Waals 力を求めるにも同様に考えればよい。それぞれの dielectric constant が ω の関数として知られているとすれば，それによって van der Waals 力が求められる。

もちろん，以上は何も van der Waals 力の計算に限ったことではない。要点は，thermodynamic な力が $\chi(\omega)$ から求められることである。これは何も新しいことではないが，重要な考え方であり，問題の物理的意味をはっきりさせるのによい。たまたま，ちょっとこのことを思い起す機会があったので，多少，注意を喚びたいと思って述べただけである。

マルコフ過程の変分原理と Onsager 原理について

京大理　長谷川　洋

§ 1. 歴史的背景と問題提起

線型非可逆過程の相反法則に関する二論文において，Onsager はその法則の背後にある「散逸極小」というべき変分原理を考察し，それが熱平衡における Boltzmann 原理の非平衡への延長であるとした。[1] 次の関係式がそれを示す。

$$\text{I}.\quad -\dot{s}(\dot{x}x) + \Phi(\dot{x}\dot{x}) = \min.$$

$$\text{II}.\quad k\log W(x\ t_0+\Delta t\,|\,x_0\,t_0) = \frac{1}{2}\left(s(x)+s(x_0)-\Phi(\dot{x}\dot{x})\Delta t\right)+\text{const}.$$

II は，極小原理 I の結果として得られる，法則の積分表現とみなしてよかろう。Onsager はこれが生起可能なあらゆる径路中最確のものを定めるという統計的解釈を与えた。（すなわち，W をそのような二時間合成確率とするとき，その対数が両端の時刻でのエントロピー s と I に現れた散逸関数 Φ とで表わされる。）

その後の経過

Hashitzume (1952)[1] : II を基礎として Langevin，Fokker−Planck 方程式を構成することを試みた。II の右辺の因子 $1/2$ の必要性を指摘。

Onsager−Machlup（1953）[3]：ガウス過程に対し I，II を基礎付けたもの。

II は次の様に書き改められた。

$$\mathrm{II}' \quad k \log W(x_2 t_2 | x_1 t_1) = \frac{1}{2}\left(s(x_2)+s(x_1)-\int_{t_1}^{t_2}(\Phi(\dot{x}\dot{x})+\Psi(XX))dt\right)$$

ここで，散逸関数の２種類Φ，Ψ の区別が登場した。しかし，ここで用いられたエントロピー概念は Einstein の揺動理論にもとづいており，Boltzmann 方程式に関連するH−関数としてのエントロピー（これを Gibbs エントロピーとよぶ）と直ちに結び付けられないことに注意する必要がある。

Green（1952）[4]：Fokker−Planck 方程式に関するH−定理。

Lebowitz−Bergmann（1957）[5]：二つの解に関するH−定理の拡張。

Gransdorff−Prigogine（1964）[6]：“universal evolution criterion[1]”。

Schlögl（1967）[7]：H−定理と“universal e. criterion”との関係。

Graham−Haken（1971）[8]：“detailed balance”と“potential condition”との関係。

Graham（1973）[9]：非線型領域での Onsager−Machlup 関数の表示。

Nakano（1974）[10]：非線型領域においてΦとΨとの区別成立を示唆。

問　題

ここでは，マルコフ過程（Fokker−Planck に限定する）にひそむエントロピー概念を Gibbs エントロピーとして定義し，Onsager−Machlup 理論との統一を目指す。その結果として，一般的な立場から Onsager 原理 I，II′ を基礎付けようとするものである。手段としては，Fokker−Planck 方程式と Schrödinger 方程式との形式的類似性を活用する。この事実はやはり多くの人々によって注目されて来た。重要な文献として Nelson（1966）[11]があげられる。ここでは非相対論的荷電粒子の電磁場中の運動に関する古典・量子力学と Langevin，Fokker−Planck 確率力学との対比を変分原理の立場から論じ，後者を特徴づける「作用」としてのエントロピーを明らかにしたいと思う。

§2. モ デ ル

問題を出来るだけ明瞭にとらえるため，もっとも簡単な F−P 方程式として

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x_\mu}(v_\mu \psi) + D\frac{\partial^2}{\partial x_\mu \partial x_\mu}\psi \equiv A\psi \tag{1}$$

を考察する。（$\mu = 1, 2 \cdots N$ で和の記号は省略している。以下同様）この逆方向方程式は

$$-\frac{\partial \tilde{\psi}}{\partial t} = v_\mu \frac{\partial \tilde{\psi}}{\partial x_\mu} + D\frac{\partial^2}{\partial x_\mu \partial x_\mu}\tilde{\psi} \equiv A^+ \tilde{\psi} \tag{2}$$

と書かれる。$D(>0)$ は（拡散）定数で，流れ速度 v_μ を一般的に x に関し非線型にとることによって非ガウス性を保持している。より一般的には，D を $D_{\mu\nu}(x)$ のように定数でない正値対称テンソルにすればよい（以下の議論で，形式的には，その場合にも成立するよう拡張することは容易である。）

（1）に対する Langevin 方程式は

$$\dot{x}_\mu = v_\mu(x) + F_\mu(t) \tag{3}$$

であり，

$$\langle F_\mu \rangle = 0, \quad \langle F_\mu(t)\, F_\nu(t+\tau) \rangle = 2D\,\delta_{\mu\nu}\,\delta(\tau) \tag{4}$$

が期待されることは云うまでもない。（（4）は決してガウス過程を意味するものでない！）

§3. Lagrange-Hamilton 定式化

ガウス過程での O-M 軌道に相当するものは，次の2階常微分方程式から決定される：

$$\ddot{x}_\mu = \dot{x}_\nu \left(\frac{\partial v_\mu}{\partial x_\nu} - \frac{\partial v_\nu}{\partial x_\mu}\right) + \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial x_\mu}\left(v_\nu v_\nu + 2D\frac{\partial v_\nu}{\partial x_\nu}\right) \tag{5}$$

これは，Lagrange 関数

$$L(\dot{x}x) = \frac{1}{4D}(\dot{x}_\mu - v_\mu)(\dot{x}_\mu - v_\mu) + \frac{1}{2}\frac{\partial v_\mu}{\partial x_\mu} \tag{6}$$

から，通常の力学と全く同様な変分原理（Hamilton 原理）によって導かれるものである。それは，もし“径路積分”の概念を用いるならば，それで表わされた確率分布において，その最確径路を定める原理に相当し，その確率分布の満すべき方程式が（1）であ

る。Lagrangian（6）を出発点として，そのような確率分布の時間発展を近似なしに（… 径路積分から“変分”で得られる最確径路とは一つの近似概念である…）与えるような変分原理は何であろうか。それは，古典力学の Lagrangian から量子力学的場（波動関数）に対する変分原理の Lagrangian functional に到達する筋道を忠実に follow することによって得られる筈である。ここでは結果のみ記そう。$A\psi_0 = 0$ なる ψ_0 を用いて，

$$\mathscr{L}\{\psi, \tilde{\psi}\} = \int\left(-\frac{1}{2}\log\frac{\psi}{\tilde{\psi}\psi_0}\right)\frac{\partial}{\partial t}(\psi\tilde{\psi})d\Omega - \int v_\mu\left(\frac{\partial}{\partial x_\mu}\left(-\frac{1}{2}\log\frac{\psi}{\tilde{\psi}\psi_0}\right)\right)\psi\tilde{\psi}d\Omega$$

$$+\left\{\begin{aligned} & -\frac{D}{4}\int\left(\frac{\partial}{\partial x_\mu}\log\frac{\psi}{\tilde{\psi}\psi_0}\right)\left(\frac{\partial}{\partial x_\mu}\log\frac{\psi}{\tilde{\psi}\psi_0}\right)\psi\tilde{\psi}\,d\Omega \\ & +\frac{D}{4}\int\left(\frac{\partial}{\partial \psi_\mu}\log\frac{\psi}{\psi_0}\right)\left(\frac{\partial}{\partial x_\mu}\log\frac{\psi}{\psi_0}\right)\psi\tilde{\psi}\,d\Omega \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

この Lagrangian functional に対し，変分関数 ψ, $\tilde{\psi}$ に関する次の変分

$$\delta\int_{t_1}^{t_2}\mathscr{L}\{\psi, \tilde{\psi}\}\,dt = 0 \tag{8}$$

（ただし両端での条件

$$\delta\int\psi\tilde{\psi}\,d\Omega_{t=t_1, t_2} = 0, \qquad \delta\int\left(\log\frac{\psi}{\tilde{\psi}\psi_0}\right)\psi\tilde{\psi}\,d\Omega_{t=t_1, t_2} = 0 \tag{9}$$

を満すものとする。）

が方程式（1），（2）と導くものである。なお，

$$S \equiv -\frac{1}{2}\log\frac{\psi}{\tilde{\psi}\psi_0}, \qquad \rho = \psi\tilde{\psi} \tag{10}$$

と定義するならば，ρ は密度，S は「作用」に相当し，ρ, S を変分関数とする変分の結果は（1），（2）に全く同等な Bohm 方程式を導く。われわれの確率力学においては，作用 S の期待値

$$<S> = \frac{1}{2}\int\left(-\log\frac{\psi}{\tilde{\psi}\,\psi_0}\right)\rho\, d\Omega \tag{11}$$

は $\frac{1}{2}\times$〔Gibbs entropy〕という意味を持ち，従って又，変分(8)の両端の条件(9)は，密度一定のもとにエントロピー一定として変分していることになる。

変分の結果，次の等式の成立が証明される。

$$\mathscr{L} = \frac{d}{dt}\int\left(-\frac{1}{2}\log\frac{\psi}{\tilde{\psi}\,\psi_0}\right)\psi\tilde{\psi}\, d\Omega = \frac{1}{2}\left(\Phi\{\psi\tilde{\psi}\} + \Psi\{\psi\}\right) > 0 \tag{12}$$

ここに

$$\Phi\{\psi\tilde{\psi}\} = \frac{D}{2}\int\left(\frac{\partial}{\partial x_\mu}\log\frac{\psi}{\tilde{\psi}\,\psi_0}\right)\left(\frac{\partial}{\partial x_\mu}\log\frac{\psi}{\tilde{\psi}\,\psi_0}\right)\psi\tilde{\psi}\, d\Omega \tag{13}$$

$$\Psi\{\psi\} = \frac{D}{2}\int\left(\frac{\partial}{\partial x_\mu}\log\frac{\psi}{\psi_0}\right)\left(\frac{\partial}{\partial x_\mu}\log\frac{\psi}{\psi_0}\right)\psi\tilde{\psi}\, d\Omega \tag{14}$$

と書かれたものが，O−Mの二種類の散逸関数に相当するものである。その理由をここでくわしく説明することは出来ないが，簡単に云えばO−M理論で

$\dot{x}_\mu$ を $-D\frac{\partial}{\partial x_\mu}\log\frac{\psi}{\tilde{\psi}\,\psi_0}$ とし，X_μ を $\frac{\partial}{\partial x_\mu}\log\frac{\psi}{\psi_0}$ としたものと考えてよい。

等式(12)は、順逆両方向の方程式(1)，(2)が同時に働く場合へのH− 定理の拡張(文献(5)を更に拡張)とみることが出来よう。実際，$\tilde{\psi} = 1$ とすれば $\Phi = \Psi$ であり，(12)は通常のH− 定理となる。これは，物理的には Onsager の基本概念 “aged system” に相当するものである。「散逸極小」原理は Lagrangian (7) において時間積分を行わずに $\tilde{\psi}$ のみについて変分を取り，その後 $\tilde{\psi} = 1$ とすることから得られる。(O−M のガウスの場合と全く同様) 最後に Onsager 原理 II′ に相当する等式は次の通り。

$$-\int(\log\tilde{\psi})\rho\, d\Omega_{t_2} - \int(\log\psi/\psi_0)\rho\, d\Omega_{t_1} = <S>_{t_2} + <S>_{t_1} - \int_{t_1}^{t_2}\frac{1}{2}(\Phi+\Psi)\, dt. \tag{15}$$

(ただし右辺の<S> では(11)式の定義で $\tilde{\psi} = 1$ としたものをとる。)

参 考 文 献

1) L.Onsager : Phys. Rev. 37 (1931) 405; ibid. 38 (1931) 2265.

2) N.Hashitzume: Prog. Theor. Phys. 8 (1952) 461; ibid 15 (1956) 369

3) L.Onsager and S.Machlup: Phys. Rev. 91 (1953) 1505; ibid 1512

4) M.S.Green: Journ. Chem. Phys. 20 (1952) 1281

5) J.L.Lebowitz and P.G.Bergmann : Ann. Phys. 1 (1957) 1

6) P.Glansdorff and I.Prigogine: Physica 30 (1964) 351

7) F.Schlögl: Ann. Phys. 45 (1967) 155

8) R.Graham and H.Haken: Z.Phys. 243 (1971) 289, ibid 245 (1971) 141

9) R.Graham: Springer Tracts in Modern Physics 66 (1973) Springer-Verlag

10) H.Nakano: Prog. Theor. Phys. 51 (1974) 1279

11) E.Nelson: Phys. Rev. 150 (1966) 1079

Statistical Mechanics of Non-Equilibrium Systems

— Extensive Property, Fluctuation and Nonlinear Response —

Masuo SUZUKI (Dept. of Physics, Univ. of Tokyo)

(to be submitted to Prog. Theor. Phys.)

1. Kubo's Ansatz: Extensive Property

$$P(X,t) = C\exp[\Omega\phi(x,t)],$$

for large Ω with $x = X/\Omega$; X = macrovariable.

2. When X is a Markoffian macrovariable,

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = \Gamma_M P(x,t) \quad ; \quad \Gamma_M = \text{time develop. op.}$$