

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 fluctuating part $F(t)$ である。したがって粒子の運動方程式は

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

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

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

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：

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

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、分子配置は変ってしまうから、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。したがって $F(t)$ の分布則は形式的に

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

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：

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

(13.3) によれば、 $\overline{p(t)} = 0$ および

$$\begin{aligned} \overline{p(t_1)p(t_2)} &= \int_0^\infty ds_1 \int_0^\infty ds_2 e^{-(s_1+s_2)/t_c} \overline{F(t_1-s_1)F(t_2-s_2)} \\ &= 2D_p \int_0^\infty dt \int_{-2t}^{2t} ds e^{-2t/t_c} S(t_1-t_2-s) \\ &\quad (s_1 = t+s/2, s_2 = t - \frac{s}{2}) \\ &= 2D_p \int_0^\infty ds \int_0^\infty dt e^{-2t/t_c} \{\delta(t_1-t_2-s) + \delta(t_1-t_2+s)\} \\ &= D_p t_c e^{-|t_1-t_2|/t_c} \end{aligned}$$

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：

$$D_p = \frac{mkT}{t_c} = \zeta kT. \quad (13.7)$$

この式は Einstein relation と呼ばれている。(13.5) によるとこれは friction constant 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 統計現象中に入っている。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。Schrodinger 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、fluctuation 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 が入って

橋爪夏樹

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、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 $\hat{f}_\mu^{(0)}(t)$, $\mu=1, 2, \dots, N$ に対する式には N 個の rapidly varying variables $\hat{f}_\mu^{(1)}(t)$, $\mu=1, 2, \dots, N$ が現れるであろう。この手続きは繰返されるから、一般に $\hat{f}_\mu^{(j)}(t)$, $\mu=1, 2, \dots, N$ に対する Langevin 方程式中に如何にして $\hat{f}_\mu^{(j+1)}(t)$, $\mu=1, 2, \dots, N$ 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

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

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

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

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

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

(14.3)

に従うとする。新しい Liouville operator $\mathcal{L}^{(j)}$ は物理的な要求から damping 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 $\mathcal{P}^{(j)}$ とする。 $\hat{f}_\mu^{(j)}$ を slowly varying part と rapidly varying part とに分離することを $\mathcal{P}^{(j)}$ 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 $\rho^{(j)} \hat{f}_\mu^{(j)}(t)$ 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:

$$\rho^{(j)} \hat{f}_\mu^{(j)}(t) \equiv \sum_{\nu=1}^N \psi_{\mu\nu}^{(j)}(t) \hat{f}_\nu^{(j)} \quad (14.4)$$

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 $\{1 - \rho^{(j)}\} \hat{f}_\mu^{(j)}(t)$ を

$$\{1 - \rho^{(j)}\} \hat{f}_\mu^{(j)}(t) \equiv \int_0^t ds \sum_{\nu=1}^N \psi_{\mu\nu}^{(j)}(s) \hat{f}_\nu^{(j+1)}(t-s) \quad (14.5)$$

の形にとると好都合であることが予想されよう。(14.4) (14.5) の和

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

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、 $\rho^{(j)}$ は $\hat{f}_\mu^{(j)}$, $\mu=1, 2, \dots, N$ 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:

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

$c_{\kappa\nu}^{(j)}$ 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:

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

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

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

$$(II) (\alpha \hat{A}, \hat{B}) = \alpha (\hat{A}, \hat{B}),$$

$$(III) (\hat{A}, \hat{B})^* = (\hat{B}, \hat{A}), \quad (\text{Hermitian symmetry}) \quad (14.9)$$

$$(IV) (\hat{A}, \hat{A}) \geq 0, \quad (\text{positive definiteness})$$

$$(V) (\mathcal{L}\hat{A}, \hat{B}) = (\hat{A}, \mathcal{L}\hat{B}), \quad (\text{Hermitian property of } \mathcal{L})$$

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、

$$\psi_{\mu\nu}^{(j)}(t) = \sum_{\kappa=1}^N (\hat{f}_{\mu}^{(j)}(t), \hat{f}_{\kappa}^{(j)}) c_{\kappa\nu}^{(j)} \quad (14.10)$$

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、 $\psi_{\mu\nu}^{(j)}(t)$ は力学変数 $\hat{f}_{\mu}^{(j)}(t)$ 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：

$$\psi_{\mu\nu}^{(j)}(0) = \delta_{\mu\nu}. \quad (14.11)$$

(14.9)によると、 $(\mathcal{L}^{(j)}\hat{A}, \hat{B}) = (\hat{A}, \mathcal{L}^{(j)}\hat{B}) = (\hat{A}, \mathcal{L}^{(j)}\hat{B})$ や $c_{\mu\nu}^{(j)*} = c_{\nu\mu}^{(j)}$ 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：

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

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

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

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

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：

$$\sum_{\nu=1}^N \left[\left\{ \frac{d\psi_{\mu\nu}^{(j)}(t)}{dt} - \psi_{\mu\nu}^{(j)}(t) \mathcal{L}^{(j)} \right\} \hat{f}_{\nu}^{(j)} - \int_0^t ds \psi_{\mu\nu}(s) \mathcal{L}^{(j+1)}(t-s) \right] = 0, \quad (14.13)$$

$$\sum_{\nu=1}^N \left(\left\{ \frac{d}{dt} - \{1 - \mathcal{L}^{(j)}\} \mathcal{L}^{(j)} \right\} \int_0^t ds \psi_{\mu\nu}^{(j)}(s) \hat{f}_{\nu}^{(j+1)}(t-s) - \psi_{\mu\nu}^{(j)}(t) \{1 - \mathcal{L}^{(j)}\} \hat{f}_{\nu}^{(j)} \right) = 0 \quad (14.14)$$

先づ (14.14) を考える。これは新しい Liouville operator $\mathcal{L}^{(j+1)}$ が

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

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

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

$$(14.16)$$

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：

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

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：

$$\boxed{\hat{f}_{\mu}^{(j+1)} \equiv i \mathcal{L}^{(j+1)} \hat{f}_{\mu}^{(j)} = \{1 - \mathcal{L}^{(j)}\} i \mathcal{L}^{(j)} \hat{f}_{\mu}^{(j)}}. \quad (14.17)$$

(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 $\hat{f}_{\mu}^{(j)}$ は直交することが証明される。：

$$(\hat{f}_{\mu}^{(j)}, \hat{f}_{\nu}^{(k)}) = 0, \quad \text{if } j \neq k. \quad (14.18)$$

(14.9) の (III) によれば、上式を $k = 0, 1, \dots, j-1$ に対してのみ証明すれ

橋爪夏樹

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

$$\begin{aligned} (\hat{f}_\mu^{(j)}, \hat{f}_\nu^{(j-1)}) &= (\{1 - \mathcal{D}^{(j)}\} i\mathcal{L}^{(j-1)} \hat{f}_\mu^{(j-1)}, \hat{f}_\nu^{(j-1)}) \\ &= (i\mathcal{L}^{(j-1)} \hat{f}_\mu^{(j-1)}, \{1 - \mathcal{D}^{(j-1)}\} \hat{f}_\nu^{(j-1)}) = 0. \end{aligned}$$

この結果は $\mathcal{D}^{(j)} \hat{f}_\nu^{(j-1)} = 0$ 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。：

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

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：

$$\mathcal{D}^{(j)} \hat{f}_\mu^{(k)} = \delta_{j,k} \hat{f}_\mu^{(k)}, \quad \mathcal{D}^{(j)} \mathcal{D}^{(k)} = \delta_{j,k} \mathcal{D}^{(k)}. \quad (14.19)$$

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

$$\mathcal{L}^{(j)} = \{1 - \mathcal{D}^{(j-1)}\} \dots \{1 - \mathcal{D}^{(1)}\} \{1 - \mathcal{D}^{(0)}\} \mathcal{L} = \{1 - \sum_{k=0}^{j-1} \mathcal{D}^{(k)}\} \mathcal{L}. \quad (14.20)$$

これを使うとまた次式が証明できる：

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

運動方程式 (14.3) の解が

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

であることに注意すると、 $k=0, 1, \dots, j-1$ では直ちに証明される：

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

すなわち $\hat{f}_\mu^{(j)}(t)$ の運動は $\hat{f}_\nu^{(k)}$, $k=0, 1, \dots, j-1$ 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

$$\begin{aligned} \rho^{(j)} \mathcal{L}^{(j)} \hat{f}_{\mu}^{(j)} &\equiv \sum_{\nu=1}^N \omega_{\mu\nu}^{(j)} \hat{f}_{\nu}^{(j)}, \\ \therefore \omega_{\mu\nu}^{(j)} &= \sum_{\kappa=1}^N (\mathcal{L}^{(j)} \hat{f}_{\mu}^{(j)}, \hat{f}_{\kappa}^{(j)}) c_{\kappa\nu}^{(j)} \end{aligned} \quad (14.23)$$

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。:

$$\begin{aligned} \sum_{\nu=1}^N \left\{ \frac{d\Psi_{\mu\nu}^{(j)}(t)}{dt} - \sum_{\kappa=1}^N \Psi_{\mu\kappa}^{(j)}(t) i\omega_{\kappa\nu}^{(j)} \right\} \hat{f}_{\nu}^{(j)} - \int_0^t ds \Psi_{\mu\nu}^{(j)}(s) \rho^{(j)} i\mathcal{L}^{(j)} \hat{f}_{\nu}^{(j+1)}(t-s) \} \\ = 0. \end{aligned}$$

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、

$$\begin{aligned} \frac{d\Psi_{\mu\nu}^{(j)}(t)}{dt} - \sum_{\kappa=1}^N \Psi_{\mu\kappa}^{(j)}(t) i\omega_{\kappa\nu}^{(j)} - \int_0^t ds \sum_{\kappa=1}^N \sum_{\lambda=1}^N \Psi_{\mu\kappa}^{(j)}(s) \rho^{(j)} i\mathcal{L}^{(j)} \hat{f}_{\lambda}^{(j+1)}(t-s), \hat{f}_{\lambda}^{(j)} c_{\lambda\nu}^{(j)} = 0. \end{aligned} \quad (14.24)$$

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

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

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:

$$\begin{aligned} (\mathcal{L}^{(j)} \hat{f}_{\kappa}^{(j+1)}(t), \hat{f}_{\lambda}^{(j)}) &= (\hat{f}_{\kappa}^{(j+1)}(t), \mathcal{L}^{(j)} \hat{f}_{\lambda}^{(j)}) \\ &= (\hat{f}_{\kappa}^{(j+1)}(t), \mathcal{L} \hat{f}_{\lambda}^{(j)}), \end{aligned}$$

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

但し (5.21) から得られる $\rho^{(\kappa)} \hat{f}_{\kappa}^{(j)}(t) = 0, \kappa = 0, 1, 2, \dots, j-1$ を第二式で使った。かくして

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

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

と書ける。 $\rho^{(j)} \hat{f}_\kappa^{(j+1)}(t) = 0$ は先に使った式である。上式で $1 - \rho^{(j)}$ 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、

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

なる量を導入すれば、(14.24) は次の形に書ける：

$$\frac{d\psi_{\mu\nu}^{(j)}(t)}{dt} - \sum_{\kappa=1}^N \psi_{\mu\kappa}^{(j)}(t) i \omega_{\kappa\nu}^{(j)} + \int_0^t ds \sum_{\kappa=1}^N \sum_{\sigma=1}^N \psi_{\mu\kappa}^{(j)}(s) \psi_{\kappa\sigma}^{(j+1)}(t-s) \Delta_{\sigma\nu}^{(j+1)} = 0. \quad (14.27)$$

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) によつて運動方程式 (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

$$\varepsilon_{\mu\nu}^{(j)}(z) \equiv \int_0^t dt e^{-zt} \psi_{\mu\nu}^{(j)}(t)$$

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：

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

これから $\varepsilon_{\mu\nu}^{(j)}(z)$ に対する連分数展開を得て、その中には ω 及び Δ なる時間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 の収穫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つたから、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

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

(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 $\hat{f}_\mu^{(j)}(t)$ 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 $E^{(j)}(z)$ 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 $\int_0^{t'} dt' \sum_{\mu} \psi_{\lambda\mu}^{(j)}(t-t')$ を行えば、部分積分により (14.11) を使つて、

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

を得るから、(14.30) は次の形に書きかえられる。：

$$\begin{aligned} \hat{f}_\lambda^{(j)}(t) - \sum_{\mu} \{ \psi_{\lambda\mu}^{(j)}(t) \hat{f}_\mu^{(j)}(t) + \int_0^t dt' \psi_{\lambda\mu}^{(j)}(t') \hat{f}_\mu^{(j+1)}(t-t') \} \\ = - \sum_{\mu} \int_0^t dt' \left\{ \frac{d\psi_{\lambda\mu}^{(j)}(t')}{dt'} \hat{f}_\mu^{(j)}(t-t') + \psi_{\lambda\mu}^{(j)}(t-t') \sum_{\nu} \{ -i\omega_{\mu\nu}^{(j)} \hat{f}_\nu^{(j)}(t') \right. \right. \\ \left. \left. + \int_0^{t'} ds \sum_{\sigma} \psi_{\mu\sigma}^{(j+1)}(s) \Delta_{\sigma\nu}^{(j+1)}(s) \Delta_{\sigma\nu}^{(j+1)}(t'-s) \} \hat{f}_\nu^{(j)}(t'-s) \right\}. \end{aligned} \quad (14.31)$$

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、

$$\begin{aligned} - \sum_{\mu} \int_0^t dt' \left\{ \frac{d\psi_{\lambda\mu}^{(j)}(t')}{dt'} + \sum_{\kappa} \psi_{\lambda\kappa}^{(j)}(t') \{ -i\omega_{\kappa\mu}^{(j)} \} \right\} \hat{f}_\mu^{(j)}(t-t') \\ - \sum_{\mu, \kappa} \int_0^t dt' \int_0^{t'} ds \psi_{\lambda\mu}^{(j)}(t-t') \sum_{\sigma} \psi_{\kappa\sigma}^{(j+1)}(s) \Delta_{\sigma\mu}^{(j+1)}(s) \Delta_{\sigma\mu}^{(j+1)}(t'-s) \hat{f}_\mu^{(j)}(t'-s) \} \end{aligned}$$

橋爪夏樹

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、

$$\begin{aligned}
 & -\sum_{\mu, \kappa} \int_0^t ds' \int_{s'}^t dt'' \psi_{\sigma \kappa}^{(j)}(s') \sum_{\sigma} \psi_{\kappa \sigma}^{(j+1)}(t'' - s') \Delta_{\sigma \mu}^{(j+1)} \hat{f}_{\mu}^{(j)}(t - t'') \\
 & = -\sum_{\mu, \kappa} \int_0^t dt'' \int_0^t ds' \dots\dots\dots
 \end{aligned}$$

と書けるから、(14.31) の右辺は

$$\begin{aligned}
 & -\sum_{\mu} \int_0^t dt' \left[\frac{d\psi_{\lambda \mu}^{(j)}(t')}{dt} + \sum_{\kappa} \psi_{\lambda \kappa}^{(j)}(t') \{-i\omega_{\kappa \mu}^{(j)}\} \right. \\
 & \left. + \sum_{\kappa} \int_0^{t'} ds \psi_{\lambda \kappa}^{(j)}(s) \sum_{\sigma} \psi_{\kappa \sigma}^{(j+1)}(t' - s) \Delta_{\sigma \mu}^{(j+1)}(t' - s) \right] \hat{f}_{\mu}^{(j)}(t - t')
 \end{aligned}$$

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 $j = 0, 1, \dots$ に対して hierarchy of Langevin equations を作っている。したがって (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 fluctuating 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 $\Delta_{\mu\nu}^{(j)}$ 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らう。

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 を拾うようになっている限り、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る。なお、その際、出発点となる力学変数の組 $\hat{f}_\mu^{(0)}$, $\mu=1, 2, \dots, N$ 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、Kubo 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

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

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 $\langle \dots \rangle$ 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 stage で外場に対するのと同型の現象論の式を満たすであろう。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。

橋爪夏樹

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

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

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

を導入すると、(15.2) は (5.34) を使って次の形に書ける。：

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

或は (14.29) によれば、

$$\hat{\mathcal{J}}_{\mu}(\omega) = \sum_{\nu} \sum_{\kappa} \mathcal{E}_{\mu\kappa}^{(0)}(i\omega) \left(\frac{ne^2}{m_{\text{eff}} \mu\nu} \right) \hat{\mathcal{J}}_{\nu}(\omega). \quad (15.4)$$

$\hat{f}_{\mu}^{(1)}$ 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 $\mathcal{J}_{\nu}(\omega)$ に比例するように書いてある。したがつて (15.4) は Ohm の法則の形になっている。conductivity tensor は次式で与えられる：

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

この表式が Kubo formula (15.1) と一致するためには

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

でなければならない。特に上式で $t=0$ とおくと、(14.8) を使って、

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

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：

$$(\hat{A}, \hat{B}) \equiv \int_0^\beta \frac{d\lambda}{\beta} \langle \hat{B} \hat{A} (i\hbar\lambda) \rangle. \quad (15.8)$$

この定義によると、(15.7) に次の形に書ける：

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

したがってまた (15.5) は次の形に書ける：

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

Note この節の議論は H. Mori : Prog. Theor. Phys. 34 (1965) 39 9 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の廻転ブラウン運動する場合の Langevin 方程式は

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

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、 r は gyromagnetic ratio, H_0 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。 $\times$ 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なければ、 $M(t)$ に比例する減衰項と、それに組合わさるべき fluctuating field とを加えれ

橋爪夏樹

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

$$\eta = \frac{1}{kT} \int_0^\infty \langle r H_\perp(t) r H_\perp(0) \rangle dt \quad (16.2)$$

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 に入っている。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る。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る。

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っ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 のもとになったもので、Н. Н. Боголюбов-Ю. А. Митропольский: Асимптотические Методы в Теории Неопери Нелинейных 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. Stratonovich - 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 Universities' Summer School), Oliver & Boyd, 1962 中にある H. B. Callen : The Fluctuation - Dissipation Theorem and Irreversible Thermodynamics をも参照。