理論の立て前として、fluctuationg force F(t)の確率分布は与えられたものとしていることである。F(t) の性質を論じようとすれば、F(t) に対する他の方程式を立てる必要がある。この方程式中にまた他のより高次のfluctuating forceが入つて

くれば、方程式形は hierarchy を作ることになる。このように小自由度に対応する力学変数の運動を論ずるとき、hierarchy of equations に出会うことはむしろ普通のことであつて、前節のブラウン運動論は、F(t) が(13.4)(13.7)で与えられる Gauss 分布をすると仮定して、hierarchy を decoupleしたものと見るべきである。

このような量子論的hierarchy of Langevin equations はMori によつて与えられた。Mori の方法は damping theory の一変型とみることができる。前節のコロイド粒子の場合には速度ベクトルの三成分 $v_x(t)$, $v_y(t)$, $v_z(t)$ に対する方程式中に三成分 $F_x(t)$, $F_y(t)$, $F_z(t)$ をもつ fluctuating force が現れた。一般にN個の力学変数 $\hat{f}_\mu^{(0)}(t)$, $\mu=1,2,\cdots,N$ に対する式にはN個の rapidly varying variables $\hat{f}_\mu^{(1)}(t)$, $\mu=1,2,\cdots,N$ が現れるであろう。この手続きは繰返されるから、一般に $\hat{f}_\mu^{(j)}(t)$, $\mu=1,2,\cdots,N$ に対する Langevin 方程式中に如何にして $\hat{f}_\mu^{(j+1)}(t)$, $\mu=1,2,\cdots,N$ を導入すればよいかを見ておけばよい。最初の力学変数 $\hat{f}_\mu^{(0)}(t)$ はもちろん Heisenberg の運動方程式

$$\frac{d}{dt}\hat{f}_\mu^{(0)}(t)=i\mathscr{L}\hat{f}_\mu^{(0)}(t),\quad(\mu=1,2,\cdots,N)\qquad(14.1)$$

を備す。初期条件は $\hat{f}_\mu^{(0)}(0)=\hat{f}_\mu^{(0)}$ であり、Liouville operator $\mathscr{L}$ は次式で定義される：

$$\mathscr{L}\hat{A}\equiv\frac{1}{\hbar}[\hat{\mathscr{H}},\hat{A}].\qquad(14.2)$$

j番目の力学変数 $\hat{f}_\mu^{(j)}(t)$ の運動は(14.1)と似た形の方程式

$$\frac{d}{dt}\hat{f}_\mu^{(j)}(t)=i\mathscr{L}_\mu^{(j)}(t)\qquad(\text{初期条件}:\hat{f}_\mu^{(j)}(0)=\hat{f}_\mu^{(j)})\qquad(14.3)$$

に従うとする。新らしい Liouville operator $\mathscr{L}^{(j)}$ は物理的な要求から dampig theory によつて定める。Damping theory を適用するには射影演算子を導入しなければならない。これを $\mathscr{P}^{(j)}$ とする。$\hat{f}_\mu^{(j)}$ を slowhy varying part と vapidly varying part とに分離することを $\mathscr{P}^{(j)}$ によつて行うことは damping theory の常であるが、ブラウン運動論の idea は、

slowly varying part $\mathscr{P}^{(j)}\hat{f}_{\mu}^{(j)}(t)$ を何らか滑らかな時間の関数 $\Psi_{\mu\nu}^{(j)}(t)$ を使つて次の形に書くことにある：

$$\boxed{\mathscr{P}^{(j)}\hat{f}_{\mu}^{(j)}(t) \equiv \sum_{\nu=1} \Psi_{\mu\nu}^{(j)}(t)\,\hat{f}_{\nu}^{(j)}} \tag{14.4}$$

前節の（13.2）でもslowly varying partは初期値pの一次式であつた。また（13.2）のrapidly varying part の形から考えて、$\hat{f}_{\mu}^{(j)}(t)$ の rapidly varying part $\{1-\mathscr{P}^{(j)}\}\hat{f}_{\mu}^{(j)}(t)$ を

$$\boxed{\{1-\mathscr{P}^{(j)}\}\hat{f}_{\mu}^{(j)}(t) \equiv \int_0^t ds \sum_{\nu=1} \Psi_{\mu\nu}^{(j)}(s)\,\hat{f}_{\nu}^{(j+1)}(t-s)} \tag{14.5}$$

の形にとると好都合であるとが予想されよう。（14.4）（14.5）の和

$$\hat{f}_{\mu}^{(j)}(t) = \sum_{\nu=1}^{N} \{\Psi_{\mu\nu}^{(j)}(t)\hat{f}_{\nu}^{(j)} + \int_0^t ds\,\Psi_{\mu\nu}^{(j)}(s)\,\hat{f}_{\nu}^{(j+1)}(t-s)\} \tag{14.6}$$

が（13.2）に対応するわけである。

（14.4）（14.5）は関数 $\Psi_{\mu\nu}^{(j)}(t)$ と新しい fluctuating force $\hat{f}_{\mu}^{(j+1)}(t)$ の定義である。これだけでは未だ一義的ではないので、damping theory に従つて運動方程式（14.3）が満されるようにする。その前に（14.4）をながめてみると、$\mathscr{P}^{(j)}$ は $\hat{f}_{\mu}^{(j)}$，$\mu=1,2,\cdots,N$ によつて張られるベクトル演算子空間への射影演算を与えていることが分かる。

もう少しはつきり書くには、演算子の内積を導入して、次の形にすればよい：

$$\mathscr{P}^{(j)}\hat{A} = \sum_{\nu=1}^{N}\sum_{\kappa=1}^{N} (\hat{A},\hat{f}_{\kappa})\,c_{\kappa\nu}^{(j)}\,\hat{f}_{\nu}^{(j)}. \tag{14.7}$$

$c_{\kappa\nu}^{(j)}$ を入れたのは $\hat{f}_{\mu}^{(j)}$ が一般には規格直交されていないからである：

$$\sum_{\kappa=1}^{N} (\hat{f}_{\mu}^{(j)}, \hat{f}_{\kappa}^{(j)})\,c_{\kappa\nu}^{(j)} = \delta_{\mu\nu}. \tag{14.8}$$

（14.8）によると $\mathscr{P}^{(j)}\hat{f}_{\mu}^{(j)} = \hat{f}_{\mu}^{(j)}$ は明らかである。内積の性質としては

(I)　$(\hat{A}+\hat{B},\hat{C}) = (\hat{A},\hat{C}) + (\hat{B},\hat{C})$，　(linearity)

$$
\begin{array}{lll}
\text{(II)} & (\alpha\hat{A}, \hat{B}) = \alpha(\hat{A}, \hat{B}), & \\
\text{(III)} & (\hat{A}, \hat{B})^{*} = (\hat{B}, \hat{A}), & \text{(Hermitian aymmetry)} \qquad (14.9) \\
\text{(IV)} & (\hat{A}, \hat{A}) \geqq 0, & \text{(positive definiteness)} \\
\text{(V)} & (\mathscr{L}\hat{A}, \hat{B}) = (\hat{A}, \mathscr{L}\hat{B}), & \text{(Hermitian property of } \mathscr{L}\text{)}
\end{array}
$$

を仮定するのが自然である。(II) で α は任意の複数数である。(IV) は friction constant の符号などを議論する際に必要となるであろう。(14.4)と (14.7) を比べると、

$$\Psi^{(j)}_{\mu\nu}(t) = \sum_{\kappa=1}^{N} (\hat{f}^{(j)}_{\mu}(t), \hat{f}^{(j)}_{\kappa}) c^{(j)}_{\kappa\nu} \qquad (14.10)$$

であることが分かる。内積が或る種の平均操作を含むとすれば、$\Psi^{(j)}_{\mu\nu}(t)$ は力学変数 $\hat{f}_{\mu}(t)$ の一種の相関関数であつて、確かに滑らかな関数となることが予想される。(14.8) によると (14.10) の相互関数は規格化されている：

$$\Psi^{(j)}_{\mu\nu}(0) = \delta_{\mu\nu}. \qquad (14.11)$$

(14.9) によると、$(\mathscr{P}^{(j)}\hat{A}, \hat{B}) = (\hat{A}, \mathscr{P}^{(j)}\hat{B}) = (\hat{A}, \mathscr{P}^{(j)}\hat{B})$ や $c^{(j)*}_{\mu\nu} = c^{(j)}_{\nu\mu}$ を証明することは容易である。したがつてまた次式が証明される：

$$\sum_{\kappa=1}^{N} c^{(j)}_{\mu\kappa} (\hat{f}^{(j)}_{\kappa}, f^{(j)}_{\nu}) = \delta_{\mu\nu}. \qquad (14.12)$$

さて damping theory に従つて、$\Psi^{(j)}_{\mu}(t)$ と $\hat{f}^{(j+1)}_{\mu}$ とを運動方程式(14.3) を満すように決める問題にもどる。射影演算子 $\mathscr{P}^{(j)}$ は時間 t に依存しないから、(14.3) に $\mathscr{P}^{(j)}$ および $1-\mathscr{P}^{(j)}$ を作用すると次式を得る：

$$\frac{d}{dt}\mathscr{P}^{(j)}\hat{f}^{(j)}_{\mu}(t) = \mathscr{P}^{(j)} i\mathscr{L}^{(j)}\left[\mathscr{P}^{(j)}\hat{f}^{(j)}_{\mu}(t) + \{1-\mathscr{P}^{(j)}\}\hat{f}^{(j)}_{\mu}(t)\right],$$

$$\frac{d}{dt}\{1-\mathscr{P}^{(j)}\}\hat{f}^{(j)}_{\mu}(t) = \{1-\mathscr{P}^{(j)}\} i\mathscr{L}^{(j)}\left[\mathscr{P}^{(j)}\hat{f}^{(j)}_{\mu}(t) + \{1-\mathscr{P}^{(j)}\}\hat{f}^{(j)}_{\mu}(t)\right].$$

これらの式は（14．4）（14．5）を代入することによつて次の形に書ける：

$$\sum_{\nu=1}^{N}\left[\left\{\frac{d\Psi_{\mu\nu}^{(j)}(t)}{dt}-\Psi_{\mu\nu}^{(j)}(t)\mathscr{P}^{(j)}i\mathscr{L}^{(j)}\right\}\hat{f}_{\nu}^{(j)}-\int_0^t ds\Psi_{\mu\nu}(s)\mathscr{P}^{(j)}i\mathscr{L}^{(j+1)}(t-s)\right]=0,$$

（14．13）

$$\sum_{\nu=1}^{N}\left(\left[\frac{d}{dt}-\{1-\mathscr{P}^{(j)}\}\,1-\mathscr{P}^{(j)}\}i\mathscr{L}^{(j)}\right]\int_0^t ds\Psi_{\mu\nu}^{(j)}(s)\hat{f}_{\nu}^{(j+1)}(t-s)-\Psi_{\mu\nu}^{(j)}(t)\{1-\mathscr{P}^{(j)}\hat{f}_{\nu}^{(j)}\right)=0$$

（14．14）

先づ（14．14）を考える。これは新しいLiouville operator $\mathscr{L}^{(j+1)}$ が

$$\mathscr{L}^{(j+1)}\equiv\{1-\mathscr{P}^{(j)}\}\mathscr{L}^{(j)}$$

の形であることを暗示している。したがつて $\hat{f}_{\mu}^{(j+1)}(t)$ の運動方程式は

$$\frac{d}{dt}\hat{f}_{\mu}^{(j+1)}(t)=i\mathscr{L}_{\mu}^{(j+1)}(t)\qquad（初期条件：\hat{f}_{\mu}^{(j+1)}(0)=\hat{f}_{\mu}^{(j+1)}）$$

（14．16）

ととるべきことは、（14．3）の定めから当然である。（14．15）（14．16）を（14．14）に代入すると，d/dt が積分の上限にも作用することに注意して、次式を得る：

$$\sum_{\nu=1}^{N}\Psi_{\mu\nu}^{(j)}(t)\{\hat{f}_{\nu}^{(j+1)}-i\mathscr{L}^{(j+1)}\hat{f}_{\nu}^{(j)}\}=0.$$

これは fluctuating force $\hat{f}_{\mu}^{(j+1)}(t)$ の初期値を次のように選べば満される：

$$\boxed{\hat{f}_{\mu}^{(j+1)}\equiv i\mathscr{L}^{(j+1)}\hat{f}_{\mu}^{(j)}=\{1-\mathscr{P}^{(j)}\}i\mathscr{L}^{(j)}\hat{f}_{\mu}^{(j)}.}\qquad（14．17）$$

（14．17）が力学変数 $\hat{f}_{\mu}^{(j)}$ に対する漸化式を与える。この漸化式によると、異なるj をもつ力学変数 $\hat{f}_{\mu}^{(j)}$ は直交することが注明される。：

$$(\hat{f}_{\mu}^{(j)},\hat{f}_{\nu}^{(\kappa)})=0,\qquad \text{if}\ \ j\neq\kappa.\qquad（14．18）$$

（14．9）の（Ⅲ）によれば，上式を $k=0,1,\cdots,j-1$ に対してのみ証明すれ

ば十分なことが分かる。 k=j－1の場合の証明は，$\mathscr{P}^{(j)}$ のエルミート性によつて、

$$(\hat{f}_\mu^{(j)}, \hat{f}_\nu^{(j-1)}) = (\{1-\mathscr{P}^{(j)}\} i\mathscr{L}^{(j-1)}\hat{f}_\mu^{(j-1)}, \hat{f}_\nu^{(j-1)})$$

$$= (i\mathscr{L}^{(j-1)}\hat{f}_\mu^{(j-1)}, \{1-\mathscr{P}^{(j-1)}\}\hat{f}_\nu^{(j-1)}) = 0.$$

この結果は$\mathscr{P}^{(j)}\hat{f}_\nu^{(j-1)}=0$ を意味することに注意すれば、k=j－2 の場合が証明される。：

$$(\hat{f}_\mu^{(j)}, \hat{f}_\nu^{(j-2)}) = (i\mathscr{L}^{(j-2)}\hat{f}_\mu^{(j-2)}, \{1-\mathscr{P}^{(j-2)}\}\{1-\mathscr{P}^{(j-1)}\}\hat{f}_\nu^{(j-2)}) = 0.$$

以下同様にしてk=0 まで行けばよい。直交性（14．18）は次式と同等である：

$$\mathscr{P}^{(j)}\hat{f}_\mu^{(k)} = \delta_{j,k}\hat{f}_\mu^{(k)}, \qquad \mathscr{P}^{(j)}\mathscr{P}^{(k)} = \delta_{j,k}\mathscr{P}^{(k)}. \qquad (14.19)$$

したがってLiouville operators の漸化式 (14.15)は次式を与える：

$$\mathscr{L}^{(j)} = \{1-\mathscr{P}^{(j-1)}\}\cdots\{1-\mathscr{P}^{(1)}\}\{1-\mathscr{P}^{(0)}\}\mathscr{L} = \{1-\sum_{k=0}^{j-1}\mathscr{P}^{(k)}\}\mathscr{L}. \qquad (14.20)$$

これを使うとまた次式が証明できる：

$$(\hat{f}_\mu^{(j)}(t), \hat{f}_\nu^{(k)}) = 0, \quad \text{if } k=0,1,2,\cdots,j-1. \qquad (14.21)$$

運動方程式 (14.3)の解が

$$\hat{f}_\mu^{(j)}(t) = e^{i\mathscr{L}^{(j)}t}\hat{f}_\mu^{(j)} = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{(it)^n}{n!}\mathscr{L}^{(j)n}\hat{f}_\mu^{(j)} \qquad (14.22)$$

であることに注意すると、k=0，1，…，j－1では直ちに証明される：

$$(\hat{f}_\mu^{(j)}(t), \hat{f}_\nu^{(k)}) = \sum_{n=1}^{\infty}\frac{(it)^n}{n!}(\mathscr{L}\{\mathscr{L}^{(j)}\}^{n-1}\hat{f}_\mu^{(j)}, \{1-\sum_{l=0}^{j-1}\mathscr{P}^{(l)}\}\hat{f}_\nu^{(k)}) = 0.$$

すなわち$\hat{f}_\mu^{(j)}(t)$ の運動は $\hat{f}_\nu^{(k)}$, k=0，1，…，j－1 で張られる空間外で行われる。

次に（14.13）を満すように$\Psi_{\mu\nu}^{(j)}(t)$を定めることを考えよう。そのために

$$\mathscr{P}^{(j)}\mathscr{L}^{(j)}\hat{f}_{\mu}^{(j)}\equiv\sum_{\nu=1}^{N}\omega_{\mu\nu}^{(j)}\hat{f}_{\nu}^{(j)},$$

$$\therefore\ \omega_{\mu\nu}^{(j)}=\sum_{\kappa=1}^{N}(\mathscr{L}^{(j)}\hat{f}_{\mu}^{(j)},\hat{f}_{\kappa}^{(j)})\,c_{\kappa\nu}^{(j)} \qquad (14.23)$$

によつて角振動数テンソル$\omega_{\mu\nu}^{(j)}$を導入すると、(14.13) は次の形に書ける。:

$$\sum_{\nu=1}^{N}\Big[\Big\{\frac{d\Psi_{\mu\nu}^{(j)}(t)}{dt}-\sum_{\kappa=1}^{N}\Psi_{\mu\kappa}^{(j)}(t)\,i\omega_{\kappa\nu}^{(j)}\Big\}\hat{f}_{\nu}^{(j)}-\int_{0}^{t}ds\,\Psi_{\mu\nu}^{(j)}(s)\mathscr{P}^{(j)}i\mathscr{L}^{(j)}\hat{f}_{\nu}^{(j+1)}(t-s)\Big]$$

$$=0.$$

右から$\hat{f}_{\lambda}^{(j)}$を内積し、さらに右から$c_{\lambda\nu}^{(j)}$を掛けると、(14.8) により，

$$\frac{d\Psi_{\mu\nu}^{(j)}(t)}{dt}-\sum_{\kappa=1}^{N}\Psi_{\mu\kappa}^{(j)}(t)\,i\omega_{\kappa\nu}^{(j)}-\int_{0}^{t}ds\sum_{\kappa=1}^{N}\sum_{\lambda=1}^{N}\Psi_{\mu\kappa}^{(j)}(s)(\mathscr{P}^{(j)}i\mathscr{L}^{(j)}i\mathscr{L}^{(j)}\hat{f}_{\kappa}^{(j+1)}$$

$$(t-s),\hat{f}_{\lambda}^{(j)})\,c_{\lambda\nu}^{(j)}=0. \qquad (14.24)$$

上式の最後の項で内積中の$\mathscr{P}^{(j)}$は右に移して落せる。次に$\mathscr{L}^{(j)}$を右に移すには

$$(\mathscr{L}^{(j)}\hat{f}_{\kappa}^{(j+1)}(t),\hat{f}_{\lambda}^{(j)})=(\hat{f}_{\mu}^{(j+1)}(t),\mathscr{L}^{(j)}\hat{f}_{\lambda}^{(j)}) \qquad (14.25)$$

なる性質を使う。これを証明するには (14.20) と (14.9) の (V) とを使えばよい：

$$(\mathscr{L}^{(j)}\hat{f}_{\kappa}^{(j+1)}(t),\hat{f}_{\lambda}^{(j)})=(\hat{f}_{\kappa}^{(j+1)}(t),\mathscr{L}\{1-\sum_{\kappa=0}^{j-1}\mathscr{P}^{(\kappa)}\}\hat{f}_{\lambda}^{(j)})$$

$$=(\hat{f}_{\kappa}^{(j+1)}(t),\mathscr{L}\hat{f}_{\lambda}^{(j)}),$$

$$(\hat{f}_{\kappa}^{(j+1)}(t),\mathscr{L}^{(j)}\hat{f}_{\lambda}^{(j)})=(\{1-\sum_{\kappa=0}^{j-1}\mathscr{P}^{(\kappa)}\}f_{\kappa}^{(j+1)}(t),\mathscr{L}\hat{f}_{\lambda}^{(j)})=(\hat{f}_{\kappa}^{(j+1)}(t),\mathscr{L}\hat{f}_{\lambda}^{(j)}).$$

但し (5.21) から得られる$\mathscr{P}^{(\kappa)}\hat{f}_{\kappa}^{(j)}(t)=0,\ k=0,1,2,\cdots,j-1$ を第二式で使つた。かくして

$$(\mathscr{P}^{(j)}i\mathscr{L}^{(j)}\hat{f}_{\kappa}^{(j+1)}(t-s),\hat{f}_{\lambda}^{(j)})=-(\hat{f}_{\kappa}^{(j+1)}(t-s),i\mathscr{L}^{(j)}\hat{f}_{\lambda}^{(j)})$$

$$=((1-\mathscr{P}^{(j)})\hat{f}_{\kappa}^{(j+1)}(t-s),\ i\mathscr{L}^{(j)}\hat{f}_{\lambda}^{(j)})$$

と書ける。$\mathscr{P}^{(j)}\hat{f}_{\kappa}^{(j+1)}(t)=0$ は先に使った式である。上式で $1-\mathscr{P}^{(j)}$ を右に移すと、(14.17) により結局 $(\hat{f}_{\kappa}^{(j+1)}(t-s),\hat{f}_{\lambda}^{(j+1)})$ が得られるから、(14.8) (14.10) に注意して、

$$\triangle_{\mu\nu}^{(j+1)}\equiv\sum_{\lambda=1}^{N}(\hat{f}_{\mu}^{(j+1)},\hat{f}_{\lambda}^{(j+1)})\,c_{\lambda\nu}^{(j)} \tag{14.26}$$

なる量を導入すれば，(14.24) は次の形に書ける：

$$\boxed{\frac{d\Psi_{\mu\nu}^{(j)}(t)}{dt}-\sum_{\kappa=1}^{N}\Psi_{\mu\kappa}^{(j)}(t)\,i\omega_{\kappa\nu}^{(j)}+\int_0^t ds\sum_{\kappa=1}^{N}\sum_{\sigma=1}^{N}\Psi_{\mu\kappa}^{(j)}(s)\,\Psi_{\kappa\sigma}^{(j+1)}(t-s)\triangle_{\sigma\nu}^{(j+1)}=0.} \tag{14.27}$$

これは相関関数に対する漸化式で、hierarchy を作っているが、相互関数を定める方程式である。(14.17)及び (14.27) によって運動方程式 (14.3) が満されたわけである。

相関関数 $\Psi_{\mu\nu}^{(j)}(t)$ のラプラス変換

$$\Xi_{\mu\nu}^{(j)}(z)\equiv\int_0^t dt\,e^{-zt}\,\Psi_{\mu\nu}^{(j)}(t)$$

を導入すると (14.27) は、初期条件 (14.11) を考慮して簡単な形となる：

$$\sum_{\kappa=1}^{N}\Xi_{\mu\nu}^{(j)}(z)\{z\delta_{\kappa\nu}-i\omega_{\kappa\nu}^{(j)}+\sum_{\sigma=1}^{N}\Xi_{\kappa\sigma}^{(j+1)}(z)\triangle_{\sigma\nu}^{(j+1)}\}=\delta_{\mu\nu}. \tag{14.29}$$

これから $\Xi_{\mu\nu}^{(j)}(z)$ に対する連分数展開を得て、その中には ω 及び $\blacktriangle$ なる時間にに依存しない係数のみが現れるという美しい結果は Mori theory の収獲であり応用範囲も非常に広いものと思われる。

(14.6) は (13.2) すなわち Langevin 方程式の解に対応するものであったから、Langevin 方程式 (13.1) 自身に対応する式も作れる筈である。(14.

6）を時間微分し、上に得た（14.27）を使つて導出してもよいが、次のように進む方が計算が簡単である。それはLangevin 方程式

$$\boxed{\frac{d}{dt}\hat{f}^{(j)}_{\mu}(t)+\sum_{\nu=1}^{N}\{-i\omega^{(j)}_{\mu\nu}(t)+\int_0^t ds\sum_{\sigma=1}^{N}\Psi^{(j+1)}_{\mu\sigma}(s)\triangle^{(j+1)}_{\sigma\nu}(s)\triangle^{(j+1)}_{\sigma\nu}\times\hat{f}^{(j)}_{\nu}(t-s)\}=\hat{f}^{(j+1)}_{\mu}(t)\,.}\tag{14·30}$$

が（14.6）と同等であることを、（14、27)を使つて示す方法である。（14.30）の左辺のラプラス変換は$\hat{f}^{(j)}_{\mu}(t)$のラプラス変換に（14.29）の左辺の｛ ｝内の行列を掛けたものとなることに注意すれば、この式に左から$\Xi^{(j)}(z)$を掛けると、（14，29）を使つて、直ちに（14.6）のラプラス変換を得る。これが一番簡単であるが、ラプラス変換をとらないで、同じ計算を行つてもよい。すなわち（14.30）でtの代りにt′と書き、演算$\int_0^t dt'\sum_{\mu}\Psi^{(j)}_{\lambda\mu}(t-t')$を行えば、部分積分により（14.11）を使つて、

$$\int_0^t dt'\sum_{\mu}\Psi^{(j)}_{\lambda\mu}(t-t')\frac{d\hat{f}^{(j)}_{\mu}(t)}{dt}=\hat{f}^{(j)}_{\lambda}(t)-\sum_{\mu}\Psi^{(j)}_{\lambda\mu}(t)\hat{f}^{(j)}_{\mu}+\sum_{\mu}\int_0^t dt'\frac{d\Psi^{(j)}_{\lambda\mu}(t')}{dt'}\times\\ \times\hat{f}^{(j)}_{\mu}(t-t')$$

を得るから、（14.30）は次の形に書きかえられる。：

$$\hat{f}^{(t)}_{\lambda}-\sum_{\mu}\{\Psi^{(j)}_{\lambda\mu}(t)\hat{f}^{(j)}_{\mu}+\int_0^t dt'\,\Psi^{(j)}_{\lambda\mu}(t')\hat{f}^{(j+1)}_{\mu}(t-t')\}\\ =-\sum_{\mu}\int_0^t dt'\Big[\frac{d\Psi^{(j)}_{\lambda\mu}(t')}{dt}\hat{f}^{(j)}_{\mu}(t-t')+\Psi^{(j)}_{\lambda\mu}(t-t')\sum_{\nu}\{-i\omega^{(j)}_{\mu\nu}\hat{f}^{(j)}_{\nu}(t')\\ +\int_0^{t'}ds\sum_{\sigma}\Psi^{(j+1)}_{\mu\sigma}(s)\triangle^{(j+1)}_{\sigma\nu}\hat{f}^{(j)}_{\nu}(t'-s)\}\Big].\tag{14.31}$$

右辺が零になることを云えばよいが、右辺は少し変形すると、

$$-\sum_{\mu}\int_0^t dt'\Big[\frac{d\Psi^{(j)}_{\lambda\mu}(t')}{dt'}+\sum_{\kappa}\Psi^{(j)}_{\lambda\kappa}(t')\{-i\omega^{(j)}_{\kappa\mu}\}\Big]\hat{f}_{\mu}(t-t')$$

$$-\sum_{\mu,\kappa}\int_0^t dt'\int_0^{t'}ds\,\Psi^{(j)}_{\lambda\mu}(t-t')\sum_{\sigma}\Psi^{(j+1)}_{\kappa\sigma}(s)\triangle^{(j+1)}_{\sigma\mu}(s)\hat{f}^{(j)}_{\mu}(t'-s)\}\Big]$$

と書け、上式の第二項の積分は $t' \equiv t-s'$, $s \equiv t''-s'$ とすると、

$$-\sum_{\mu,\kappa}\int_0^t ds' \int_{s'}^t dt'' \Psi^{(j)}_{\sigma\kappa}(s') \sum_{\sigma}\Psi^{(j+1)}_{\kappa\sigma}(t''-s') \triangle^{(j+1)}_{\sigma\mu} \hat{f}^{(j)}_{\mu}(t-t'')$$

$$=-\sum_{\mu,\kappa}\int_0^t dt'' \int_0^t ds' \cdots\cdots$$

と書けるから、(14.31) の右辺は

$$-\sum_{\mu}\int_0^t dt' \Big[\frac{d\Psi^{(j)}_{\lambda\mu}(t')}{dt} + \sum_{\kappa}\Psi^{(j)}_{\lambda\kappa}(t') \{-i\omega^{(j)}_{\kappa\mu}\}$$

$$+\sum_{\kappa}\int_0^{t'} ds \Psi^{(j)}_{\lambda\kappa}(s) \sum_{\sigma}\Psi^{(j+1)}_{\kappa\sigma}(t'-s) \triangle^{(j+1)}_{\sigma\mu}(t'-s)\Big] \hat{f}^{(j)}_{\mu}(t-t')$$

となる。これは (14.27) により明らかに消える。かくしてLangevin方程式は (14.30) の形である。

(14.30) は $j=0, 1, \cdots$ に対して hierarchy of Langevin squations を作つている。したがつて (14.27) や (14.30) を解くことは面倒である。近似的に解くには§13 のブラウン運動論の場合のように、適当な所で flucfuating forces を stochastic variables と考える近似によつて、hierarchy を decoupleすればよい。もう少し exact に解くには、Bogoliubov のidea に従つて、運動の段階を分離し、各stage で高次の量は低次の量の functional になると仮定する方法が考えられよう。Bogoliubov もやつているように、これを母関数を使つてやつてもよい。しかしどれかの方法を (14.27) (14.30) に実際に適用した仕事は未だない。Mori は連分数展開の式で $\triangle^{(j)}_{\mu\nu}$ の形を近似的に与える方法を提出したが、これは運動の時間的追跡という見地からすればどのような近似になつているかの分析ができれば面白かろう。

Note　この節については H.Mori:Prog.Theor. Phys. 33 (1965) 423; 34 (1965) 399 参照。

§ 15 Kubo Formulae

前節の一般的考察では、内積は条件（14.9）を備し、またそれを使つて作られる射影演算子（14.7）がslowly varying partを拾うようになつている限り、どう選んでもよい。しかし§13に述べたように、力学変数$\hat{f}_\mu^{(j)}(t)$の確率分布が十分大きなtに対し、熱平衡状態で統計力学から要求される確率分布に接近するという物理的事情に合致させるためには、内積を任意に選べることはできない筈である。この点を調べるためには、kinetic approachで熱平衡分布への接近を議論したときと同様に、運動の段階を分離して議論を展開する必要があろう。なお、その際、出発点となる力学変数の組$\hat{f}_\mu^{(0)}$，$\mu=1,2,\cdots,N$ をどう選ぶかも議論を簡単にするか複雑にするかに大いに関係するものと思われる。

上述の方向への研究は未だ行われていないので、次善策として、Kobo formula と比較して内積の形を定める。実用上はこれで差支えないが、議論としては閉じないし、また次節に述べる拡張を考える際には使えぬ恐れのある方法である。Kubo formula としては電気伝導率テンソルに対する良く知られたもの

$$\sigma_{\mu\nu}(\omega)=\int_0^\infty dt\, e^{-i\omega t}\int_0^\beta d\lambda\langle\hat{j}_\nu\hat{j}_\mu(t+i\hbar\lambda)\rangle \tag{15.1}$$

を使うことにする。ωは外部電場の角振動数、$\beta=1/kT$，$\hat{j}_\mu$は電流密度の演算子であり，平均$\langle\cdots\rangle$はcanonical ensemble 或はgrand canonical ensemble に対するものである。前節で展開した理論に外場を入れ、linear response のみを考える近似で話を進めることもできるが、Mori が注意した方法は、電流のゆらぎを生ずるfluctuating fieldを考える、すなわち熱雑音の問題としてとらえるものである。この種のinternal disturbance は、前章に見たように、kinetic atage で外場に対するのと同型の現象論の式を満すであろう。前節のLangevin 方程式（14.30）で、rapidly varying force $\hat{f}_\mu^{(j+1)}$の相関関数$\Psi_{\mu\sigma}^{(j+1)}(t)$が零に落ちる特性時間を$t_c^{(j+1)}$とすると、$t\gg t_c^{(j+1)}$なるkinetic stage （jにより異なる）では、積分の上限を$+\infty$で近似してよい。：

$$\frac{d}{dt}\hat{f}_{\mu}^{(j)}(t)+\sum_{\nu=1}^{N}\{-i\omega_{\mu\nu}^{(j)}\hat{f}_{\nu}^{(j)}(t)+\int_0^{\infty}ds\sum_{\sigma=1}^{N}\Psi_{\mu\sigma}^{(j+1)}(s)\triangle_{\sigma\nu}^{(j+1)}\hat{f}_{\nu}^{(j)}(t-s)\}$$
$$=\hat{f}_{\mu}^{(j+1)}(t). \tag{15.2}$$

今の目的のためには上式でj=0 とした式のみで十分である。

$\hat{f}_{\mu}^{(0)}=\hat{j}_{\mu}\ (\mu=x, y, z)$ とし、Fourier 変換

$$\hat{\mathscr{J}}_{\mu}(\omega)\equiv\frac{\sqrt{2}}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}dt\,e^{-i\omega t}\,\hat{j}_{\mu}(t),$$
$$\sum_{\nu}\left(\frac{ne^2}{m_{eff}}\right)_{\mu\nu}\mathscr{F}_{\nu}(\omega)\equiv\frac{\sqrt{2}}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}dt\,e^{-i\omega t}\,\hat{f}_{\mu}^{(1)}(t) \tag{15.3}$$

を導入すると、(15.2) は (5.34) を使つて次の形に書ける。：

$$\sum_{\nu}\left[i\{\omega\delta_{\mu\nu}-\omega_{\mu\nu}^{(0)}\}+\sum_{\kappa}\Xi_{\mu\kappa}^{(1)}(i\omega)\triangle_{\kappa\nu}^{(1)}\right]\hat{\mathscr{J}}_{\nu}(\omega)=\sum_{\nu}\left(\frac{ne^2}{m_{eff}}\right)_{\mu\nu}\hat{\mathscr{F}}_{\nu}(\omega),$$

或は (14.29) によれば、

$$\hat{\mathscr{J}}_{\mu}(\omega)=\sum_{\nu}\sum_{\kappa}\Xi_{\mu\kappa}^{(0)}(i\omega)\left(\frac{ne^2}{m_{eff}}\right)_{\mu\nu}\hat{\mathscr{F}}_{\nu}(\omega). \tag{15.4}$$

$\hat{f}_{\mu}^{(1)}$ は電流 $\hat{f}_{\mu}^{(0)}$ ゆらがせる原因の力であつたから、(15.3) の第二式の左辺は電場の Fourier 成分 $\mathscr{F}_{\nu}(\omega)$ に比例するように書いてある。したがつて (15.4) は Ohmの法則の形になつている。conductivity tensor は次式で与えられる：

$$\sigma_{\mu\nu}(\omega)=\sum_{\kappa}\Xi_{\mu\kappa}^{(0)}(i\omega)\left(\frac{ne^2}{m_{eff}}\right)_{\kappa\nu}=\int_0^{\infty}dt\,e^{-i\omega t}\sum_{\kappa}\sum_{\lambda}(\hat{j}_{\mu}(t),\hat{j}_{\lambda})c_{\lambda\kappa}^{(0)}\left(\frac{ne^2}{m_{eff}}\right)_{\kappa\nu}. \tag{15.5}$$

この表式が Kubo formula (15.1) と一致するためには

$$\sum_{\kappa}\sum_{\lambda}(\hat{j}_{\mu}(t),\hat{j}_{\lambda})c_{\lambda\kappa}^{(0)}\left(\frac{ne^2}{m_{eff}}\right)_{\kappa\nu}=\int_0^{\beta}d\lambda\langle\hat{j}_{\nu}\hat{j}_{\mu}(t+i\hbar\lambda)\rangle \tag{15.6}$$

でなければならない。特に上式で t=0 とおくと、(14.8) を使つて、

$$\left(\frac{ne^2}{m_{eff}}\right)_{\mu\nu}=\int_0^{\beta}d\lambda\langle\hat{j}_{\nu}\hat{j}_{\mu}(t+it\lambda)\rangle$$

を得るが、nを電子数密度、eを電子の重荷にとれば、これはm_{eff}が電子の有効質量テンソルであることを示す。Mori は (15.6) を満す内積の定義として次のものを選んだ：

$$(\hat{A}, \hat{B}) \equiv \int_0^\beta \frac{d\lambda}{\beta} < \hat{B} \hat{A}(i\hbar\lambda) >. \tag{15.8}$$

この定義によると、(15.7) に次の形に書ける：

$$\left(\frac{ne^2}{m_{eff}}\right)'_{\mu\nu} = \beta(\hat{j}_\mu, \hat{j}_\nu), \quad \therefore c^{(0)}_{\mu\nu} = \beta\left(\frac{m_{eff}}{ne^2}\right)_{\mu\nu}. \tag{15.9}$$

したがつてまた (15.5) は次の形に書ける：

$$\sigma_{\mu\nu}(\omega) = \frac{1}{kT} \int_0^\infty dt\, e^{-i\omega t} (\hat{j}_\mu(t), \hat{j}_\nu). \tag{15.10}$$

Note　この節の議論はH. Mori：Prog. Theor. Phys. 34 (1965) 399参照。Kubo formulae についてはR. Kubo：J. Phys. Soc. Japan 12 (1957) 570を見られたい。

§ 16　Non - linear Brownian Motion

§§14, 15 では§13 に述べたコロイド粒子に対するLangevin方程式 (13.1) の型の方程式を量子論でexact に導くMori の理論を紹介した。これはいわば線型ブラウン運動論である。ブラウン運動の現象論では非線型の問題もある。例えば一個のスピンが廻転ブラウン運動する場合のLangevin方程式は

$$\frac{dM(t)}{dt} = \gamma \left[\{H_0 + H'(t)\} - \frac{\eta}{\gamma} H_0 \times M(t)\right] \times M(t) \tag{16.1}$$

の形にとれる。ここにM(t) はスピンのもつ磁気モーメント、γはgyromagyromagnetic ratio, Ho は静磁場、ηはLandau - Lifshitz のfriction constant で、H′(t) はこの減衰項と組合わさるべき fluctuating field である。x はベクトル積を示す。減衰項をLandau - Lifshitz 型にとつたのは、これが磁気モーメントM(t) の長さを保存するかなり一般的な形であることによる。M(t) の長さが変わる場合を考えたければ、M(t)に比例する減衰項と、それに組合わさるべき fluctating field とを加えれ

ばよい。電気回路の雑音の理論にも（16.1）に似た形（ただしベクトル積はない）の stochastic problem の議論がある。それは非線型方程式を解く Krylov − Bogoliubov の方法をstochastic problemの議論がある。それは非線型方程式を解くKrylov −Bogoliubov の方法をstochastic problem へ拡張する試みである。（16.1）にこの方法を拡張することはそう面倒とは思われないが、未だ試みられていない。この試みが成功すれば§13に述べた形での非線型ブラウン運動が作れることになる。特に$H'(t)$ が（13.5）のように非常に急速に相関を失う場合には、Kubo の stochastic Liouville 方程式の方法によつて（16.1）に対応するFokker − Planck 方程式を得ることが容易にでき、$M(t)$ の確率分布が $t\rightarrow+\infty$ で静磁場下での平衡分布に収束するための条件式、（13.7）に対応するもの、を導ける。したがつて fluctuation −dissipation の形にすると、friction constant η は

$$\eta=\frac{1}{kT}\int_0^\infty<\gamma H'_\perp(t)\gamma H'_\perp(0)>dt \tag{16.2}$$

で与えられる。$H'_\perp(t)$ は $H'(t)$ の H_0 に垂直な成分である。

Langevin方程式（16.1）では、fluctuating force が（13.1）のようにadditive にではなく、parametric に入つている。これは§14の fluctuating force の導入の仕方（14.4） の拡張の必要性を暗示している。非線型の減衰項のみであれば例えば（16.1）を量子論に拡張したとして、$M(t)$ がスピン演算子で書けるとすれば、二次のスピン球面関数まで $f_\mu^{(0)}$にとり入れることによつて、§14 のMori 理論の枠内で考慮できる場合もあろう。しかし減衰項と組合さるべき fluctuating forceは、damping とfluctuation とのbalance の上からはかなり密接な関係にあり、additive か parametric かという差が§14 の理論の枠内で上手に克服できるかどうかは疑問である。いづれにしても、（16.1）の形のLangevin 方程式を量子論で使えるexact な形に、§14で紹介したMori 理論を拡張する必要があろう。

非線型の減衰項の形は一般には、（16.1）のように二次に止まるものではないし、また巾級数に展開されぬ場合もある。非線型のstochastic problem の研究は主として自動制御等の電気回路について研究されており、ブラウン運動論といつた統計力学的見地からは十分行われていない。それで一般的なこと

は良く分らないが、例えば減衰項が巾級数に展開される場合には、対応する fluctuating forces は一次だけ次数の低い項中に現れるというような性質があるらしい。

Note Stochastic Liouville equation の方法についてはR. Kubo: J. Math. Phys. 4 (1963) 174，スピンの回転ブラウン運動についてはR. Kubo − N. Hashitsume : (to be published) を参照。Krylov-Bogoliubov の方法は Introduction に述べた Bogoliubov の idea のもとになつたもので、H. H. Боголюбов-Ю.А. Митропольский: Асимптотические Методы в Теории Неории Нелейных Колебаний, Физматгиз (1958) Москва 参照（英訳、和訳あり）　これを stochastic problem に、(16.1) と似た式の場合へ拡張する試みは、P. I. Kuznetsov et al. : Non-Linear Transformations of Stochastic Processes, Pergamon Press (1965) 中の R. L. Stratonorich − Yu. M. Romanovskii : Parametric Effect of a Random Force on Linear and Non − linear Oscillatory Systems 参照 (pp. 332 − 326) . この節の最後に述べたことに関しては、D. ter Haar 編の Fluctuation, Relaxation. and Resonance in Magnetic Systems (scottish Umiversities' Summer School) , Oliver & Boyd, 1962 中にある H. B. Callen : The Fluctuation — Dissipation Theorem and Irrevrsible Thermodynamics をも参照。