

巨視変数の揺らぎに関する Onsager-Machlup 理論の微視的基礎

小出純、福田礼次郎
慶応義塾大学理工学部物理学科
223-8522 横浜市港北区日吉 3-14-1

Abstract

巨視変数の揺らぎに関する Langevin 方程式を K.Chou et.al. の非平衡母関数による方法に基づいて微視的理論から導出し、得られた Langevin 方程式を断熱展開することにより Onsager-Machlup の理論の基礎となった形が得られることを示す。

§1 はじめに

この研究の目的は不可逆過程の現象論である Onsager-Machlup (OM) の理論を微視的な理論から基礎づけることにある。

OM 理論は線型不可逆過程に関する現象論である。線型非可逆過程とは系を記述する巨視変数の時間微分と熱力学的力の間に線型関係の成立する現象であり、経験的には多くの現象がこれに属すると考えられている。Onsager [1] は線型係数の相反関係を証明し、更にエントロピー及び散逸関数を 2 時刻確率分布と結び付ける関係 (Onsager の原理) を提唱した。Onsager と Machlup [2] は巨視変数を確率過程として取り扱い、遷移確率などの計算を行うことで、Onsager の原理に対する裏付けを与えた。彼らは熱平衡系での巨視変数の揺らぎをランジュバン方程式に従うガウス型のマルコフ過程と考え、揺らぎの経路に対する確率分布汎関数を与えて経路積分による定式化を可能にした。

本稿では非平衡母関数の方法によるランジュバン方程式の導出法と OM 理論におけるランジュバン方程式の定式化の類似点に着目して、前者から後者が自然な形で導かれることを示す。このためにまず非平衡母関数の手法によるランジュバン方程式の微視的理論からの導出についてまとめ、次に得られたランジュバン方程式を断熱展開することで OM 理論におけるものと一致した形に変形して行く。

ランジュバン方程式の微視的な理論からの導出にはいくつかの方法が知られているが [3], ここで用いる非平衡母関数による導出は Chou et al.[4] の手法に基づいており、マクロ変数のグリーン関数の生成母関数がランジュバン方程式の特性汎関数と類似した形を持つことに着目する。微視的自由度としてスカラー・ボゾン場を、マクロ変数として複合演算子の空間平均を考え、非平衡母関数の経路積分表示において微視的自由度に関する積分を形式的に実行し、巨視的自由度の積分として表示するとマクロ変数の定義される体積 v の因子のため停留位相近似が有効となる。 $O(1/v)$ を無視する近似で停留経路はマクロ変数の期待値そのものとなり、次の近似でランジュバン方程式はそのまわりの揺らぎを記述するものとして導出される。

断熱展開は一種の時間スケールに関する粗視化であり、ここで用いた方法は福田 [5] による時間依存のギンツブルグ-ランダウ方程式の導出に従うものである。マクロ変数の期待値はゆっくりと変化するとし、その運動方程式を時刻 t のまわりで展開し、更に時間微分の数で展開する。運動方程式を時刻 t の量のみで表現してしまい、記憶効果無くしてマルコフ的な形を取り出す。この操作に加えて初期の平衡を仮定すれば、運動方程式を平衡系における熱力学ポテンシャルと関係づけることが可能となり、ランジュバン方程式の系統的な力の部分が熱力学的力で表される。結果 OM 理論に現れたランジュバン方程式の形が得られるのである。

以下では、まず §2 で OM 理論におけるランジュバン方程式の定式化についてまとめ、特性汎関数の経路積分表示を行う。次に特性汎関数との対応を見ながら §3 では非平衡母関数の方法によるマクロ変数のランジュバン方程式の導出についてまとめる。そして §4 で得られたランジュバン方程式の断熱展開を行い、OM 理論の基礎となったランジュバン方程式を導出する。

§2 Onsager-Machlup の理論

まず簡単に Onsager-Machlup (OM) の理論の枠組みをまとめておこう。OM 理論は熱平衡系での巨視変数の揺らぎを確率過程としてとらえ、ランジュバン方程式によってそれを記述する。その際に経路積分による定式化を行った点に特徴があり、ここではそれを用いてランジュバン方程式の特性汎関数の表式を導いておく。

2.1 Onsager-Machlup の揺らぎの理論

マクロ変数の組 $\alpha_1, \dots, \alpha_n$ で記述されるような孤立系を考える。(OM 理論では示量変数そのものを扱っているが、後の対応のため示量変数を体積 v で割ったものとしてマクロ変数を定義して、これを用いる。) エントロピーはマクロ変数の関数として表されるとし、マクロ変数の平衡値は簡単のため 0 としておく。

単位体積あたりのエントロピーを s と書き、熱力学的力を $\partial s / \partial \alpha_i$ で定義して、次のような現象論的線型関係の成立を仮定する。

$$\dot{\alpha}_i = L_{ij} \frac{\partial s}{\partial \alpha_j}, \quad \text{or} \quad \frac{\partial s}{\partial \alpha_i} = D_{ij} \dot{\alpha}_j. \quad (2.1)$$

ここで L, D は正定値行列で $L = D^{-1}$ を満たす。(以下, 繰り返された添え字については和を取る。) この式の意味するところは系が時間発展とともにエントロピー最大に向かうということである。式 (2.1) に従うような現象を線型不可逆過程といい, 系の微視的可逆性を仮定するなら Onsager の相反関係 $L_{ij} = L_{ji}$, 或いは $D_{ij} = D_{ji}$ が成立する。

Onsager と Machlup は熱平衡状態でのマクロ変数の揺らぎをガウス型のマルコフ過程であると仮定して, 次のようなランジュバン方程式から出発した。

$$D_{ij} \dot{\alpha}_j(t) - \frac{\partial s}{\partial \alpha_i(t)} = \theta_i(t). \quad (2.2)$$

ここで θ は期待値が $\langle \theta_i \rangle = 0$ を満たすランダム力である。マクロ変数がガウス過程であることからエントロピーは α について 2 次形式となり, $s(\alpha) = \frac{1}{2} s_{ij} \alpha_i \alpha_j$ と表現されるので熱力学的力は $\frac{\partial s}{\partial \alpha_i} = s_{ij} \alpha_j$ となる。従ってランジュバン方程式 (2.2) は α について線型となり, ランダム力 θ もガウス過程ということになる。さらにマルコフ性の仮定からランダム力 θ は白色ガウス過程ということになり, その相関は揺動散逸定理の要請により

$$\langle \theta_i(t) \theta_j(s) \rangle = \frac{2k}{v} D_{ij} \delta(t-s), \quad (2.3)$$

を満たす。(k はボルツマン定数。)

式 (2.3) によって $\theta(t)$ に対する確率分布汎関数が完全に決まり,

$$p[\theta] \propto \exp \left\{ -\frac{v}{4k} \int_{t_1}^{t_F} dt L_{ij} \theta_i \theta_j \right\}, \quad (2.4)$$

となる。

すると式 (2.2) を θ から α への変数変換と見なして, α に対する初期条件 $\alpha(t_1) = \alpha_1$ の条件付き確率分布汎関数 $p[\alpha(t)|\alpha_1]$ を得ることが出来る。ランジュバン方程式が線型であったことから変数変換のヤコビアンは単なる定数となり,

$$p[\alpha(t)|\alpha_1] \propto \exp \left\{ -\frac{v}{4k} \int_{t_1}^{t_F} dt L_{ij} \left(D\dot{\alpha} - \frac{\partial s}{\partial \alpha} \right)_i \left(D\dot{\alpha} - \frac{\partial s}{\partial \alpha} \right)_j \right\}, \quad (2.5)$$

が得られる。ここで $D\dot{\alpha}$ について行列表示を用いた。Onsager と Machlup はこれを用いて, 2 時刻確率分布などを経路積分によって計算しているが, ここでは特性汎関数を経路積分表示することを考えよう。これが §3 で微視的理論における非平衡母関数と対応づけられるものとなる。

2.2 ランジュバン方程式の特性汎関数

特性汎関数の定義は

$$\Xi[j] \equiv \left\langle \exp \left(i \int_{t_1}^{t_F} dt j(t) \alpha(t) \right) \right\rangle \quad (2.6)$$

$$= \int d\alpha_1 w_1(\alpha_1) \int_{\text{I.C.}} [d\alpha] p[\alpha(t)|\alpha_1] \exp \left(i \int_{t_1}^{t_F} dt j_i(t) \alpha_i(t) \right), \quad (2.7)$$

で与えられる。 w_1 は α の初期分布であり, 'I.C.' は初期条件 $\alpha(t_1) = \alpha_1$ のもとで積分が行われることを示す。確率分布汎関数に対する (2.5) の表式を用いれば,

$$\Xi[j] \propto \int d\alpha_1 w_1(\alpha_1) \int_{\text{I.C.}} [d\alpha] \exp \left(i \int_{t_1}^{t_F} dt j_i \alpha_i \right) \exp \left\{ -\frac{v}{4k} \int_{t_1}^{t_F} dt L_{ij} \left(D\dot{\alpha} - \frac{\partial s}{\partial \alpha} \right)_i \left(D\dot{\alpha} - \frac{\partial s}{\partial \alpha} \right)_j \right\}, \quad (2.8)$$

と表される。ここで補助変数 $\tilde{\alpha}$ を導入し, 特性汎関数を一般化する。

$$\text{const} = \int [d\tilde{\alpha}] \exp \left\{ -vk \int_{t_1}^{t_F} dt D_{ij} \left(\tilde{\alpha}_i + \frac{i}{2k} L_{ii'} \left(D\dot{\alpha} - \frac{\partial s}{\partial \alpha} \right)_{i'} \right) \left(\tilde{\alpha}_j + \frac{i}{2k} L_{jj'} \left(D\dot{\alpha} - \frac{\partial s}{\partial \alpha} \right)_{j'} \right) \right\}, \quad (2.9)$$

を特性汎関数に乗じて, $v\tilde{\alpha}$ に共役な外源 $\tilde{j}$ を挿入してやると, Ξ は j と $\tilde{j}$ の汎関数として

$$\Xi[j, \tilde{j}] \propto \int d\alpha_1 w_1(\alpha_1) \int_{\text{I.C.}} [d\alpha] \int [d\tilde{\alpha}] \exp \left(i \int_{t_1}^{t_F} dt (j_i \alpha_i + \tilde{j}_i v \tilde{\alpha}_i) \right)$$

$$\begin{aligned} & \times \exp \left\{ -v \int_{t_1}^{t_F} dt \left(k D_{ij} \tilde{\alpha}_i \tilde{\alpha}_j + i \tilde{\alpha}_i \left(D \dot{\alpha} - \frac{\partial s}{\partial \alpha} \right)_i \right) \right\} \\ & \propto \int d\alpha_1 w_1(\alpha_1) \int_{\text{I.C.}} [d\alpha] \exp \left(i \int_{t_1}^{t_F} dt j_i \alpha_i \right) \end{aligned} \quad (2.10)$$

$$\times \exp \left\{ -\frac{v}{4k} \int_{t_1}^{t_F} dt L_{ij} \left(D \dot{\alpha} - \frac{\partial s}{\partial \alpha} - \tilde{j} \right)_i \left(D \dot{\alpha} - \frac{\partial s}{\partial \alpha} - \tilde{j} \right)_j \right\}, \quad (2.11)$$

という形になる。式 (2.11) から $\tilde{j}$ が α に対する物理的外力を、また式 (2.10) から $\tilde{\alpha}$ がランダム力に共役な量を表すものとなっていることがわかる。

§3 マクロ変数のランジュバン方程式の微視的導出

ここでは非平衡母関数の方法によるランジュバン方程式の導出についてまとめる。ここでの導出法は基本的に Chou et al.[4] に従うものである。

3.1 非平衡母関数

ここでは簡単のため微視的な自由度としてエルミートなボゾン場を、巨視的な変数として複合演算子の空間平均を考える。シュレーディンガー表示で場の変数を $\hat{\varphi}(\mathbf{x})$ として、マクロ変数を

$$\hat{Q} \equiv \frac{1}{v} \int_{\Omega} d^3 \mathbf{x} f(\hat{\varphi}(\mathbf{x})). \quad (3.12)$$

と定義する。ここで f は場の変数の局所的な多項式、つまり複合演算子 (composite operator) である。

マクロ変数に関する非平衡母関数は

$$Z[J_1, J_2] = \text{Tr} \hat{\rho} \tilde{T} \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \int_{t_1}^{t_F} dt \left(\hat{H}(t) - J_{2,i}(t) v \hat{Q}_i \right) \right\} T \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \int_{t_1}^{t_F} dt \left(\hat{H}(t) - J_{1,i}(t) v \hat{Q}_i \right) \right\}, \quad (3.13)$$

によって定義される。ここで $\hat{\rho}$ は初期時刻 t_1 における密度行列であり、 T は時間順序積、 $\tilde{T}$ は逆順序積を示す。 J_1 及び J_2 は外源と呼ばれるマクロ変数に共役な変数である。2つの独立な外源が存在することによって、この関数は非平衡グリーン関数を生成することが出来るのである。模式的にいうと t_1 から出発して外源項 $J_1 \hat{Q}$ の加わったハミルトニアンによって t_F まで時間発展し、外源 J_2 の影響下で t_1 まで戻ってくるということになる。(図1参照) この意味でこの定式化は閉じた時間経路法と呼ばれ、2つの経路はそれぞれ先進、及び後退経路と呼ばれる。物理的な量は全ての計算の後で2つの外源を一致させることによって得られる。

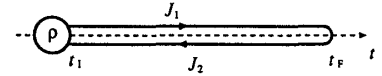


図1: 閉じた時間経路

非平衡母関数 (3.13) を経路積分で表示してやると

$$\begin{aligned} Z[J_1, J_2] & \propto \int [d\varphi_1(\mathbf{x}) d\varphi_2(\mathbf{x})] \langle \varphi_{1I}(\mathbf{x}) | \hat{\rho} | \varphi_{2I}(\mathbf{x}) \rangle \\ & \times \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \int_{t_1}^{t_F} dt L(\dot{\varphi}_1, \varphi_1) + \frac{i}{\hbar} \int_{t_1}^{t_F} dt J_{1,i}(t) \int_{\Omega} d^3 \mathbf{x} f_i(\varphi_1(\mathbf{x}, t)) \right. \\ & \left. - \frac{i}{\hbar} \int_{t_1}^{t_F} dt L(\dot{\varphi}_2, \varphi_2) - \frac{i}{\hbar} \int_{t_1}^{t_F} dt J_{2,i}(t) \int_{\Omega} d^3 \mathbf{x} f_i(\varphi_2(\mathbf{x}, t)) \right\}, \end{aligned} \quad (3.14)$$

となる。ここで φ_1, φ_2 に関する積分は先進経路及び後退経路に沿っての経路積分の結果であり、ラグランジアン $L(\varphi_1), L(\varphi_2)$ はそれぞれの向きの時間発展演算子から現れるものである。経路積分は $\varphi_1(\mathbf{x}, t_1) = \varphi_{1I}(\mathbf{x})$, $\varphi_2(\mathbf{x}, t_1) = \varphi_{2I}(\mathbf{x})$, $\varphi_1(\mathbf{x}, t_F) = \varphi_2(\mathbf{x}, t_F) = \varphi_F(\mathbf{x})$, といった境界条件のもとで実行され、 φ_F に関する積分も同時に行われる。

ここで新しいパラメーター J_C 及び J_{Δ} を導入しよう。

$$J_{C,i}(t) \equiv \frac{1}{2} (J_{1,i}(t) + J_{2,i}(t)), \quad (3.15)$$

$$J_{\Delta,i}(t) \equiv \frac{v}{\hbar} (J_{1,i}(t) - J_{2,i}(t)). \quad (3.16)$$

こうすると $J_{\Delta} = 0$ が物理的状況を表し、その時の J_C は外力の役割をする。(3.16) における $v/\hbar$ の因子は非平衡母関数に対する古典極限 ($\hbar \rightarrow 0$), 及び巨視的極限 ($v \rightarrow \infty$) の存在を保証するものである [6, 7]。同時に f_C

と f_Δ を

$$f_{C,i}(\varphi(\mathbf{x},t)) \equiv \frac{1}{2} \{ f_i(\varphi_1(\mathbf{x},t)) + f_i(\varphi_2(\mathbf{x},t)) \}, \quad (3.17)$$

$$f_{\Delta,i}(\varphi(\mathbf{x},t)) \equiv f_i(\varphi_1(\mathbf{x},t)) - f_i(\varphi_2(\mathbf{x},t)). \quad (3.18)$$

と定義すると, (3.14) の外源項は

$$\begin{aligned} & \frac{i}{\hbar} \int_{t_i}^{t_F} dt \left(J_{1,i}(t) \int_{\Omega} d^3\mathbf{x} f_i(\varphi_1(\mathbf{x},t)) - J_{2,i}(t) \int_{\Omega} d^3\mathbf{x} f_i(\varphi_2(\mathbf{x},t)) \right) \\ &= \frac{i}{\hbar} \int_{t_i}^{t_F} dt \left(\frac{\hbar}{v} J_{\Delta,i}(t) \int_{\Omega} d^3\mathbf{x} f_{C,i}(\varphi(\mathbf{x},t)) + J_{C,i}(t) \int_{\Omega} d^3\mathbf{x} f_{\Delta,i}(\varphi(\mathbf{x},t)) \right), \end{aligned} \quad (3.19)$$

となる. このような変数変換を行うと特性汎函数との対応が明瞭になる. 特性汎函数と非平衡母函数の対応関係については Appendix A に示した.

3.2 有効作用

式 (3.14) では経路積分が微視的自由度に関するものなので, まだ特性汎函数の表式 (2.10), (2.11) との対応がつきにくい. そこでこれをマクロ変数の積分で表すために

$$\begin{aligned} 1 &= \int [dQ_C] \prod_i \delta \left[Q_{C,i}(t) - \frac{1}{v} \int_{\Omega} d^3\mathbf{x} f_{C,i}(\varphi(\mathbf{x},t)) \right] \\ &\quad \times \int [dQ_\Delta] \prod_i \delta \left[Q_{\Delta,i}(t) - \frac{1}{\hbar v} \int_{\Omega} d^3\mathbf{x} f_{\Delta,i}(\varphi(\mathbf{x},t)) \right], \end{aligned} \quad (3.20)$$

という定数をかけてやり, 微視的な場に関する積分を実行してしまうと形式的に

$$\begin{aligned} Z[J_\Delta, J_C] &= \int [dQ_C dQ_\Delta] e^{iS_{\text{eff}}[Q_C, Q_\Delta]} \\ &\quad \times \exp \left\{ i \int_{t_i}^{t_F} dt \left(J_{\Delta,i}(t) Q_{C,i}(t) + v J_{C,i}(t) Q_{\Delta,i}(t) \right) \right\}, \end{aligned} \quad (3.21)$$

と書くことができる. ここで $e^{iS_{\text{eff}}}$ はマクロ変数 Q_C, Q_Δ の経路に対する重みを与えるものとなっているので, S_{eff} を有効作用と呼ぶことにする. あらためて書き直すと

$$\begin{aligned} e^{iS_{\text{eff}}[Q_C, Q_\Delta]} &\equiv N \int [d\varphi_1(\mathbf{x}) d\varphi_2(\mathbf{x})] \langle \varphi_{1I}(\mathbf{x}) | \hat{\rho} | \varphi_{2I}(\mathbf{x}) \rangle e^{\frac{i}{\hbar}(S[\varphi_1] - S[\varphi_2])} \\ &\quad \times \prod_i \delta \left[Q_{C,i}(t) - \frac{1}{v} \int_{\Omega} d^3\mathbf{x} f_{C,i}(\varphi(\mathbf{x},t)) \right] \\ &\quad \times \prod_i \delta \left[Q_{\Delta,i}(t) - \frac{1}{\hbar v} \int_{\Omega} d^3\mathbf{x} f_{\Delta,i}(\varphi(\mathbf{x},t)) \right], \end{aligned} \quad (3.22)$$

となる. ここで $S[\varphi] \equiv \int_{t_i}^{t_F} dt L(\varphi)$ は微視的な場の作用である. デルタ汎函数の積分表示を用いてこれを書き換えると

$$\begin{aligned} & \exp(iS_{\text{eff}}[Q_C, Q_\Delta]) \\ & \propto \int [dI_\Delta dI_C] \int [d\varphi_1(\mathbf{x}) d\varphi_2(\mathbf{x})] \langle \varphi_{1I}(\mathbf{x}) | \hat{\rho} | \varphi_{2I}(\mathbf{x}) \rangle e^{\frac{i}{\hbar}(S[\varphi_1] - S[\varphi_2])} \\ & \quad \times \exp \left\{ -i \int_{t_i}^{t_F} dt I_{\Delta,i}(t) \left[v Q_C(t) - \int_{\Omega} d^3\mathbf{x} f_C(\varphi(\mathbf{x},t)) \right]_i \right\} \\ & \quad \times \exp \left\{ -i \int_{t_i}^{t_F} dt I_{C,i}(t) \left[v Q_\Delta(t) - \frac{1}{\hbar} \int_{\Omega} d^3\mathbf{x} f_\Delta(\varphi(\mathbf{x},t)) \right]_i \right\} \end{aligned} \quad (3.23)$$

$$\propto \int [dI_\Delta dI_C] \exp \left\{ iW[I_\Delta, I_C] - iv \int_{t_i}^{t_F} dt (I_{\Delta,i}(t) Q_{C,i}(t) + I_{C,i}(t) Q_{\Delta,i}(t)) \right\}, \quad (3.24)$$

となる. ここで導入した $W[I_\Delta, I_C]$ は新たな生成汎函数となっており,

$$\begin{aligned} & \exp\{iW[I_\Delta, I_C]\} \\ & \equiv N' \int [d\varphi_1(\mathbf{x}) d\varphi_2(\mathbf{x})] \langle \varphi_{1I}(\mathbf{x}) | \hat{\rho} | \varphi_{2I}(\mathbf{x}) \rangle e^{\frac{i}{\hbar}(S[\varphi_1] - S[\varphi_2])} \\ & \quad \times \exp \left\{ i \int_{t_i}^{t_F} dt \left(I_{\Delta,i}(t) \int_{\Omega} d^3\mathbf{x} f_{C,i}(\varphi(\mathbf{x},t)) + \frac{1}{\hbar} I_{C,i}(t) \int_{\Omega} d^3\mathbf{x} f_{\Delta,i}(\varphi(\mathbf{x},t)) \right) \right\}, \end{aligned} \quad (3.25)$$

で定義される。\$W\$ が連結グリーン関数の生成汎関数となることがこの表式からわかる。ただしここでの変数 \$I\$ は (3.24) の積分変数であることに注意されたい。

3.3 停留位近似

ここで生成汎関数 \$W\$ の示量性を仮定しよう。つまり \$O(1)\$ の汎関数 \$w[J_\Delta, J_C]\$ を用いて

$$\begin{aligned} W[I_\Delta, I_C] &= O(v) \\ &= vw[I_\Delta, I_C], \end{aligned} \quad (3.26)$$

と書けるとする。この仮定は系に熱力学的極限の存在することに等しく、一般的な証明は困難であるが広い範囲の系に対して成立するものと期待される。

この仮定の帰結として (3.24) の指数部分が因子 \$v\$ によってくれることがわかり、有効作用の経路積分において停留位近似が有効となる。

3.3.1 \$S_{\text{eff}}\$ の評価

まず \$S_{\text{eff}}\$ について (3.24) の \$I\$ 積分を停留位近似で評価していこう。停留経路 \$\bar{I}_C[Q_C, Q_\Delta]\$ 及び \$\bar{I}_\Delta[Q_C, Q_\Delta]\$ は以下の条件によって決まる。

$$\frac{\delta w[I_\Delta, I_C]}{\delta I_{\Delta,i}(t)} = Q_{C,i}(t), \quad (3.27)$$

$$\frac{\delta w[I_\Delta, I_C]}{\delta I_{C,i}(t)} = Q_{\Delta,i}(t). \quad (3.28)$$

ただし停留経路は一意的に決まるものとする。

これら停留経路のまわりのガウス揺らぎまで考慮してやると有効作用に対する表式として

$$\exp(iS_{\text{eff}}[Q_C, Q_\Delta]) \propto \exp\left\{iv\Gamma[Q_C, Q_\Delta] - \frac{1}{2}\text{Tr}\ln w_{\alpha\beta,ij}(t,s) + O\left(\frac{1}{v}\right)\right\}, \quad (3.29)$$

を得る。ここで

$$w_{\alpha\beta,ij}(t,t') \equiv \left. \frac{\delta^2 w[I_\Delta, I_C]}{\delta I_{\alpha,i}(t) \delta I_{\beta,i}(t')} \right|_{I=\bar{I}}, \quad (3.30)$$

であり、(ギリシャ文字の添え字は \$\Delta, C\$ を表すものとし、繰り返された添え字については \$\Delta, C\$ の和が実行されるものとする。) 汎関数 \$\Gamma\$ は

$$\Gamma[Q_C, Q_\Delta] \equiv w[\bar{I}_\Delta, \bar{I}_C] - \int_{t_i}^{t_F} dt \bar{I}_{\Delta,i}(t) Q_{C,i}(t) - \int_{t_i}^{t_F} dt \bar{I}_{C,i}(t) Q_{\Delta,i}(t), \quad (3.31)$$

によって定義されるものであり、(3.27), (3.28) の条件と組み合わせると生成汎関数 \$w\$ のルジャンドル変換に過ぎないことがわかる。場の理論の言葉で言えば \$\Gamma\$ は 1 粒子既約な頂点関数の生成汎関数ということである。\$w\$ と \$\Gamma\$ の性質については Appendix B に簡単にまとめた。(より詳しくは [7]などを参照。)

3.3.2 \$Z\$ の評価

評価した有効作用 (3.29) を非平衡母関数の表式 (3.21) に代入すると

$$\begin{aligned} Z[J_\Delta, J_C] &\propto \int [dQ_C dQ_\Delta] \exp\left(iv\Gamma[Q_C, Q_\Delta] - \frac{1}{2}\text{Tr}\ln w_{\alpha\beta,ij}(t,s) + O\left(\frac{1}{v}\right)\right) \\ &\quad \times \exp\left\{i \int_{t_i}^{t_F} dt (J_{\Delta,i}(t) Q_{C,i}(t) + v J_{C,i}(t) Q_{\Delta,i}(t))\right\}, \end{aligned} \quad (3.32)$$

となり、再び停留位近似が有効となることがわかる。\$O(v)\$ では \$i \int_{t_i}^{t_F} dt J_\Delta(t) Q_C(t)\$ 及び \$-\frac{1}{2}\text{Tr}\ln w_{\alpha\beta,ij}(t,s)\$ は停留経路に寄与せず、停留経路 \$Q_C(t)\$, \$Q_\Delta(t)\$ は

$$\frac{\delta \Gamma[Q_C, Q_\Delta]}{\delta Q_{\Delta,i}(t)} = -\bar{I}_{C,i}[Q_C, Q_\Delta] = -J_{C,i}(t), \quad (3.33)$$

$$\frac{\delta \Gamma[Q_C, Q_\Delta]}{\delta Q_{C,i}(t)} = -\bar{I}_{\Delta,i}[Q_C, Q_\Delta] = 0, \quad (3.34)$$

の停留条件によって与えられる。ここで (3.33), (3.34) において第 1 の等式はルジャンドル変換の恒等式 (B.9) によるものである。(B.2), (B.6) を考慮すれば、停留経路は

$$\bar{Q}_{C,i}(t) = \frac{\delta w[I_\Delta, I_C]}{\delta I_{\Delta,i}(t)} \Big|_{I=\bar{I}} = \left\langle \frac{1}{v} \int_{\Omega} d^3x f_i(\dot{\varphi}(x, t)) \right\rangle_{J_C}, \quad (3.35)$$

$$\bar{Q}_{\Delta,i}(t) = \frac{\delta w[I_\Delta, I_C]}{\delta I_{C,i}(t)} \Big|_{I=\bar{I}} = 0, \quad (3.36)$$

で与えられることとなる。更に (3.34), (3.33), (3.35), (3.36) から

$$\frac{\delta \Gamma[Q_C, Q_\Delta]}{\delta Q_{\Delta,i}(t)} \Big|_{Q_\Delta=0} = -J_{C,i}(t), \quad (3.37)$$

が $\bar{Q}_C$ に対する運動方程式を与えることがわかる。要するに非平衡母関数の Q 積分における Q_C の停留位相経路はマクロ変数 $\bar{Q}$ の期待値に他ならず、運動方程式 (3.37) によって決定されるものとなるということである。

停留経路 $\bar{Q}$ からのずれを $\Delta Q_\alpha \equiv Q_\alpha - \bar{Q}_\alpha$ と書き、停留経路のまわりで Γ の展開を行うと

$$\begin{aligned} \Gamma[Q_C, Q_\Delta] + v J_{C,i}(t) Q_{\Delta,i}(t) &= \Gamma[\bar{Q}_C, \bar{Q}_\Delta] + \int_{t_1}^{t_F} dt ds \Gamma_{\Delta C, ij}^{J_C}(t, s) \Delta Q_{\Delta,i}(t) \Delta Q_{C,j}(s) \\ &+ \frac{1}{2} \int_{t_1}^{t_F} dt ds \Gamma_{\Delta \Delta, ij}^{J_C}(t, s) \Delta Q_{\Delta,i}(t) \Delta Q_{\Delta,j}(s) + \cdots, \end{aligned} \quad (3.38)$$

となる。ただし

$$\Gamma_{\alpha\beta, ij}^{J_C}(t, s) = \frac{\delta^2 \Gamma[Q_C, Q_\Delta]}{\delta Q_{\alpha,i}(t) \delta Q_{\beta,j}(s)} \Big|_{Q=\bar{Q}}, \quad (3.39)$$

である。 Q_Δ の停留経路が 0 となるという条件から (3.38) の第 1 項、及び 2 次の項の $\int_{t_1}^{t_F} dt ds \Gamma_{CC} \Delta Q_C \Delta Q_C$ は Γ に対する恒等式 (B.10), (B.13) により消えてしまう。また $\text{Tr} \ln w_{\alpha\beta}$ の項は近似範囲で $\bar{I} = \bar{I}[\bar{Q}]$ で評価できるので定数を与えるのみとなり、無視できる。

というわけで非平衡母関数 Z は

$$\begin{aligned} Z[J_\Delta, J_C] &= \int [d\Delta Q_C d\Delta Q_\Delta] \exp \left\{ i \int_{t_1}^{t_F} dt (J_{\Delta,i}(t) Q_{C,i}(t)) \right\} \\ &\times \exp \left\{ -\frac{v}{2} \int_{t_1}^{t_F} dt ds K_{ij}^{J_C}(t, s) \Delta Q_{\Delta,i}(t) \Delta Q_{\Delta,j}(s) \right. \\ &\quad \left. + i v \int_{t_1}^{t_F} dt ds \Gamma_{\Delta C, ij}^{J_C}(t, s) \Delta Q_{\Delta,i}(t) \Delta Q_{C,j}(s) \right\} \\ &\times \left\{ 1 + O\left(\frac{1}{v}\right) \right\}, \end{aligned} \quad (3.40)$$

と書かれることになる。ここで

$$K_{ij}^{J_C}(t, s) \equiv -i \Gamma_{\Delta \Delta, ij}^{J_C}(t, s), \quad (3.41)$$

を用いた。ここまで来ると式 (2.10) と式 (3.40) との対応が明らかとなるであろう。

3.4 ランジュバン方程式の導入

式 (3.40) における ΔQ_Δ のガウス積分を実行すると

$$\begin{aligned} Z[J_\Delta, J_C] &\propto \int [d\Delta Q_C] \exp \left\{ i \int_{t_1}^{t_F} dt J_{\Delta,i}(t) Q_{C,i}(t) \right\} \\ &\times \exp \left\{ -\frac{v}{2} \int_{t_1}^{t_F} dt ds (K^{J_C})_{ij}^{-1}(t, s) \left(\int_{t_1}^{t_F} dt' \Gamma_{\Delta C, ii'}^{J_C}(t, t') \Delta Q_{C,i'}(t') \right) \right. \\ &\quad \left. \times \left(\int_{t_1}^{t_F} ds' \Gamma_{\Delta C, jj'}^{J_C}(s, s') \Delta Q_{C,j'}(s') \right) \right\} \\ &\times \left\{ 1 + O\left(\frac{1}{v}\right) \right\}, \end{aligned} \quad (3.42)$$

となる。式 (3.42) における Z の表式は特性汎関数の表式 (2.11) と明らかな対応を持っている。そこでランジュバン方程式を

$$\xi_i(t) = \int_{t_1}^{t_f} ds \Gamma_{\Delta C, ij}^{J_C}(t, s) \Delta Q_{C, ij}(s), \quad (3.43)$$

によって導入しよう。これは時間について非局所的でマクロ変数について線型なものとなっている。ランダム力 ξ は非白色のガウス過程となり、その相関は

$$\langle \xi_i(t) \xi_j(s) \rangle = \frac{1}{v} K_{ij}^{J_C}(t, s). \quad (3.44)$$

によって与えられる。式 (3.44) からランダム力が $v \rightarrow \infty$ の極限で揺らぎを失い、マクロ変数が停留経路 $\bar{Q}_C(t)$ をたどるようになることが見て取れるであろう。

このランジュバン方程式の形を検証すると、マクロ変数 Q_C の期待値の運動方程式 (3.37) にランダム力 ξ が加わった形を持っておりランジュバン方程式として自然な形であることがわかる。更に、ここで肝要なのは $\Gamma_{\Delta C, ij}^{J_C}(t, s)$ が実関数であること、及び $K_{ij}^{J_C}(t, s)$ が実関数で行列として半正定値であることである。前者は運動方程式が不自然なものでないことを支持し、後者はランダム力の相関の正定値性に相当し、分布汎関数の存在を保証する。 $\Gamma_{\Delta C}^{J_C}(t, s)$ が実関数であることは (B.4) と (B.17) を用い、遅延グリーン関数が実であることからわかるし、 $K^{J_C}(t, s)$ が実関数であることは (B.3), (B.19) に $-i\omega_{\Delta\Delta}$, $\Gamma_{\Delta C}$ が実であることを用いればわかる。更に (B.3) から $-i\omega_{\Delta\Delta}$ の半正定値性に気付けば $K^{J_C}(t, s)$ が半正定値であることもすぐにわかる。

3.5 揺動散逸定理

以上の定式化において揺動散逸定理がどのような形を取るのかを見ていこう。初期分布として温度 T の熱平衡状態を考えて、

$$\hat{\rho} = \frac{e^{-\beta \hat{H}}}{\text{Tre}^{-\beta \hat{H}}}, \quad \beta = \frac{1}{kT}, \quad (3.45)$$

としよう。更に外源 J は 0 とし、 $t_1 = -\infty$ とし、系の時間並進に対する不変性を仮定する。

$$R_{ij}(t-s) \equiv -\frac{i}{\hbar} \left\langle \left[\hat{Q}_i(t), \hat{Q}_j(s) \right] \right\rangle = G_{Rij}(t-s) - G_{Aij}(t-s), \quad (3.46)$$

によって R_{ij} を導入すると、 R_{ij} と (B.3) の $G_C^{(c)}$ のフーリエ変換の間には久保-Martin-Schwinger 条件により

$$G_C^{(c)}(\omega) = \frac{i\hbar}{2} \coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) R_{ij}(\omega), \quad (3.47)$$

の関係が成立する [8]。

この関係を我々の理論に適用してみると K_{ij} は (3.41) 及び (B.3) より

$$K_{ij}(\omega) = v \Gamma_{\Delta C, ii'}(\omega) G_C^{(c)}(\omega) \Gamma_{\Delta C, j'j}(\omega), \quad (3.48)$$

と書けるので (3.47) を代入して (3.46), (B.17), (B.18) を用いれば

$$K_{ij}(\omega) = \frac{i\hbar}{2} \coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) \{ \Gamma_{\Delta C, ij}(\omega) - \Gamma_{\Delta C, ij}(\omega) \}, \quad (3.49)$$

を得る。 $\Gamma_{\Delta C, ij}(\omega) = \Gamma_{\Delta C, ji}(-\omega)$ の関係を用い、更に微視的可逆性を仮定するなら、 R_{ij} の対称性 [9] から $\Gamma_{\Delta C, ij}(\omega) = \Gamma_{\Delta C, ji}(\omega)$ が成り立つので、式 (3.49) は

$$\begin{aligned} K_{ij}(\omega) &= -\hbar \coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) \{ \Gamma_{\Delta C, ij}(\omega) - \Gamma_{\Delta C, ij}(-\omega) \} \\ &= -\hbar \coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) \text{Im} \Gamma_{\Delta C, ij}(\omega), \end{aligned} \quad (3.50)$$

と書くことができる。ここで $\Gamma_{\Delta C}(t)$ が実関数であることを用いた。この関係が K 及び Γ で書かれた揺動散逸定理である。式 (3.50) の意味するところは $\Gamma_{\Delta C}(\omega)$ の虚部が運動方程式の時間反転に対して不変でない部分 (散逸的な部分) に寄与し、(3.44) によりノイズ ξ の相関と結び付けられるということを示している。この点については 4.4 でもう少し具体的に見る。

§4 断熱展開と Onsager-Machlup 理論

以上の非平衡母関数の方法によるランジュバン方程式の定式化が Onsager-Machlup 理論と密接な関係を持つことを示そう。これは OM 理論に対する微視的な基礎を与えるものとなる。やるべきことは OM 理論におけるランジュバン方程式を我々の定式化によるランジュバン方程式から導くことである。

4.1 断熱展開

式 (3.43) の左辺は (3.37) を線型化したものとなっており, OM 理論における対応する式は (2.1) である. (2.1) は時間について局所的であるから OM 理論におけるランジュバン方程式を導くには (3.37) の左辺のマルコフ化してやる必要がある. このために断熱展開という操作を行う. ここでは福田 [5] に従い断熱展開を以下のようにして実行する.

まずマクロ変数の期待値 $Q(t)$ を外源 J の汎函数として求め, 外源 J をゆっくりと変化させてやることによってマクロ変数の期待値の運動のゆっくりとした部分を取り出す. 外源 $J(s)$ を参照時刻 t のまわりで

$$J(s) = J(t) + (s-t)\dot{J}(t) + \cdots, \quad (4.1)$$

と展開して, マクロ変数の時刻 t の期待値 $Q(t)$ を外源 J , 及びその時間微分の時刻 t での値で表してやり, 時間微分の数で展開してやる. 得られた関係を逆に解いて, 今度は (3.37) に対応するものとして外源 J を Q , 及びその時間微分で表現してやる. (断熱的逆転) こうすることで全てを時刻 t の量で表現することができ, 記憶効果を捨てて, 理論をマルコフ的にするわけである.

式 (4.1) の第 2 項を小さいものと考えてシュレーディンガー表示の時間発展演算子を

$$\begin{aligned} U^J(t, t_1) &\equiv \text{T exp} \left\{ -\frac{i}{\hbar} \int_{t_1}^t ds \left(\hat{H} - J_i(s) v \hat{Q}_i \right) \right\} \\ &= U_0^{J(t)}(t, t_1) + \frac{iv}{\hbar} \int_{t_1}^t ds (s-t) U_0^{J(t)}(t, s) \hat{Q}_j U_0^{J(t)}(s, t_1) \dot{J}_j(t) + \cdots, \end{aligned} \quad (4.2)$$

と展開する. ここで $U_0^{J(t)}$ は外源 J を時刻 t での値 $J(t)$ に固定した時間発展演算子である. これを用いて時刻 t でのマクロ変数 $\hat{Q}_i$ の期待値を計算すると, 時間の 1 階微分までで

$$Q_i(t) \equiv \text{Tr} \hat{\rho} U^J(t_1, t) \hat{Q}_i U^J(t, t_1) \quad (4.3)$$

$$= Q_i^{\text{eq}}(t) - Y_{j,i}(t) \dot{J}_j(t) + \cdots, \quad (4.4)$$

となる. ここで

$$Q_i^{\text{eq}}(t) \equiv \text{Tr} \hat{\rho} U_0^{J(t)}(t_1, t) \hat{Q}_i U_0^{J(t)}(t, t_1), \quad (4.5)$$

$$Y_{j,i}(t) \equiv iv \int_{t_1}^t ds (t-s) \chi_{ij}(t, s), \quad (4.6)$$

$$\chi_{ij}(t, s) \equiv \frac{1}{\hbar} \text{Tr} \hat{\rho} \left\{ U_0^{J(t)}(t_1, t) \hat{Q}_i U_0^{J(t)}(t, s) \hat{Q}_j U_0^{J(t)}(s, t_1) - U_0^{J(t)}(t_1, s) \hat{Q}_j U_0^{J(t)}(s, t) \hat{Q}_i U_0^{J(t)}(t, t_1) \right\}, \quad (4.7)$$

である.

もしも初期時刻 t_1 を無限の過去とするなら, $\hat{\rho}(t) = U_0^{J(t)}(t, t_1) \hat{\rho} U_0^{J(t)}(t_1, t)$ は $\hat{\rho}$ から出発して, 時刻 t で J の時間微分が全て 0 となるような極限として得られる. したがって初期の平衡を仮定するなら $\hat{\rho}(t)$ は断熱的時間発展の結果として, 外源 J を時刻 t での値 $J(t)$ に固定した系での平衡分布を与えることになる. OM 理論における 'aged system' という仮定がこのように初期の平衡を仮定することに対応する. すると (4.5) は時刻 t で外源を $J = J(t)$ と固定して平衡状態が実現していると考えたときの平衡値を与えることになる. それに対して第 2 項は最低次の非平衡の補正を与える.

同様のことが χ_{ij} についても言えて, (4.7) はマクロ変数の交換子の平衡期待値となる.

$$\chi_{ij}(t-s) = \frac{1}{\hbar} \text{Tr} \hat{\rho}(t) \left[\hat{Q}_i, \hat{Q}_j(s-t) \right] = i R_{ij}(t-s), \quad (4.8)$$

ここで $\hat{Q}(s-t) = U_0^{J(t)}(t, s) \hat{Q} U_0^{J(t)}(s, t)$ であり R_{ij} は (3.46) で定義されたものである. χ の性質については [9, 10] などを参照されたい.

4.2 エントロピーの導入

さて OM 理論では孤立系に対する議論をしているので, ここでは多少技巧的ではあるが $\hat{\rho}(t)$ が以下のような平衡分布となっていると考えよう.

$$\hat{\rho}(t) = \frac{\delta(\hat{H} - J_i(t) v \hat{Q}_i - E)}{\text{Tr} \delta(\hat{H} - J_i(t) v \hat{Q}_i - E)}, \quad (4.9)$$

つまり E と J を固定した分布であり, $J=0$ とすれば通常のコノニカル分布となる. 外源 J を固定した分布を用いるのであれば他の分布から出発しても以下の議論は同様であり, それぞれに対応して $\Gamma_{\Delta C}$ の断熱展開における熱力学的力が, 異なるポテンシャルの微分となるだけである. ([5] 参照.) (4.9) で $J(t)$ と書いているのは時刻 t の値に固定されていることを示すもので, 以下まぎらわしいのでしばらく単に J と書く.

Q_i^{eq} は上に述べたように外源 J を時刻 t での値に固定した場合の平衡値を表すものであるから, 適当な熱力学的ポテンシャルの微分として表すことができる. 自由エネルギー $F(\eta, J)$ を $e^{\eta F(\eta, J)} \equiv \text{Tre}^{-\eta(\hat{H}-J_i v \hat{Q}_i)}$, と導入すると (4.9) に対応する単位体積中の熱力学ポテンシャル $\sigma(E, J)$ は

$$\begin{aligned} e^{\frac{v}{k}\sigma(E, J)} &\equiv \text{Tr} \delta(\hat{H} - J_i v \hat{Q}_i - E) \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\eta \text{Tre}^{-\eta(\hat{H}-J_i v \hat{Q}_i-E)} \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\eta e^{-\eta F(\eta, J) + \eta E}, \end{aligned} \quad (4.10)$$

と表される. F の示量性が仮定されれば積分は鞍点 $\eta = \eta_0(E, J)$ の値で近似され

$$\frac{v}{k}\sigma(E, J) = -\eta_0 F(\eta_0, J) + \eta_0 E, \quad (4.11)$$

となる. 以下では簡単のため η_0 の J への依存性が無視できるものとする. この量を用いれば (4.4) の第1項は

$$\begin{aligned} Q_i^{\text{eq}} &= e^{-\frac{v}{k}\sigma(E, J)} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\eta \text{Tr} \hat{Q}_i e^{-\eta(\hat{H}-J_i v \hat{Q}_i-E)} \\ &= e^{-\frac{v}{k}\sigma(E, J)} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\eta \frac{1}{v\eta} \frac{\partial}{\partial J_i} e^{-\eta F(\eta, J) + \eta E} \end{aligned} \quad (4.12)$$

$$\simeq T_0 \frac{\partial}{\partial J_i} \sigma(E, J), \quad (4.13)$$

となる. ここで $T_0 \equiv 1/k\eta_0$ であり, 第3の等式では $1/\eta$ の因子が鞍点に寄与しないことを用いた,

このポテンシャル $\sigma(E, J)$ は $w[J_C, J_\Delta]$ の平衡系での対応物にあたるものであるから, $\Gamma[Q_C, Q_\Delta]$ に対応するものを得るためには $\sigma(E, J)$ のルジャンドル変換を行えば良い. これによって OM 理論で用いられたような, マクロ変数の函数としてのエントロピーが得られるわけである.

$$T_0 s(E, Q^{\text{eq}}) \equiv T_0 \sigma(E, J) - Q_i^{\text{eq}} J_i, \quad (4.14)$$

によってルジャンドル変換を実行すれば, 恒等式として

$$-\frac{\partial s(E, Q^{\text{eq}}(t))}{\partial Q_i^{\text{eq}}(t)} = \frac{J_i(t)}{T_0}, \quad (4.15)$$

を得る. ここで時間の引数 t を回復した.

4.3 断熱的逆転

では式 (3.37) を断熱展開した表式を導くことにしよう. これは式 (4.4) を J について逆に解くことに相当する. 式 (4.15) は断熱展開に対する0次の項, つまり平衡状態を与える関係となっている. そこで (4.15) に対する1次の補正項を計算しよう. まず (4.15) で $s(E, Q^{\text{eq}})$ の函数型を保ったまま Q^{eq} に非平衡の補正を含んだ (4.4) の $Q(t)$ を代入してしまう. すると式 (4.15) からのずれ $\Delta J(t)$ が生じるので,

$$J_i(t) = -T_0 \frac{\partial s(E, Q(t))}{\partial Q_i(t)} + \Delta J_i(t), \quad (4.16)$$

となる. これは非平衡の補正であるから Q の時間微分によって表されるべきものであり, 式 (4.4) と (4.16) から時間の1階微分までで

$$\begin{aligned} \frac{\Delta J_i(t)}{T_0} &= \frac{\partial s}{\partial Q_i(t)} - \frac{\partial s}{\partial Q_i^{\text{eq}}(t)} \\ &= s_{ii'} \left(-Y_{j,i'} \dot{J}_j(t) \right) \\ &= T_0 s_{ii'} Y_{j',i'} s_{j'j} \dot{Q}_j(t), \end{aligned} \quad (4.17)$$

と求められる. ここで $s_{ij}(Q) = \frac{\partial^2 s(E, Q(t))}{\partial Q_i \partial Q_j}$ とした.

$$D_{ij}(Q) \equiv T_0 s_{ii'}(Q) Y_{j',i'} s_{j'j}(Q), \quad (4.18)$$

という表記を用いれば (4.16) は

$$D_{ij}(Q) \dot{Q}_j(t) - \frac{\partial s(E, Q(t))}{\partial Q_i(t)} = \frac{J_i(t)}{T_0}, \quad (4.19)$$

となる。\$D_{ij}\$ の正定値性については 4.4 で触れる。

式 (4.19) が式 (3.37) の断熱展開において時間微分の 1 次までを取ったものであり、(2.1) の第 2 式に対応するものとなる。式 (4.19) を線型化すれば

$$D_{ij} \dot{Q}_j(t) - s_{ij} Q_j(t) = \frac{J_i(t)}{T_0}, \quad (4.20)$$

が得られる。ここで \$D_{ij}\$ 及び \$s_{ij}\$ は外源の無いときの平衡期待値 \$Q^{\text{eq}}\$ で評価されたものである。これは \$\Gamma_{\Delta C}\$ に対する断熱展開が

$$\Gamma_{\Delta C, ij}(t-s) = -T_0 \left(D_{ij} \frac{\partial}{\partial t} - s_{ij} \right) \delta(t-s), \quad (4.21)$$

となることを示しており、期待されたようなマルコフ的な形となっている。この表現を (3.43) に代入すれば、OM 理論の基礎となった (2.2) のランジュバン方程式が導かれるわけである。残る問題はノイズの性質、つまり揺動散逸定理に関する部分である。

4.4 揺動散逸定理

OM 理論においては揺動散逸定理は (2.3) のような関係を要請する。つまりノイズの相関が線型関係 (2.1) での輸送係数 \$D_{ij}\$ に比例するというものである。これは我々の理論での揺動散逸定理 (3.50) から簡単に導くことが出来る。式 (3.50) に対して \$\Gamma_{\Delta C}\$ の断熱展開の表式 (4.21) を適用し、\$\omega \rightarrow 0\$ の極限を取れば、\$K\$ の断熱的部分が得られ、\$\omega\$ の 1 次までの精度で

$$K_{ij}(\omega) = 2kT_0^2 D_{ij}, \quad (4.22)$$

となる。従って式 (3.44) と組み合わせて

$$\frac{v}{T_0^2} \langle \xi_i(t) \xi_j(s) \rangle = 2k D_{ij} \delta(t-s), \quad (4.23)$$

が得られ、式 (2.3) に一致する。運動方程式をマルコフ化したのに伴い、ランダム力の相関が白色となったことに注意されたい。

この結果は輸送係数 \$D\$ の表式 (4.18) を用いて、もう少し直接に見ることも出来る。式 (3.48) に対して \$\Gamma_{\Delta C}\$ の断熱展開の表式 (4.21) を用いると、やはり \$\omega\$ の 1 次までで

$$K_{ij}(\omega) = -v T_0^2 s_{ii'} G_C^{(c)}{}_{i'j'}(\omega=0) s_{j'j}, \quad (4.24)$$

となる。一方、輸送係数 \$D\$ は (4.18) から

$$D_{ij} = T_0 s_{ii'} Y_{j',i'} s_{j'j}, \quad (4.25)$$

と与えられており、\$Y\$ の表式 (4.6) で \$\chi\$ のフーリエ変換を用いると、

$$\begin{aligned} Y_{j,i} &= iv \int_{-\infty}^t ds (t-s) \int \frac{d\omega}{2\pi} \chi_{ij}(\omega) e^{-i\omega(t-s)} \\ &= -iv \int \frac{d\omega}{2\pi} \frac{\chi_{ij}(\omega)}{(\omega - i\epsilon)^2} \\ &= -iv \wp \int \frac{d\omega}{2\pi} \frac{\chi_{ij}(\omega)}{\omega^2} + \frac{v}{2} \left. \frac{d\chi_{ij}(\omega)}{d\omega} \right|_{\omega=0}, \end{aligned} \quad (4.26)$$

微視的可逆性を仮定すれば \$\chi_{ij}(\omega)\$ は \$\omega\$ の奇函数となり [9]、第 1 項の主値積分は消えてしまう。式 (4.26) に (3.48) と (4.8) から得られる関係

$$\chi_{ij}(\omega) = \frac{2}{\hbar} \tanh\left(\frac{\eta_0 \hbar \omega}{2}\right) G_C^{(c)}{}_{ij}(\omega), \quad (4.27)$$

を代入すれば、

$$Y_{j,i} = \frac{v}{2kT_0} G_C^{(c)}{}_{ij}(\omega=0), \quad (4.28)$$

が得られる。従って (4.24)、(4.25)、(4.28) から求める関係 (4.22) 及び (4.23) が得られる。また式 (4.28)、(4.25) から \$G_C^{(c)}\$ の正定値性を考慮すれば \$D_{ij}\$ の正定値性もわかる。

§5 まとめ

非平衡母関数の微視的表式から出発して微視的変数の経路積分を形式的に実行し、マクロ変数の積分に書き換えると、連結グリーン関数の生成汎関数 w の示量性を仮定することでマクロ変数に対する有効作用は w のルジャンドル変換 Γ で表された。マクロ変数による積分の定常位相経路はマクロ変数の期待値そのものとなり、ランジュバン方程式はそのまわりのガウス揺らぎを記述するものとして導入された。更に初期の平衡を仮定して、ランジュバン方程式を断熱展開することで OM 理論の基礎となったランジュバン方程式が導出できた。

非平衡母関数の方法による定式化の特徴は一度マクロ変数が決定されてしまえばランジュバン方程式における系統的部分とランダムな部分の分離が自動的に行われる点である。 w のルジャンドル変換によってマクロ変数の期待値の運動方程式が得られ、それがランジュバン方程式の系統的部分を与えるわけである。

今回の OM 理論への適用では平衡近傍の揺らぎを取り扱ったが、非平衡母関数の方法は原理的には平衡から遠い状況に対しても適用できる定式化となっており、更に広範な応用が期待される。

Appendix

A 特性汎関数と非平衡母関数の比較

まず式 (2.2) に与えられた特性汎関数 $\Xi[j, \bar{j}]$ の性質について見てみると、例えば j のみによる微分からは α のモーメントが得られる。

$$\left(\frac{1}{i} \right)^n \frac{\delta^n \Xi[j, \bar{j}]}{\delta j_{i_1}(t_1) \cdots \delta j_{i_n}(t_n)} \Big|_{j=\bar{j}=0} = \langle \alpha_{i_1}(t_1) \cdots \alpha_{i_n}(t_n) \rangle. \quad (\text{A.1})$$

また式 (2.11) からわかるように $\Xi[j=0, \bar{j}] = \text{const.}$ であるから $\bar{j}$ のみによる微分は恒等的に 0 となる。

$$\left(\frac{1}{i} \right)^n \frac{\delta^n \Xi[j, \bar{j}]}{\delta \bar{j}_{i_1}(t_1) \cdots \delta \bar{j}_{i_n}(t_n)} \Big|_{j=\bar{j}=0} = 0. \quad (\text{A.2})$$

両者による微分からは、例えば

$$\begin{aligned} \frac{1}{iv} \frac{\delta^2 \Xi[j, \bar{j}]}{\delta j_i(t) \delta \bar{j}_j(s)} \Big|_{j=\bar{j}=0} &= \frac{1}{i} \frac{\delta}{\delta \bar{j}_j(s)} \left(\frac{\delta \Xi}{\delta j_i(t)} \Big|_{j=0} \right) \Big|_{\bar{j}=0} \\ &= \frac{\delta}{\delta \bar{j}_j(s)} \langle \alpha_i(t) \rangle_{\bar{j}} \Big|_{\bar{j}=0}, \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

が得られる。 $\langle \alpha(t) \rangle_{\bar{j}}$ は外力 $\bar{j}$ があるときの期待値だからこれは応答函数に他ならない。

次に式 (3.13) の非平衡母関数 $Z[J_\Delta, J_C]$ の性質を見てみよう。ここではハイゼンベルグ表示を用いるほうがわかりやすい。まず J_Δ のみの微分からは対称化された相関函数が得られる。

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{i} \right)^n \frac{\delta^n Z[J_\Delta, J_C]}{\delta J_{\Delta, i_1}(t_1) \cdots \delta J_{\Delta, i_n}(t_n)} \Big|_{J_\Delta=J_C=0} \\ = \left(\frac{1}{2} \right)^{n-1} \left\langle \left\{ \cdots \left\{ \left\{ \hat{Q}_{i_1}(t_1), \hat{Q}_{i_2}(t_2) \right\}, \hat{Q}_{i_3}(t_3) \right\}, \cdots, \hat{Q}_{i_n}(t_n) \right\} \right\rangle. \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

また $Z[J_\Delta=0, J_C] = \text{Tr } \hat{\rho} = 1$ であるから J_C のみによる微分は恒等的に 0 となる。

$$\left(\frac{1}{i} \right)^n \frac{\delta^n Z[J_\Delta, J_C]}{\delta J_{C, i_1}(t_1) \cdots \delta J_{C, i_n}(t_n)} \Big|_{J_\Delta=J_C=0} = 0. \quad (\text{A.5})$$

更に両者による微分からは

$$\begin{aligned} \frac{1}{i} \frac{\delta^2 Z[J_\Delta, J_C]}{\delta J_{\Delta, i}(t) \delta J_{C, j}(s)} \Big|_{J_\Delta=J_C=0} &= \frac{iv}{\hbar} \theta(t-s) \left\langle \left[\hat{Q}_i(t), \hat{Q}_j(s) \right] \right\rangle \\ &\equiv -v G_{R, ij}(t, s), \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

が得られ、遅延グリーン函数 $G_R(t-s)$ を得る。

以上の性質を見てみれば非平衡母関数 $Z[J_\Delta, J_C]$ と特性汎関数 $\Xi[j, \bar{j}]$ の間の対応は明らかであろう。

$$J_\Delta \leftrightarrow j, \quad J_C \leftrightarrow \bar{j}, \quad (\text{A.7})$$

の対応が見て取れる。この対応は Chou et al.[4] によって指摘されたものである。

B w と Γ の性質

以下では Δ, C の添え字に対してギリシャ文字を用い, 更に

$$w_{\alpha\beta,ij}(t,s) = \frac{\delta^2 w[I_\Delta, I_C]}{\delta I_{\alpha,i}(t) \delta I_{\beta,j}(s)} \Big|_{I_\Delta=0}, \quad \Gamma_{\alpha\beta,ij}(t,s) = \frac{\delta^2 \Gamma[Q_C, Q_\Delta]}{\delta Q_{\alpha,i}(t) \delta Q_{\beta,j}(s)} \Big|_{Q_C=\langle \hat{Q} \rangle_{I_C}, Q_\Delta=0}, \quad (\text{B.1})$$

という記法を用いる. w の定義は式 (3.25), (3.26) に与えられたものであるから, 連結グリーン関数の生成汎関数となっており, 具体的には外源 I の微分によって

$$Q_{C,i}(t)|_{I_\Delta=0} = \frac{\delta w[I_\Delta, I_C]}{\delta I_{\Delta,i}(t)} \Big|_{I_\Delta=0} = \langle \hat{Q}_i(t) \rangle_{I_C}, \quad (\text{B.2})$$

という外源 I_C の存在下での期待値や

$$\frac{1}{i} w_{\Delta\Delta,ij}(t,s) = \frac{v}{2} \left\langle \left\{ \hat{Q}_i(t), \hat{Q}_j(s) \right\} \right\rangle_{I_C} - v \langle \hat{Q}_i(t) \rangle_{I_C} \langle \hat{Q}_j(s) \rangle_{I_C} \equiv v G_{C,ij}^{(c)}(t,s), \quad (\text{B.3})$$

$$w_{\Delta C,ij}(t,s) = \frac{iv}{\hbar} \theta(t-s) \left\langle \left[\hat{Q}_i(t), \hat{Q}_j(s) \right] \right\rangle_{I_C} \equiv -v G_{R,ij}(t,s), \quad (\text{B.4})$$

$$w_{C\Delta,ij}(t,s) = -\frac{iv}{\hbar} \theta(s-t) \left\langle \left[\hat{Q}_i(t), \hat{Q}_j(s) \right] \right\rangle_{I_C} \equiv -v G_{A,ij}(t,s), \quad (\text{B.5})$$

といったグリーン関数が得られる. また (A.5) と同様に規格化条件から

$$\frac{\delta^n w[I_\Delta, I_C]}{\delta I_{C,i_1}(t_1) \cdots \delta I_{C,i_n}(t_n)} \Big|_{I_\Delta=0} = 0, \quad (\text{B.6})$$

である.

Γ は w のルジャンドル変換:

$$\Gamma[Q_C, Q_\Delta] = w[I_\Delta, I_C] - \int_{t_i}^{t_F} dt I_{\Delta,i}(t) Q_{C,i}(t) - \int_{t_i}^{t_F} dt I_{C,i}(t) Q_{\Delta,i}(t), \quad (\text{B.7})$$

$$Q_{C,i}(t) \equiv \frac{\delta w[I_\Delta, I_C]}{\delta I_{\Delta,i}(t)}, \quad Q_{\Delta,i}(t) \equiv \frac{\delta w[I_\Delta, I_C]}{\delta I_{C,i}(t)}, \quad (\text{B.8})$$

で定義されており, 従って恒等式

$$\frac{\delta \Gamma[Q_C, Q_\Delta]}{\delta Q_{C,i}(t)} = -I_{\Delta,i}(t), \quad \frac{\delta \Gamma[Q_C, Q_\Delta]}{\delta Q_{\Delta,i}(t)} = -I_{C,i}(t), \quad (\text{B.9})$$

が成立する. 式 (B.6) より $Q_{\Delta,i}(t)|_{I_\Delta=0} = 0$ であるから, 式 (B.7) より

$$\Gamma[Q_\Delta, Q_C]|_{Q_\Delta=0} = 0, \quad (\text{B.10})$$

更に Q_C のみによる微分に対して

$$\frac{\delta^n \Gamma[Q_\Delta, Q_C]}{\delta Q_{C,i_1}(t_1) \cdots \delta Q_{C,i_n}(t_n)} \Big|_{Q_\Delta=0} = 0, \quad (\text{B.11})$$

である.

ダイソン方程式

ダイソン方程式は w 及び Γ の微分に対する関係を与える. ここでは特に 2 階微分の間の関係を示しておく. まず以下の関係から始めよう.

$$\begin{aligned} -\delta_{\alpha\beta,ij}(t-s) &= -\frac{\delta I_{\beta,j}(s)}{\delta I_{\alpha,i}(t)} \\ &= \int dt' \frac{\delta^2 w[I_\Delta, I_C]}{\delta I_{\alpha,i}(t) \delta I_{\gamma,k}(t')} \frac{\delta^2 \Gamma[Q_C, Q_\Delta]}{\delta Q_{\bar{\gamma},k}(t') \delta Q_{\bar{\beta},j}(s)}. \end{aligned} \quad (\text{B.12})$$

ここで例えば $\bar{\gamma}$ は γ に共役な添え字を表し, $\gamma = \Delta, C$ に対応して $\bar{\gamma} = C, \Delta$ をとって和が実行される. 次に非物理的外源 I_Δ を (従って同時に Q_Δ も) 0 にして, (B.1) の記法を用いると, 式 (B.6) と式 (B.11) によって

$$w_{CC,ij}(t, s) = \Gamma_{CC,ij}(t, s) = 0, \quad (\text{B.13})$$

であるから, 式 (B.12) より,

$$\int_{t_1}^{t_F} dt' w_{\Delta C, ik}(t, t') \Gamma_{\Delta C, kj}(t', s) = -\delta_{ij}(t - s), \quad (\text{B.14})$$

$$\int_{t_1}^{t_F} dt' w_{C\Delta, ik}(t, t') \Gamma_{C\Delta, kj}(t', s) = -\delta_{ij}(t - s), \quad (\text{B.15})$$

$$\int_{t_1}^{t_F} dt' \{ w_{\Delta C, ik}(t, t') \Gamma_{\Delta\Delta, kj}(t', s) + w_{\Delta\Delta, ik}(t, t') \Gamma_{C\Delta, kj}(t', s) \} = 0, \quad (\text{B.16})$$

が得られる. 同様のことが Γ と w の順番を入れ替えた関係についても示せるので, 結局

$$\Gamma_{\Delta C, ij}(t, s) = - (w_{\Delta C})_{ij}^{-1}(t, s) = \frac{1}{v} (G_R)_{ij}^{-1}(t, s), \quad (\text{B.17})$$

$$\Gamma_{C\Delta, ij}(t, s) = - (w_{C\Delta})_{ij}^{-1}(t, s) = \frac{1}{v} (G_A)_{ij}^{-1}(t, s), \quad (\text{B.18})$$

$$\Gamma_{\Delta\Delta, ij}(t, s) = \int_{t_1}^{t_F} dt' ds' \Gamma_{\Delta C, ii'}(t, t') w_{\Delta\Delta, i'j'}(t', s') \Gamma_{C\Delta, j'j}(s', s), \quad (\text{B.19})$$

が得られる.

References

- [1] L. Onsager, Phys. Rev. **37** 405 (1931); **38** 2265 (1931)
- [2] L. Onsager and S. Machlup, Phys. Rev. **91** 1505 (1953);
S. Machlup and L. Onsager, Phys. Rev. **91** 1512 (1953)
- [3] H. Mori, Prog. Theor. Phys. **33** 423 (1965);
A. Schmid, J. Low temp. Phys. **49** 609 (1982);
N. Hashizume, M. Mori and T. Takahashi, J. Phys. Soc. Japan **55** 1887 (1986)
- [4] K. Chou, Z. Su, B. Hao and L. Yu, Phys. Rev. B **22** 3385 (1980);
G. Zhou, Z. Su, B. Hao and L. Yu, Phys. Rep. **118** 1 (1985)
- [5] R. Fukuda, Prog. Theor. Phys. **77** 825; 845 (1987)
- [6] M. Sumino, R. Fukuda and H. Higurashi, Prog. Theor. Phys. **86** 617 (1991)
- [7] R. Fukuda, M. Komachiya, S. Yokojima, Y. Suzuki, K. Okumura and T. Inagaki, Prog. Theor. Phys. Suppl. **121** 1 (1995)
- [8] R. Kubo, J. Phys. Soc. Japan **12** 570 (1957);
P. C. Martin and J. Schwinger, Phys. Rev. **115** 1342 (1959)
- [9] L. P. Kadanoff and P. C. Martin, Ann. Phys. (N.Y.) **24** 419 (1963)
- [10] D. Forster, *Hydrodynamic Fluctuation, Broken Symmetry, and Correlation Functions* (W. A. Benjamin, 1975)