Title	Van der Waals Force and the F-D Theorem
Author(s)	久保, 亮五
Citation	物性研究 (1975), 23(5): C38-C39
Issue Date	1975-02-20
URL	http://hdl.handle.net/2433/88899
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

Van der Waals Force and the F—D Theorem

東大理　久　保　亮　五

この研究会の本題とあまり関係はないが，ちょっとした remark をしたい。van der Waals Force の一般の導き方は，E.M.Lifshitz の論文や，また Abrikosov 等の例の教科書に出ている。本質的には同じことであるが，簡単な考え方としては F—D theorem を用いることができる。一般に，ハミルトニアンが

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + v\ X_1\ X_2$$

という形をもつとき，平衡における $\langle X_1\ X_2 \rangle$ を求めるには，外力として X_1, X_2 に conjugate なもの F_1, F_2 を考え，それに対する response として，たとえば

$$\chi_{21}(\omega) = \int_0^\infty dt\ e^{-i\omega t} \langle (X_1(0),\ X_2(t)) \rangle$$

を定義すると，F—D theorem から

$$\langle \{X_1 X_2\} \rangle = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{E_\beta(\omega)}{\omega}\ \mathrm{Im}\ \chi^s(\omega)\, d\omega$$

$$\chi^s(\omega) = \frac{1}{2}\left(\chi_{12}(\omega) + \chi_{21}(\omega)\right)$$

ところで，パラメタ v に conjugate な力は，

$$-\frac{\partial F}{\partial v} = -\langle X_1 X_2 \rangle$$

であるから，F—D theorem は直接に力を与えることになる。

たとえば，2個の中性分子が R なる距離にあって，fluctuate している dipole interaction をもっているとすれば，分子1に電場 F_1 をかけたときに分子2に誘起されるモーメントが知れるなら，$\chi_{21}(\omega)$ が知れ，これから van der Waals 力がすぐに求められる。

dipolar interaction に限らず，dipole—quadrupole quadrupole—quadrupole interaction による van der Waals 力，また，macro なものの間の van der

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。