Machlup-Onsager の extended entropy 概念と Mori 理論

阪大・工　　一　柳　正　和

§1．序

一昨年度（87年12月）の本研究会で並木（早大）らは，ブラウン運動の階層性に係わる興味ある報告を行った[1)]．本報告の目的は，この事を微視的に展開することである．まず第１に気づく事は，Mori 理論はブラウン運動論として見るとき，Wiener 過程を記述しているという点である．一見すると Mori 理論は relevant observables として $\boldsymbol{A}$ の代りに $\boldsymbol{B} = i[\boldsymbol{H},\boldsymbol{A}]$ を用いさえすれば，Ornstein-Uhlenbeck 過程を記述しているように考えられるかも知れない．この予想は限定された意味では正しい．しかし，我々の目的はこれら２つの基本的確率過程を時間スケールの違いによる階層性の視点で捉えたいのである．従って，我々の用いるべき手法は極めて物理的なものなのである．

通常我々が物理現象を統計力学的に解明しようとするときには，暗黙のうちに系の微視的力学がわかっていて Hamiltonian $\boldsymbol{H}$ こそ本物であるとしている．しかしながら，$\boldsymbol{H}$ 自体は諸現象によって基礎づけられるべき前提であり，理論の展開のうちに証明されるべき前提にちがいない．Hamiltonian の不明な現象を扱う場合の手法としてならば，並木らの指摘した図式（現象―現象論―中間段階理論―第１原理）は重要な視点である．統計力学の場合には，少なくとも熱平衡状態の近傍でならばFD 定理が成り立っているので，巨視的観測結果にも微視的力学（すなわち $\boldsymbol{H}$）が反映していると考えられている．FD 定理を手がかりにして $\boldsymbol{H}$ の構造を決めようとしている訳である．例えば，電気抵抗を微視的な Green 函数（ダイヤグラム法などを使って）を用いて計算することができるのは，FD 定理が成り立っているからなのである．熱平衡から遠く離れた状態に対してどのような FD 定理が成り立つのかは未だ証明がなされていない．FD 定理によって確立された $\boldsymbol{H}$ の構造が完全なものであるとするならば，現象の示す新味以外に非平衡統計力学の目標がないことになる．しかし，我々は前提とする「$\boldsymbol{H}$ の構造」を証明する理論展開を待望しているのである．

§2．熱力学の階層構造

Wiener 過程は，Onsager の線型熱力学の階層に属する．熱力学のもう１つの階層は，前世紀中頃に Maxwell が過渡現象として認識していたものである[2)]．このことを熱統計論的に示したのは Machlup と Onsager である[3)]．彼らの理論は，「熱力学的 entropy は示量変数だけでなく散逸的流束にも依存する」という要請によって特徴づけられる（extended entropy の仮定）．散逸的流束が示量的なものであるならば，この仮定は entropy の示量性を損うものでない．散逸的流束の緩和時間に比して十分短い時間内での熱力学的現象では，流束と他の示量変数とは独立なものとできよう．この要請のもとに展開された熱力学は Extended Irreversible Thermodynamics とよばれる[4)]．

Machlup-Onsager 理論にはもう１つ動機があった．それは，熱現象を扱うときの Fourier の法則が無限大の伝播速度をもつという難点を克服することであった．Fourier の法則で記述される定常状態に達するまでの緩和時間を τ とすると

$$\dot{\boldsymbol{q}} = -\frac{1}{\tau}(\boldsymbol{q} + \kappa \operatorname{grad} T) \tag{1}$$

が，一般化された Fourier の法則である．これは，Fourier の法則を非マルコフ化したものに他ならない．記憶効果を含む熱伝導係数は，例えば久保理論を用いて計算することができるであろう．しかしながら(1)式の緩和時間 τ の微視的理論という課題が残る．

(1)式が Ornstein-Uhlenbeck 型の Langevin 方程式になることは，散逸的流束 $\boldsymbol{q}$ は $\boldsymbol{q} = \dot{Q}$ (Q：heat) と定義されるので

$$\tau \ddot{Q} + \dot{Q} + \kappa \operatorname{grad} T = \xi \tag{2}$$

となることからわかる．但し，ξ は揺動力であり，その統計は

$$\langle \xi(t) \rangle = 0, \quad \langle \xi(t) \cdot \xi(t') \rangle = 2k_B T \delta(t-t')/\tau \tag{3}$$

で与えられているとする．並木らが強調するように，(1)式を τ 程度の時間スケールで平均してしまえば，Wiener 型の Langevin 方程式が得られる．

§3．初期 ensemble の導入と内積

前回の研究会で筆者は Kirkwood の時間平均操作について論じ，初期 ensemble を定義するときに有効であることを示した[5)]．そこで論じた事の本質は，Liouville-von Neumann 方程式の解を演算子代数 $\mathscr{A}$ の構造を利用して表現し，時間平均操作を施すならば，不可逆過程を記述できるということであった．物理的には，時間平均操作を operate することで，微視的なゆらぎを平均化して消去できるのである．従って，どの observables を relevant とし他を irrelevant とするかは，観測手段によって決まるとされる．

Extended irreversible thermodynamics にこの手法を用いるときには，relevant observablesのなかに流速を含めなければならない．その結果は，次のようになる［詳細は論文にゆずる：J. Phys. Soc.**59**('90)no.6］：

$$\ln D(t_0) = -\beta \boldsymbol{H} - \sum_{j=0}^{f} \boldsymbol{A}_j \cdot \boldsymbol{X}_j(t_0) - \sum_{j=0}^{f} [\mathrm{i}\boldsymbol{H}, \boldsymbol{A}_j] \cdot \boldsymbol{Y}_j(t_0) \tag{4}$$

このようにして得られたdensity matrixの重要な特徴の一つは，「$D(t_0)$は，t_0に関するalmost periodic函数である」ということである．その理由は，時間平均操作によって非常に短い周期の運動は消去されてしまっているからである．この性質を利用すると"$t_0 \to -\infty$"は初期時間についての時間平均として扱うことができるようになる．

結局，非平衡定常状態を記述するdensity matrixは

$$D = \lim_{t_0 \to -\infty} D(t_0) \tag{5}$$

で定義することができる．この定義の特徴は，一般に$[D,\boldsymbol{H}] \neq 0$であるので，散逸的流束を定義することができる点にある．

Mori理論[6]に従って，relevant observablesの空間$\mathscr{A}_{\mathrm{rel}}$で運動方程式を閉じさせるためには，まず内積を定義しなければならない．ここではKuboの公式を措定しながら，次のように定義する．

$$\langle \boldsymbol{A} : \boldsymbol{B} \rangle = \mathrm{Tr}\int_0^1 \mathrm{d}s D^{1-s} \boldsymbol{A} D^s \boldsymbol{B} \tag{6}$$

この内積は，次の性質をもつ；時間反転に対して

$$① \quad \langle \boldsymbol{A}(t), \dot{\boldsymbol{B}} \rangle \to -\langle \boldsymbol{A}(-t), \dot{\boldsymbol{B}} \rangle \tag{7}$$

$$② \quad \langle \boldsymbol{A}, \dot{\boldsymbol{B}} \rangle \to -\langle \dot{\boldsymbol{A}}, \boldsymbol{B} \rangle + \Delta[\boldsymbol{A} : \boldsymbol{B}], \tag{8}$$

但し

$$\Delta[\boldsymbol{A} : \boldsymbol{B}] = \int_0^1 \mathrm{d}s \mathrm{Tr}[D, \boldsymbol{H}] \{\boldsymbol{A} D^s \boldsymbol{B} D^{-s} + \boldsymbol{B} D^s \boldsymbol{A} D^{-s}\}. \tag{9}$$

§4．一般化されたLangevin方程式

Observablesの空間$\mathscr{A}$と内積が定まったので，Mori理論を再構成することは簡単である．Mori理論では，$\boldsymbol{K} \equiv \dot{\boldsymbol{A}} - \mathrm{i}\omega \boldsymbol{A}$がrandom forcesとみなされたが，我々の場合は$\dot{\boldsymbol{A}}$自身も独立変数としてrelevant自由度とみなすことになる．（従って，Moriの連分数法との関連は論じなければならないが，ここではこの主題は省略する．）

Relevant operatorを

$$\boldsymbol{B} = (\boldsymbol{A}_1,\ \boldsymbol{A}_2,\ \cdots,\ \boldsymbol{A}_f\,;\ \dot{\boldsymbol{A}}_1,\ \dot{\boldsymbol{A}}_2,\ \cdots,\ \dot{\boldsymbol{A}}_f) \tag{10}$$

と書くことにする．ここで$\boldsymbol{A}_j$の時間反転のパリティーはすべて正であるとした．

次に，projection operator Pを

$$\mathscr{P}\boldsymbol{G}(t) = \frac{\langle \boldsymbol{G}(t), \boldsymbol{B}^* \rangle}{\langle \boldsymbol{B}, \boldsymbol{B}^* \rangle} \cdot \boldsymbol{B} \tag{11}$$

と定義する．ここで，一般に内積の定義より $\langle \boldsymbol{A}_j, \dot{\boldsymbol{A}}_j \rangle \neq 0$ であることに注意されたい．従来の Kubo の内積を用いるならこのような量は当然ゼロである．このことは(8)式からもわかる．

一般化された Langevin 方程式は，Mori の algorithm を用いて導くことができる：

$$\dot{\boldsymbol{B}}(t) = \mathrm{i}\hat{\omega}\cdot\boldsymbol{B}(t) - \int_0^t \mathrm{d}s\boldsymbol{\phi}(s)\cdot\boldsymbol{B}(t-\mathrm{s}) + \boldsymbol{f}(t), \tag{12}$$

但し

$$\mathrm{i}\hat{\omega} = \langle \dot{\boldsymbol{B}}, \boldsymbol{B}^* \rangle \cdot \langle \boldsymbol{B}, \boldsymbol{B}^* \rangle^{-1}, \tag{13}$$

$$\boldsymbol{f}(t) = \exp\{\mathrm{i}(1-\mathscr{P})Lt\}(1-\mathscr{P})\mathrm{i}L\boldsymbol{B}, \tag{14}$$

$$\boldsymbol{\phi}(t) = -\langle \boldsymbol{B}, \mathrm{i}Lf^*(t) \rangle / \langle \boldsymbol{B}, \boldsymbol{B}^* \rangle. \tag{15}$$

形式は，Mori 理論と同じものになっている．具体的に，変数が一個の場合に，この結果を適用すると次のようになっていることがわかる．

$$\begin{aligned}&\ddot{Q}(t) - Q(t)\langle \ddot{Q}, [Q] \rangle - \dot{Q}(t)\langle \ddot{Q}, [\dot{Q}] \rangle \\ &- \int_0^t \mathrm{d}s\{\langle \mathrm{i}Lf(s), [Q] \rangle Q(t-s) + \langle \mathrm{i}Lf(s), [\dot{Q}] \rangle \dot{Q}(t-s)\} = f(t),\end{aligned} \tag{16}$$

$$f(t) = \exp\{\mathrm{i}(1-\mathscr{P})Lt\}\cdot[\ddot{Q} - Q\langle \ddot{Q}, [Q] \rangle - \dot{Q}\langle \ddot{Q}, [\dot{Q}] \rangle]. \tag{17}$$

但し

$$[Q] = \{Q\langle \dot{Q}, \dot{Q} \rangle - \dot{Q}\langle \dot{Q}, Q \rangle\} / \{\langle \dot{Q}, \dot{Q} \rangle\langle Q, Q \rangle - \langle \dot{Q}, Q \rangle\langle Q, \dot{Q} \rangle\},$$

$$[\dot{Q}] = \{\dot{Q}\langle Q, Q \rangle - Q\langle Q, \dot{Q} \rangle\} / \{〃\}$$

である．

(16)式は Ornstein-Uhlenbeck 過程を記述する Quantum Langevin 方程式である．この方程式は２つの特筆すべき性質をもつことがわかる．その第一は，記憶効果を表わす項が２種類になってきていることであり，もう一つは，damping の効果として $\dot{Q}(t)\langle \ddot{Q}, [\dot{Q}] \rangle$ の項を含んでいることである．この効果は初期 ensemble のとり方に依存したものであり，kinematic な効果である．

参 考 文 献

1） 並木美喜雄他：研究会報告「進化の力学…」(1988年)
2） C. Maxwell: Phil. Trans. R. S. **157**(1867)49.
3） S. Machlup and L. Onsager: Phys. Rev. **91**(1953)1512.
4） D. Jou et al: Rep. Prog. Phys. **51**(1988)1105.
5） M. Ichiyanagi: J. Phys. Soc. Jpn. **58**(1989)2297, 2305 and 2727.
6） H. Mori: Prog. Theor. Phys. **33**(1965)423.