「Greenの公式」に就いて

阪大・教養　　植　山　　宏

（11月6日受理）

1．

前稿[1]第6節に於て，最近の巨視変数の考え[2]よりすれば，Green の論文[3]は精密には follow 出来ない点を指摘し，厳密に微視的な立場より Green の結果を確認したと称する Zwanzing の論文[4]には誤りがあるのではないかという疑念を表明した。誤りを正確に指摘する事が出来たので報告する。

Green の公式とは，

$$\frac{d}{dt}\langle a_k\rangle = \left(\langle v_k\rangle + \sum_j \xi_{jk}\frac{\partial}{\partial a_k}\log\omega + \sum_j \frac{\partial}{\partial a_j}\xi_{jk}\right)\Big|_{\langle a_1\rangle\cdots\langle a_s\rangle} \tag{1}$$

$$\xi_{ij} = \int_0^\infty d\sigma\,[\langle v_i v_j(\sigma)\rangle - \langle v_i\rangle\langle v_j\rangle] \tag{2}$$

を指す。(1)で ξ_{jk} が a_j に依存しない場合には Onsager の現象論

$$\frac{d}{dt}a_k = \sum_j \Lambda_{jk} X_j(a)\quad , \tag{3}$$

$$X_j(a) = \frac{\partial}{\partial a_j}\log\omega(a) \tag{4}$$

に一致するので，丁度その証明及至拡張を与えているものと考えられる。(2)は輸送係数が乱雑力の相関関数で与えられる事（＝揺動散逸定理）を示している。

公式(1)，(2)の微視的導出に当って，Zwanzig[4]は写影演算子の方法を用いたが，この同じ方法が非線型ランジュバン方程式の理論[2]でも用いられて居り，両者の関係は密で

ある。非線型ランジュバン方程式

$$\frac{d}{dt} a_k = v_k + \alpha_{1k}(\{a_j\}) + R_k(t) \tag{5}$$

の立場よりみれば，Zwanzig は，近似式

$$\alpha_{1k}(a) = \sum_j \{ \xi_{jk} \frac{\partial}{\partial a_j} \log \omega(a) + \frac{\partial}{\partial a_k} \xi_{jk} \} \tag{6}$$

を示したものとみる事が出来る。

2。

この対応を詳しくみる為には，α_{1k} の具体形を調べる必要がある。文献[2)]では量子論について書かれているが，古典論の場合への翻訳は自明である。Zwanzig の論文にもある様に，文献[2)]の $E_\triangle$ に相当する粗視細胞は $E_a = \delta(A(x) - a)$ と書く事が出来るので，

$$\alpha_{1k}(a) = \int_0^\infty ds \int da' a'_k (E_a, Le^{i(1-P)Ls}(1-P)LE_{a'}) \tag{7}$$

$$= \int_0^\infty ds \int da' a'_k \int dx \delta(A(x) - a) \times Le^{i(1-P)Ls}(1-P) L\delta(A(x) - a')/W(a) \tag{8}$$

となる。

(8)と Zwanzig の(24)式〔以下，Z-(24) 等と記す〕の関係は明かである。〔尚，Z-(38) 参照〕。(8)式の一部，又は Z-(24)の表現

$$< Le^{is(1-P)L}(1-P) L\delta(A(x) - a') \; ; \; a> \equiv \int dx \delta(A(x) - a) Le^{-is(1-P)L}(1-P) L\delta(A(x) - a')/W(a) \tag{9}$$

を変形して，(6)に相当する結果が得られている。

3.

Zwanzig　は(9)の変形公式 Z-(26)

$$L\delta(A(x)-a)=-i\frac{dA}{dt}\delta'(A(x)-a)$$
$$=i\sum_{j=1}^{n}\frac{dA_j}{dt}\frac{\partial}{\partial a_j}\delta(A(x)-a) \quad (?) \qquad (10)$$

を用いているが，疑問とするのは正にこの公式である。

この公式はLの定義 Z-(9) より見れば，$\delta(A(x)-a)$ は $A(x)=\{A_j(p,q);$ $1\leq j\leq n\}$ 以外の変数には依存しない関数であるから，微分の関係

$$L\delta(A(x)-a)=i\sum_{l}\left(\frac{\partial H}{\partial q_l}\frac{\partial\delta}{\partial p_l}-\frac{\partial H}{\partial p_l}\frac{\partial\delta}{\partial p_l}\right)$$
$$=i\sum_{j,l}\left(\frac{\partial H}{\partial q_l}\frac{\partial A_j}{\partial p_l}-\frac{\partial H}{\partial p_l}\frac{\partial A_j}{\partial q_l}\right)\frac{\partial\delta}{\partial A_j} \qquad (11)$$

より当然の関係に見える。

にも拘らず，物理的には巨視変数の考えと相容れないM. S. Green　の演算に相応して居り[1)]，疑問の的である。

4。

問題の(10)は，(9)へ代入されるが，この(9)は二つの δ 関数を含む複雑な式であるが，本当に必要なのは(8)より分る様に積分した形

$$\alpha_{1k}(a)=\int_0^{\infty}ds\int dx\,\delta(A(x)-a)\,L e^{i(1-P)Ls}(1-P)LA(x)/W(a) \qquad (12)$$

$$=\int_0^{\infty}ds\int dx\,\delta(A(x)-a)\,LF(x;s)/W(a) \qquad (13)$$

である。ここに，

$$F(x;s)=e^{i(1-P)Ls}(1-P)LA(x) \tag{14}$$

を導入した。

さて，(13)は二通りの方法で計算される。

① Lのエルミット性を利用し，問題の公式(10)を用いる方法：即ち，

$$\begin{aligned}\alpha_{1k}(a)&=\int_0^\infty ds\int dx[L\delta(A(x)-a)]F(x;s)/W(a)\\&=-i\int_0^\infty ds\int dx\frac{dA}{dt}\delta'(A(x)-a)F(x;s)/W(a)\end{aligned} \tag{15}$$

② (13)を直接計算する方法。この方法は，写影演算子の定義に戻って
〔Z-(22)，又は文献[6)]の(12)，(13)両式参照〕

$$\alpha_{1k}(a)=\int_0^\infty ds\,PLF(x;s) \tag{16}$$

とすることも出来る。

この時，①と②の計算法で，公式(10)を用いた為，矛盾する結果になる事が示せる。

この為には，まず変数 $A=\{A_j\}$ とは，粗視細胞(coarse graining cell) $E_a=\delta(A(x)-a)$ の中では一定の値aをとるので，この様な変数の全体は一つの部分空間をなしていて，規準座標 $x=\{q_i, p_i; 1\leq i\leq N\}$ を適当に変換すれば，これらの変数はすべて $\{q_i, p_i; 1\leq i\leq n'<N\}$ だけの 数になる様にできる点に注意する。

この様な変換を行えば，

$$-i\frac{dA}{dt}=\{H, A\}_{P.B.}=\sum_{i=1}^{n'}\{\frac{\partial H}{\partial q_i}\frac{\partial H}{\partial p_i}-\frac{\partial H}{\partial p_i}\frac{\partial H}{\partial q_i}\} \tag{17}$$

であるので，再度，部分積分を行って（15）を変形すれば，

$$\alpha_{1k}(a)=\int_0^{\infty}ds\int dq\,dp\,\delta(A(q,p)-a)\sum_{i=1}^{n'}\left\{\frac{\partial H}{\partial q_i}\frac{\partial F}{\partial p_i}-\frac{\partial H}{\partial p_i}\frac{\partial F}{\partial q_i}\right\}/W(a) \tag{15$'$}$$

となる。所が，（13）より直接計算すれば，云うまでもなく

$$\alpha_{1k}(a)=\int_0^{\infty}ds\int dq\,dp\,\delta(A(q,p)-a)\sum_{i=1}^{N}\left\{\frac{\partial H}{\partial q_i}\frac{\partial F}{\partial p_i}-\frac{\partial H}{\partial p_i}\frac{\partial F}{\partial q_i}\right\}/W(a) \tag{13$'$}$$

である。従って，一般には

$$\int_0^{\infty}ds\int dq\,dp\,\delta(A(q,p)-a)\sum_{i=n'+1}^{N}\left\{\frac{\partial H}{\partial q_i}\frac{\partial F}{\partial p_i}-\frac{\partial H}{\partial p_i}\frac{\partial F}{\partial q_i}\right\}/W(a)\neq 0 \tag{18}$$

と考えられるので，（15），（15）′ は正しくない。

以上の考察より分る様に，問題の公式（10）は，通常の関数関係としては正しいとしても，ても，Liouvill e 空間の元の間の関係としては正しくない。

5．

この結果，(6)の近似式は止めねばならない。既に見た様に，一般的な表式(5)を（乱雑力を省略して）(1)，(2)の如く変形する利点は，Onsager の関係(3)，(4)との類対比が明かな点にあった。

所で，Onsager の表式がきっちりと導かれるのは線形の場合，即ち熱力学的力 $X_j(a)$ が $\{a_k\}$ の線形関数の場合だけである。

今，一般の非線形の場合にも(3)，(4)又は類似の表式で与えられる筈だという考えをやめてしまって，熱力学的力といった概念もそう普遍的なものではないんだと考えたらどうであろう。

我々は(3)，(4)に代るより一般的な表式(5)と共に，揺動散逸定理[2]

$$\langle\langle R_i(0)\,R_j(t)\rangle_{A(0)}\rangle=-\int da\,f^{eq}(a)\,a_i\,\alpha_{1j}(a) \tag{19}$$

を得ている。これは(2)程便利ではないが一般的な式である。

6.

最後に，別稿[6)]のスピンの場合の議論との関係にふれておこう。

今， Green の公式では(18)で示される効果が脱落している事を示したが，この項はスピンの場合に「動的効果」と呼んだ項であり，有限温度の議論には不可欠の項であった。「動的効果」を無視できるのは，高温極限であるが，この時には運動方程式を，熱浴から乱雑な運動を受けている確率方程式（O型ランジュバン方程式[1)]）と見做す事ができた。

前稿[1)]の二種類のランジュバン方程式という見方をすれば，Kirkwood, Green, Zwanzig の統計力学は，最初の発想が運動方程式を確率的方程式と見做すO型の立場に立つもので，簡単な近似でのみ成立するものであった。この近似とは正に(18)を無視する事にあり，スピンの場合について云えば高温極限に相当する。

参　考　文　献

1) 物性研究 20 (1973) 275.

2) Prog. Theor. Phys. 48 (1972), 1090 ；及び，引用文献.

3) M. S. Green, J. Chem. Phys. 20 (1952), 1281.

4) R. Zwanzig, Phys. Rev. 124 (1961), 983.

5) N. G. van Kampen, in "Fluction Phenomena in Solids," ed. R. E. Burgess, (Academic Press, 1957).

6) 物性研究, 20 (1973), 423 ；「スピンのブラウン運動V」§ 2, b。