修士課程『非平衡物性論１』講義ノート

冨田博之
（相関環境論専攻物質相関論講座）
mailto: tomita@phys.h.kyoto-u.ac.jp

2003 年 4 月初版
2005 年 8 月修正
2005 年 9 月 26 日修正

参照：北原和夫『非平衡系の統計力学』（岩波書店）

1章　序

1.1　非平衡状態とは？

熱平衡状態＝閉じた巨視系における，それ以上変化しない終局の状態。
非平衡状態＝熱平衡にない状態　→　自然界はすべて非平衡。非平衡ゆえに時間変化をし，様々な構造（パターン形成）が生まれ，進化する。

地球，生物,...

- 多様系：　多種の物質から構成された系＝平衡に達するのに時間がかかる。
  例：２種類の分子から成る気体でも，純粋気体に比べて状態数が 2^N 倍多い。

  $$\text{混合エントロピー：}\quad n\text{種類なら}\quad \log\frac{N!}{[(N/n)!]^n} \sim N\log n = \log n^N \tag{1.1}$$

  可能な状態が出尽くすまで，これだけ時間がかかるということになる。

- 開放系：　非平衡を維持するような，積極的な意味で開いた系
  温度差，圧力差，エネルギーの供給と散逸，物質の供給と消費,...

（単純な系の例１）対流不安定：　逆温度勾配のあるナビエ-ストークス方程式系
平衡近辺（〜線形領域）: 単純な熱伝導法則

$$\text{熱流（Fourier's Law）}\quad \boldsymbol{j}_q = -\sigma\nabla T \tag{1.2}$$

$$\text{連続の式}\quad \frac{\partial u}{\partial t} = -\nabla\cdot\boldsymbol{j}_q \tag{1.3}$$

$$\text{エントロピー流}\quad \boldsymbol{j}_S = \frac{\boldsymbol{j}_q}{T} \tag{1.4}$$

$$\text{散逸の式（エントロピー生成）}\quad \frac{\partial s}{\partial t} = \frac{1}{T}\frac{\partial u}{\partial t} = -\nabla\cdot\boldsymbol{j}_S + \sigma\left(\frac{\nabla T}{T}\right)^2 \tag{1.5}$$

対流構造の出現（ベナール対流）: ふたのある場合とない場合　→　図
乱流発生

格子形成 ⋯ 平衡状態の相転移（結晶化など）とどこが違うか？

マクロな構造

エントロピーや自由エネルギーの最大最小原理で決まるのではない。

（単純な系の例２）相分離の構造 ··· 平衡に向かう途中に現れるパターン

２相の界面エネルギーが存在　→　できるだけ境界面を少なくする構造をとろうとする。

「　体積一定で表面積最小　＝　球　」

体積組成比 c の minor 相は平衡状態ではどんな形をとるだろうか？　「球状？」

$$\frac{4\pi r^3/3}{a^3} = c \quad （１辺 a の立方体領域） \tag{1.6}$$

$$\frac{4\pi r^2}{2a^2} = (9\pi/2)^{1/3}\ c^{2/3} < 1 \tag{1.7}$$

$c > (2/9\pi)^{1/2} = 0.265...$ では slab（表面積 $2a^2$）の方が界面の面積小！

したがって，平衡に向かう途中の界面の形状は，組成比によって異なってくることが予想される。

「輪郭が与えられたときの面積最小曲面　＝　極小曲面」

表面エネルギー（表面張力）σ，表裏の圧力差 ΔP

$$法線方向に\ \delta z\ だけ移動したときの微小面積\ A\ の増加分\ \delta A = AH\delta z \tag{1.8}$$

$$H = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \quad 平均曲率 \tag{1.9}$$

$$\sigma AH\delta z = A\Delta P\delta z \quad \therefore\ \Delta P = \sigma H \tag{1.10}$$

$$圧力差がないとき，極小曲面 \quad H = 0 \tag{1.11}$$

回転極小曲面

$$S = 2\pi\int_a^b y\sqrt{1+y'^2}\,\mathrm{d}x \quad , \quad L = y\sqrt{1+y'^2} \tag{1.12}$$

$$\delta S = 2\pi\int_a^b \left(\frac{\partial L}{\partial y} - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\frac{\partial L}{\partial y'}\right)\delta y\mathrm{d}x = 0 \tag{1.13}$$

$$\frac{\partial L}{\partial y} - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\frac{\partial L}{\partial y'} = 0 \quad \text{より} \quad yy'' = 1 + y'^2 \tag{1.14}$$

$$\text{特解} \qquad y = a\cosh\frac{x}{a} \qquad\qquad \text{懸垂線} \tag{1.15}$$

２つの円環の間の石けん膜

$$R = a\cosh\frac{L}{a} \tag{1.16}$$

$k = L/R$（アスペクト比）として，未知数 $x = L/a$ に対して

$$\frac{x}{k} = \cosh x \tag{1.17}$$

$k > k_c = 0.66274...$ の時，解はない。（２枚の円板解）

このように非平衡状態は，エントロピー増大則あるいは自由エネルギー原理にしたがって平衡に向かっていることは事実であるが，一般に非平衡（定常）状態を決める共通の極小原理のようなものはまだ確立しておらず，個々の現象に応じた安定性の議論があるだけである。（→**S** teady **S** tate **T** hermodynamics）

2章　非平衡熱力学

導体に電流を流すとき，抵抗のため単位体積・単位時間あたり $\boldsymbol{j}\cdot\boldsymbol{E}$ の割合でジュール熱を発生する。電源をはずすと，抵抗のため次第に電流は減衰し消失する（非可逆性）。これがエネルギーの散逸である。非平衡定常状態では電源により仕事で供給されたエネルギーが熱で放出されエネルギーのバランスが成り立っている。エントロピーはどうであろうか？定常状態であっても非可逆性の反映としてエントロピーが絶え間なく生成されているはずである。

2.1　熱力学

熱力学的関係式

$$\text{第一法則}\quad \mathrm{d}U = \mathrm{d}'W + \mathrm{d}'Q \tag{2.1}$$

$$\text{準静的仕事}\quad \mathrm{d}'W = -P\mathrm{d}V + \sum_{k=1}^{n} \mu_k \mathrm{d}M_k \quad \text{（浸透圧的仕事）} \tag{2.2}$$

$$\text{第二法則}\quad \mathrm{d}'Q \le T\mathrm{d}S \quad \rightarrow \quad \text{準静的過程：}\quad \mathrm{d}'Q = T\mathrm{d}S \tag{2.3}$$

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V + \sum_{k=1}^{n} \mu_k \mathrm{d}M_k\ , \quad \mu_k = \left(\frac{\partial U}{\partial M_k}\right)_{S,V} \tag{2.4}$$

準静的過程で得られたこの関係式は，状態量の間の関係式として一般に成り立つ（定義式）。あるいは，$S(U, V, \{M_k\})$ に対して

$$\textbf{ギブスの式}\quad \mathrm{d}S = \frac{1}{T}\mathrm{d}U + \frac{P}{T}\mathrm{d}V - \sum_{k=1}^{n} \frac{\mu_k}{T}\mathrm{d}M_k \tag{2.5}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,\{M_k\}} = \frac{1}{T}\ ,\quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,\{M_k\}} = \frac{P}{T}\ ,\quad \left(\frac{\partial S}{\partial M_k}\right)_{U,V,\{M_k\}'} = \frac{\mu_k}{T} \tag{2.6}$$

巨視系の条件── 加法性

$$S(\lambda U, \lambda V, \{\lambda M_k\}) = \lambda S(U, V, \{M_k\}) \tag{2.7}$$

λ で微分してから $\lambda = 1$ とおき

$$S = U\frac{\partial S}{\partial U} + V\frac{\partial S}{\partial V} + \sum_{k=1}^{n}\ M_k\frac{\partial S}{\partial M_k} \tag{2.8}$$

これと (2.3) より

$$TS = U + PV - \sum_{k=1}^{n} \mu_k M_k \tag{2.9}$$

これとギブスの式より

$$\textbf{ギブス – デュエムの式} \quad S\mathrm{d}T = V\mathrm{d}P - \sum_{k=1}^{n} M_k \mathrm{d}\mu_k \tag{2.10}$$

または

$$U\mathrm{d}\left(\frac{1}{T}\right) + V\mathrm{d}\left(\frac{P}{T}\right) - \sum_{k=1}^{n} M_k \mathrm{d}\left(\frac{\mu_k}{T}\right) = 0 \tag{2.11}$$

（単位質量あたりの式）$M = \sum_{k=1}^{n} M_k$ として　$u = U/M$, $v = V/M$, $c_k = M_k/M$

$$Ts = u + Pv - \sum_{k=1}^{n} \mu_k c_k \tag{2.12}$$

$$s\mathrm{d}T = v\mathrm{d}P - \sum c_k \mathrm{d}\mu_k \ , \quad \text{または} \quad \rho s\mathrm{d}T = \mathrm{d}P - \sum_k \rho_k \mathrm{d}\mu_k \tag{2.13}$$

$$\rho u\mathrm{d}\left(\frac{1}{T}\right) + \mathrm{d}\left(\frac{P}{T}\right) - \sum_k \rho_k \mathrm{d}\left(\frac{\mu_k}{T}\right) = 0 \tag{2.14}$$

2.2 局所平衡の仮定

第二法則「孤立系ではエントロピーが増大する」

これは，途中の状態については何も主張していない。これを系の各部分の状態が各瞬間に熱力学的量で記述されるとし，連続的に増大するとするのが非平衡熱力学の基本である。すなわち

$$S(t) = \int \rho(\boldsymbol{r},t)\ s(\boldsymbol{r},t)\ \mathrm{d}\boldsymbol{r} \ , \quad \frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t} \geq 0 \tag{2.15}$$

物質流がある場合への熱力学関係式の拡張

$$\text{中心速度} \quad \boldsymbol{v} = \sum_{k=1}^{n} c_k \boldsymbol{v}_k \tag{2.16}$$

$$\text{拡散速度} \quad \boldsymbol{w}_k = \boldsymbol{v}_k - \boldsymbol{v} \tag{2.17}$$

$$\text{エネルギー} \quad e = u + \sum_{k=1}^{n} c_k \frac{|\boldsymbol{v} + \boldsymbol{w}_k|^2}{2} = u + \sum_{k=1}^{n} c_k \frac{|\boldsymbol{w}_k|^2}{2} + \frac{|\boldsymbol{v}|^2}{2} \tag{2.18}$$

（注）内部エネルギーではなくエネルギーそのものを用いるのは，あとでその時間変化（発展方程式）を考えるときに，仕事は内部エネルギーと流れの運動エネルギーの両方の変化をもたらすからである。また，エネルギーは元々力学的な保存量であり，発展方程式を可逆部分（力学変化）と非可逆部分に分離するときにも分けやすい。

これを用いて内部エネルギーを表すことにより

$$Ts = e - \sum_{k=1}^{n} c_k \frac{|\boldsymbol{w}_k|^2}{2} - \frac{|\boldsymbol{v}|^2}{2} + \frac{P}{\rho} - \sum_{k=1}^{n} c_k \mu_k \quad （比体積\ v = 1/\rho\ ） \tag{2.19}$$

または

$$\rho Ts = \rho e - \sum_{k=1}^{n} \rho_k \frac{|\boldsymbol{w}_k|^2}{2} - \rho \frac{|\boldsymbol{v}|^2}{2} + P - \sum_{k=1}^{n} \rho_k \mu_k \tag{2.20}$$

これを微分して

$$\begin{aligned} T\mathrm{d}(\rho s) + \rho s \mathrm{d}T &= \mathrm{d}(\rho e) - \sum_{k=1}^{n} \frac{|\boldsymbol{w}_k|^2}{2} \mathrm{d}\rho_k - \sum \rho_k \boldsymbol{w}_k \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{w}_k - \frac{|\boldsymbol{v}|^2}{2} \mathrm{d}\rho - \rho \boldsymbol{v} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{v} \\ &\quad + \mathrm{d}P - \sum \mu_k \mathrm{d}\rho_k - \sum_{k=1}^{n} \rho_k \mathrm{d}\mu_k \end{aligned} \tag{2.21}$$

これに

$$ギブス－デュエムの関係 \quad \rho s \mathrm{d}T = \mathrm{d}P - \sum_{k=1}^{n} \rho_k \mathrm{d}\mu_k \tag{2.22}$$

および関係

$$\rho_k \boldsymbol{w}_k \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{w}_k = \boldsymbol{w}_k \cdot \mathrm{d}(\rho_k \boldsymbol{w}_k) - {\boldsymbol{w}_k}^2 \mathrm{d}\rho_k\ , \quad \rho \boldsymbol{v} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{v} = \boldsymbol{v} \cdot \mathrm{d}(\rho \boldsymbol{v}) - \boldsymbol{v}^2 \mathrm{d}\rho \tag{2.23}$$

を用いると

$$\begin{aligned} \mathrm{d}(\rho s) &= \frac{1}{T} \mathrm{d}(\rho e) - \frac{\boldsymbol{v}}{T} \cdot \mathrm{d}(\rho \boldsymbol{v}) - \sum_{k=1}^{n-1} \frac{\boldsymbol{w}_k - \boldsymbol{w}_n}{T} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{J}_k - \sum_{k=1}^{n} \frac{\tilde{\mu}_k}{T} \mathrm{d}\rho_k \\ &= \sum_i F_i\ \mathrm{d}a_i = \sum (示強パラメータ) \mathrm{d}\,(密度量) \end{aligned} \tag{2.24}$$

の形に書ける。ただし

$$\tilde{\mu}_k = \mu_k - \frac{|\boldsymbol{w}_k|^2}{2} - \frac{|\boldsymbol{v}|^2}{2} \tag{2.25}$$

である。また

$$\sum_{k=1}^{n} \boldsymbol{J}_k = 0 \quad より \quad \boldsymbol{J}_n = -\sum_{k=1}^{n-1} \boldsymbol{J}_k \tag{2.26}$$

を用いて，$\{\boldsymbol{J}_k | k = 1, 2, ..., n-1\}$ のみが独立とした。

時間微分 $\partial/\partial t$，空間微分 ∇ について，これを適用すればよい。エントロピーの時間変化を考えるには，各独立変数に対する発展方程式（連続の方程式）が必要である。

2.3 連続方程式（保存則）

多成分系

$$\text{密度}\quad \rho = \sum_{k=1}^{n} \rho_k\ ,\quad \text{質量比}\quad c_k = \rho_k/\rho \tag{2.27}$$

$$\text{中心速度}\quad \boldsymbol{v} = \sum_{k=1}^{n} c_k \boldsymbol{v}_k \tag{2.28}$$

$$\text{拡散速度}\quad \boldsymbol{w}_k = \boldsymbol{v}_k - \boldsymbol{v}\ ,\quad \text{拡散流}\quad \boldsymbol{J}_k = \rho \boldsymbol{w}_k \tag{2.29}$$

質量保存則

全質量（保存量）に対して

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \boldsymbol{v} = 0 \tag{2.30}$$

各成分に対して

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} + \nabla \cdot \rho_k \boldsymbol{v}_k = \sigma[\rho_k] \qquad \text{（生成率）} \tag{2.31}$$

化学反応がなければ右辺は０。以下ではなしとする。上の拡散流を用いれば

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} = -\nabla \cdot \rho_k \boldsymbol{v} - \nabla \cdot \boldsymbol{J}_k \tag{2.32}$$

運動量保存則

まず，１成分系の速度場 $\boldsymbol{v}(\boldsymbol{r}, t)$ を考える。単位質量部分（「流体粒子」）に注目し，その運動 $\boldsymbol{r}(t)$ を追う。

［ラグランジュ微分とオイラー微分］

$$\frac{\mathrm{d} f(\boldsymbol{r}(t), t)}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial f(\boldsymbol{r}, t)}{\partial t} + \sum_{\alpha} \frac{\mathrm{d}x_\alpha}{\mathrm{d}t} \frac{\partial}{\partial x_\alpha} f(\boldsymbol{r}, t) = \left(\frac{\partial}{\partial t} + \boldsymbol{v} \cdot \nabla \right) f(\boldsymbol{r}, t) \tag{2.33}$$

これを用いると質量保存則は

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \boldsymbol{v} = \frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t} + \rho \nabla \cdot \boldsymbol{v} = 0 \tag{2.34}$$

$$\nabla \cdot \boldsymbol{v} = \frac{1}{\Delta V} \frac{\mathrm{d}\Delta V}{\mathrm{d}t} \quad \text{（体積変化率）} \tag{2.35}$$

だから，質量保存則は

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \rho \Delta V = 0 \tag{2.36}$$

「流体粒子」の加速度はラグランジュ微分で表され

$$\text{加速度}\quad \boldsymbol{a}=\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{v}}{\mathrm{d}t}=\frac{\partial\boldsymbol{v}}{\partial t}+(\boldsymbol{v}\cdot\nabla)\boldsymbol{v} \tag{2.37}$$

である。これに働く力は
体積力（重力など）： $\rho\boldsymbol{K}$
面積力（応力）「α（に垂直な）面に働く応力のβ成分」は

$$\text{応力テンソル（静水圧＋粘性）：}\quad P\boldsymbol{I}+\boldsymbol{\pi}\quad \text{（ここで}\quad I_{\alpha\beta}=\delta_{\alpha\beta}\text{）} \tag{2.38}$$

の$\alpha\beta$成分で与えられるから，体積要素に働く面積力のα成分は

$$-\sum_{\beta}\frac{\partial}{\partial x_\beta}(P\boldsymbol{I}+\boldsymbol{\pi})_{\beta\alpha} \tag{2.39}$$

これをベクトル記号として

$$\nabla:(P\boldsymbol{I}+\boldsymbol{\pi}) \tag{2.40}$$

と書く。

$$\text{運動方程式：}\quad \rho\left(\frac{\partial\boldsymbol{v}}{\partial t}+(\boldsymbol{v}\cdot\nabla)\boldsymbol{v}\right)=-\nabla:(P\boldsymbol{I}+\boldsymbol{\pi})+\rho\boldsymbol{K} \tag{2.41}$$

これと，質量の連続方程式に$\boldsymbol{v}$をかけたもの

$$\boldsymbol{v}\frac{\partial\rho}{\partial t}+(\nabla\cdot\rho\boldsymbol{v})\boldsymbol{v}=0 \tag{2.42}$$

をあわせると，

$$\rho(\boldsymbol{v}\cdot\nabla)\boldsymbol{v}+(\nabla\cdot\rho\boldsymbol{v})\boldsymbol{v}=\rho v_\beta\partial_\beta v_\alpha+v_\alpha\partial_\beta\rho v_\beta=\partial_\beta\rho v_\beta v_\alpha=\nabla:\rho\boldsymbol{v}\boldsymbol{v} \tag{2.43}$$

を用いて

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho\boldsymbol{v}+\nabla:(\rho\boldsymbol{v}\boldsymbol{v})=-\nabla:(P\boldsymbol{I}+\boldsymbol{\pi})+\rho\boldsymbol{K} \tag{2.44}$$

となる。$\rho\boldsymbol{v}\boldsymbol{v}$は運動量流（運動量の$\alpha$成分の$\beta$方向の流れ）で，テンソルであり，応力（「慣性応力」）とみなして

$$\text{全応力テンソル：}\quad \boldsymbol{T}=\rho\boldsymbol{v}\boldsymbol{v}+P\boldsymbol{I}+\boldsymbol{\pi} \tag{2.45}$$

とすれば

$$\text{運動量保存則：}\quad \frac{\partial}{\partial t}\rho\boldsymbol{v}+\nabla:\boldsymbol{T}=\rho\boldsymbol{K} \tag{2.46}$$

多成分系

$$\sum_{k=1}^{n}\rho_k \boldsymbol{v}_k\boldsymbol{v}_k = \sum_{k=1}^{n}\rho_k(\boldsymbol{v}+\boldsymbol{w}_k)(\boldsymbol{v}+\boldsymbol{w}_k) = \rho\boldsymbol{v}\boldsymbol{v} + \sum_{k=1}^{n}\rho_k\boldsymbol{w}_k\boldsymbol{w}_k \tag{2.47}$$

を用いると

$$\boldsymbol{T} = \rho\boldsymbol{v}\boldsymbol{v} + \sum_{k=1}^{n}\rho_k\boldsymbol{w}_k\boldsymbol{w}_k + P\boldsymbol{I} + \boldsymbol{\pi} \tag{2.48}$$

とすればよい。

（粘性応力）—— 速度勾配に比例する。等方性流体では

$$-\boldsymbol{\pi}_{\alpha\beta} = \eta\left(\frac{\partial v_\alpha}{\partial x_\beta} + \frac{\partial v_\beta}{\partial x_\alpha} - \frac{2}{3}\delta_{\alpha\beta}(\nabla\cdot\boldsymbol{v})\right) + \zeta\delta_{\alpha\beta}(\nabla\cdot\boldsymbol{v}) \tag{2.49}$$

$$\eta\text{: ずれ（shear）粘性率,}\qquad \zeta\text{: 体積（bulk）粘性率} \tag{2.50}$$

（注）非圧縮性流体（$\nabla\cdot\boldsymbol{v}=0$, $\rho=$ 一定）の場合に，速度場の発展方程式のままに書いた形を**ナビエ-ストークス方程式**という：

$$\nabla : P\boldsymbol{I} = \nabla P \tag{2.51}$$

$$-(\nabla:\boldsymbol{\pi})_\alpha = \eta\sum_\beta \frac{\partial}{\partial x_\beta}\left(\frac{\partial v_\alpha}{\partial x_\beta} + \frac{\partial v_\beta}{\partial x_\alpha}\right) = \eta\nabla^2 v_\alpha \tag{2.52}$$

$$K = -\nabla\phi \qquad \text{例 :}\phi = gz \tag{2.53}$$

を用いると

$$\frac{\partial\boldsymbol{v}}{\partial t} + (\boldsymbol{v}\cdot\nabla)\boldsymbol{v} = -\nabla\left(\frac{P}{\rho}+\phi\right) + \nu\nabla^2\boldsymbol{v} \qquad (\text{動粘性率}\quad \nu = \eta/\rho) \tag{2.54}$$

（渦無し完全流体）——　$\nu = 0$, $\nabla\times\boldsymbol{v} = 0$

$$(\boldsymbol{v}\cdot\nabla)\boldsymbol{v} = \nabla\frac{\boldsymbol{v}^2}{2} - \boldsymbol{v}\times(\nabla\times\boldsymbol{v}) = \nabla\frac{\boldsymbol{v}^2}{2} \tag{2.55}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho\boldsymbol{v} = -\nabla\left(P + \frac{\rho\boldsymbol{v}^2}{2} + \rho\phi\right) \tag{2.56}$$

定常流では「ベルヌーイの定理」

$$\text{流れに沿って}\qquad P + \frac{\rho\boldsymbol{v}^2}{2} + \rho\phi = \text{constannt} \tag{2.57}$$

エネルギー保存則

再び１成分系で質量当たりエネルギー $e = u + \boldsymbol{v}^2/2$ について考える。面積力（応力テンソル $\Psi = P\boldsymbol{I} + \boldsymbol{\pi}$）の仕事は，流体に沿って運動する任意の閉曲面Sについて

$$\oint_S (\Psi : \boldsymbol{n}) \cdot \boldsymbol{v}\ \mathrm{d}S = \oint \sum_i \sum_j \Psi_{ij} n_j v_i \mathrm{d}S = \oint (\boldsymbol{v} : \Psi) \cdot \boldsymbol{n} \mathrm{d}S = \int \nabla \cdot (\boldsymbol{v} : \Psi) \mathrm{d}V \tag{2.58}$$

となるから，対称性 $\Psi_{ij} = \Psi_{ji}$ を用いて，ラグランジュ微分に対して

$$\rho \left(\frac{\partial e}{\partial t} + \boldsymbol{v} \cdot \nabla e \right) = -\nabla \cdot \boldsymbol{J}_Q - \nabla \cdot ((P\boldsymbol{I} + \boldsymbol{\pi}) : \boldsymbol{v}) + \rho \boldsymbol{K} \cdot \boldsymbol{v} \tag{2.59}$$

これと質量に対する連続方程式から

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho e = -\nabla \cdot (\rho e \boldsymbol{v} + \boldsymbol{J}_Q) - \nabla \cdot ((P\boldsymbol{I} + \boldsymbol{\pi}) : \boldsymbol{v}) + \rho \boldsymbol{K} \cdot \boldsymbol{v} \tag{2.60}$$

$\boldsymbol{J}_Q$ は温度差のある場合の内部エネルギーの流れ，すなわち熱流で非可逆流である。

可逆部分（理想流体）と不可逆部分に分けて書けば

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho e = -\nabla \cdot [(\rho e + P)\boldsymbol{v}] - \nabla \cdot (\boldsymbol{\pi} : \boldsymbol{v} + \boldsymbol{J}_Q) \tag{2.61}$$

（注）外力が保存力の場合，位置エネルギー ϕ をエネルギー（化学ポテンシャル）に含めておけば外力の項は不要。すなわち，固定点では位置エネルギーは不変だから

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho \phi = \phi \frac{\partial \rho}{\partial t} = -\phi \nabla \cdot (\rho \boldsymbol{v}) = -\nabla \cdot (\rho \phi \boldsymbol{v}) + \rho \boldsymbol{v} \cdot \nabla \phi = -\nabla \cdot (\rho \phi \boldsymbol{v}) - \rho \boldsymbol{v} \cdot \boldsymbol{K} \tag{2.62}$$

2.4 熱力学的力

$$\mathrm{d}(\rho s) = \sum_i F_i \mathrm{d}a_i \tag{2.63}$$

と書くとき，

$$F_i = \frac{\partial (\rho s)}{\partial a_i} \tag{2.64}$$

を密度量 a_i に対する**示強パラメータ**と呼んだ。しかし上で見てきたように，密度量 a_i の熱力学的変化（非可逆的緩和）の駆動力になるのは必ずしも F_i そのものではない。

まず，保存量の場合，隣り合う体積要素（単位体積とする）１から２に向かって保存量 a が da だけ移動したとき，

$$\mathrm{d}S = \left(-\frac{\partial S_1}{\partial a} + \frac{\partial S_2}{\partial a} \right) \mathrm{d}a = (F_2 - F_1) \mathrm{d}a > 0 \tag{2.65}$$

であり，保存量 a の移動（輸送）を引き起こす**熱力学的力**は対応する示強パラメータの隣り合う体積要素間での差，すなわち空間的な勾配 $\boldsymbol{X} = \nabla F$ である。保存量でない場合には各体積要素内で密度量 a_i が生成されるため，F_i そのものが熱力学的力となる。

$$\text{エネルギー} \quad \rho e \quad <===> \quad \nabla \frac{1}{T} \tag{2.66}$$

$$\text{運　動　量} \quad \rho \boldsymbol{v} \quad <===> \quad -\nabla \frac{\boldsymbol{v}}{T} \tag{2.67}$$

$$\text{質　　　量} \quad \rho_k \quad <===> \quad -\nabla \frac{\tilde{\mu}_k}{T} \tag{2.68}$$

$$\text{拡　散　流} \quad \boldsymbol{J}_k \quad <===> \quad -\frac{\boldsymbol{w}_k - \boldsymbol{w}_n}{T} \tag{2.69}$$

$$\text{反応座標} \quad \xi_\lambda \quad <===> \quad \frac{A_\lambda}{T} \tag{2.70}$$

化学反応による質量変化では反応における質量保存を考慮するとき，成分密度 ρ_k そのものではなく，時間変化が反応速度（質量変化速度）を表す**反応座標**ξ を用いるのが便利である。これに対応する熱力学的力は化学親和力 A を用いて A/T となる。

$$\frac{\mathrm{d}\rho_k}{\mathrm{d}t} = \sum_\lambda \nu_{\lambda,k} \frac{\mathrm{d}\xi_\lambda}{\mathrm{d}t} \tag{2.71}$$

$$A_\lambda = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi_\lambda}\right)_{T,P,\{\xi_\lambda\}'} = \sum_k \nu_{\lambda,k}\mu_k \tag{2.72}$$

$$\sum_k \frac{\mu_k}{T}\frac{\mathrm{d}\rho_k}{\mathrm{d}t} = \sum_k \frac{\mu_k}{T}\sum_\lambda \nu_{\lambda,k}\frac{\mathrm{d}\xi_\lambda}{\mathrm{d}t} = \sum_\lambda \frac{A_\lambda}{T}\frac{\mathrm{d}\xi_\lambda}{\mathrm{d}t} \tag{2.73}$$

$\{\nu_{\lambda,k}\}$ は，λ 番目の反応における成分 k の化学量論係数：

$$\text{反応}\lambda \quad : \quad \sum_k \nu_{\lambda,k} X_k \quad \rightleftharpoons^{\xi} \quad \sum_{k'} \nu'_{\lambda,k'} X_{k'} \qquad \text{（左辺では負）} \tag{2.74}$$

2.5　エントロピー発展方程式

エントロピー関係式 (2.24)（ただし１成分系）を時間微分に適用した

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho s = \frac{1}{T}\frac{\partial}{\partial t}\rho e - \frac{\boldsymbol{v}}{T}\cdot\frac{\partial}{\partial t}\rho\boldsymbol{v} - \frac{\tilde{\mu}}{T}\frac{\partial}{\partial t}\rho \quad , \quad \tilde{\mu} = \mu - \frac{\boldsymbol{v}^2}{2} \tag{2.75}$$

にエネルギー発展方程式 (2.61)，および連続方程式 (2.30)

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho = -\nabla\cdot\rho\boldsymbol{v} \tag{2.76}$$

と運動量方程式 (2.44)

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho\boldsymbol{v} + \nabla : \boldsymbol{T} = \rho\boldsymbol{K} \ , \quad \boldsymbol{T} = \rho\boldsymbol{v}\boldsymbol{v} + P\boldsymbol{I} + \boldsymbol{\pi} \tag{2.77}$$

を代入する。外力が保存力とすれば

$$-\frac{\boldsymbol{v}}{T}\cdot\rho\boldsymbol{K}=\frac{\rho\boldsymbol{v}}{T}\cdot\nabla\phi=\frac{1}{T}\left(\frac{\partial}{\partial t}\rho\phi+\nabla\cdot\rho\phi\boldsymbol{v}\right) \tag{2.78}$$

であり，

$$\text{内部エネルギー}\quad u=e-\frac{\boldsymbol{v}^2}{2}-\phi \tag{2.79}$$

とすることでキャンセルする。また，ギブス-デュエムの関係は，エネルギー e を用いた場合

$$\rho e\mathrm{d}\left(\frac{1}{T}\right)-\rho\boldsymbol{v}\cdot\mathrm{d}\left(\frac{\boldsymbol{v}}{T}\right)+\mathrm{d}\left(\frac{P}{T}\right)-\rho\mathrm{d}\left(\frac{\tilde{\mu}}{T}\right)=0 \tag{2.80}$$

これを空間微分 ∇ について適用する。

以上の通り計算をきちんとやれば以下の式**（エントロピー発展方程式）**を得る：

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho s=-\nabla\cdot\boldsymbol{J}_S+\sigma[S] \tag{2.81}$$

$$\text{エントロピー流}\quad \boldsymbol{J}_S=\rho s\boldsymbol{v}+\frac{\boldsymbol{J}_Q}{T}\quad\text{（対流項＋伝導項）} \tag{2.82}$$

$$\text{エントロピー生成}\quad \sigma[S]=(\boldsymbol{J}_Q+\boldsymbol{\pi}:\boldsymbol{v})\cdot\nabla\left(\frac{1}{T}\right)+\boldsymbol{\pi}:\nabla\left(-\frac{\boldsymbol{v}}{T}\right) \tag{2.83}$$

多成分系（拡散），化学反応，電流 etc がある系では，さらに複雑な形になるが，一般にエントロピー生成は，熱力学的力 $\{X_i\}$ と対応する流れ $\{J_i\}$ の組を用いて

$$\sigma[S]=\sum_i J_iX_i \tag{2.84}$$

の形に書かれる。この中には，力と流れがベクトル量，あるいはテンソル量の場合の成分も含まれる。

１成分系では質量の流れは可逆的（保存量）であるため，力 μ/T に対応する項はエントロピー生成には入ってこない。（エントロピー流に含まれる。）多成分系では相互の拡散流が非可逆項を含み（次第に減衰する），エントロピー生成に現れる。化学反応系では，独立変数として各成分の密度ではなく反応式の進行度を表す反応座標 $\{\xi_\lambda\}$（あるいは反応速度，反応による質量変化速度が $\{\mathrm{d}\xi_\lambda/\mathrm{d}t\}$）と対応する親和力 $\{A_\lambda\}$ を用いて

$$\sigma[S]_{\mathrm{chem}}=-\sum_k\frac{\mu_k}{T}\frac{\mathrm{d}\rho_k}{\mathrm{d}t}=\sum_\lambda\frac{A_\lambda}{T}\frac{\mathrm{d}\xi_\lambda}{\mathrm{d}t} \tag{2.85}$$

の形に書くことができる。化学反応による発熱（吸熱）は，化学ポテンシャルを介して内部エネルギー（エンタルピー）の増加として現れる。

2.6 オンサーガーの現象論

発展方程式の可逆部分と非可逆部分　局所的熱力学量を含む物理量 $\boldsymbol{a}=(a_1,a_2,...,a_n)$ の発展方程式を**現象論的発展方程式**という。これは一般に可逆部分（力学的変化）と非可逆的部分（緩和過程）を含み

$$\frac{\mathrm{d}a_i}{\mathrm{d}t}=\left(\frac{\mathrm{d}a_i}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{rev}}+\left(\frac{\mathrm{d}a_i}{\mathrm{d}t}\right)_{irr} \tag{2.86}$$

非可逆部分は，前節で見たように示強パラメータ（あるいはその空間勾配）$F_i=(\partial S/\partial a_i)$ が駆動力となるから，平衡の近傍では一般に示強パラメータの一次式で

$$\left(\frac{\mathrm{d}a_i}{\mathrm{d}t}\right)_{irr}=\sum_j L_{ij}\frac{\partial S}{\partial a_i} \tag{2.87}$$

と書くことが出来ると仮定する。これをオンサーガーの線形性原理と言い，係数 $\{L_{ij}\}$ をオンサーガー係数という。これを用いるとエントロピー生成（非可逆過程によるもの）は

$$\sigma[S]=\sum_i\frac{\partial S}{\partial a_i}\left(\frac{\mathrm{d}a_i}{\mathrm{d}t}\right)_{irr}=\sum_{i,j}L_{ij}\frac{\partial S}{\partial a_i}\frac{\partial S}{\partial a_j} \tag{2.88}$$

と表される。

線形減衰の仮説　平衡状態においても物理量 $\boldsymbol{a}$ は時間的に揺らいでいる（保存量であっても局所量は揺らぐ）。ある時刻 t_0 にある値 $\boldsymbol{a}(t_0)=\boldsymbol{a}$ をとったとして，その後の発展は様々な道筋を通るが，その平均的振舞いは現象論的発展方程式と同じであるとする。すなわち

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle a_i\rangle_{\boldsymbol{a}(t_0)=\boldsymbol{a}}=\left(\frac{\mathrm{d}a_i}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{rev}}+\sum_j L_{ij}\frac{\partial S}{\partial a_j} \tag{2.89}$$

ボルツマン-アインシュタインの原理　局所平衡のエントロピー $S(\boldsymbol{a})$ が与えられたとき，平衡状態における $\boldsymbol{a}$ の揺らぎの実現確率（あるいは微視的状態数）が $\exp[S(\boldsymbol{a})/k]$ で与えられると考える。（アインシュタイン）このとき

$$\begin{aligned}\left\langle\frac{\partial S}{\partial a_i}a_j\right\rangle &= \int \mathrm{d}\boldsymbol{a}\mathrm{e}^{S(\boldsymbol{a})/k}\frac{\partial S}{\partial a_i}a_j \\ &= k\int\mathrm{d}\boldsymbol{a}\frac{\partial\mathrm{e}^{S/k}}{\partial a_i}a_j=-k\int\mathrm{d}\boldsymbol{a}\mathrm{e}^{S(\boldsymbol{a})/k}\frac{\partial a_i}{\partial a_j}=-k\delta_{ij}\end{aligned} \tag{2.90}$$

ここで $\langle\cdots\rangle$ は平衡状態における平均値である。

（注）局所量 $\{a_i\}$ を拘束して統計力学的に計算した状態量（あるいはエントロピー）と，上のように局所平衡の仮定から熱力学的に定義されたエントロピーが同じものを与えるという保証はない。

以上を用いると，平衡状態における揺らぎの相関関数

$$\langle a_i(t_0+t)a_j(t_0)\rangle \tag{2.91}$$

は，十分短い時間 $t \geq 0$ に対して

$$\langle a_i(t_0+t)a_j(t_0)\rangle = \langle a_i a_j\rangle + t\left[\left\langle \left(\frac{\mathrm{d}a_i}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{rev}} a_j\right\rangle - kL_{ij}\right] + ... \tag{2.92}$$

となる。

オンサーガー係数の対称性　まず次の性質を仮定しておく（※）:

(i) 時間反転に対して反対称な物理量の熱平衡平均値は0である。

(ii) 任意の物理量の時間変化の可逆部分の熱平衡平均値は0である。これを $f(\boldsymbol{a}) = a_i a_j$ に適用すれば

$$\left\langle \left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}a_i a_j\right)_{\mathrm{rev}}\right\rangle = \left\langle \left(\frac{\mathrm{d}a_i}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{rev}} a_j\right\rangle + \left\langle a_i \left(\frac{\mathrm{d}a_j}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{rev}}\right\rangle = 0 \tag{2.93}$$

したがって

$$\left\langle \left(\frac{\mathrm{d}a_i}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{rev}} a_j\right\rangle = -\left\langle a_i \left(\frac{\mathrm{d}a_j}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{rev}}\right\rangle \qquad \text{（反対称）} \tag{2.94}$$

（※）量子力学を用いれば以下のように簡単であるが，古典力学でも同様に証明できる。(i) はハミルトニアンが時間反転（時間反対称なパラメータを含む場合には，そのパラメータの符号も変える）について対称であることを用いる。(ii) は

$$\left\langle \left(\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{rev}}\right\rangle = \left\langle \frac{i}{\hbar}[\mathcal{H}f - f\mathcal{H}]\right\rangle = \frac{i}{\hbar}\mathrm{Tr}\ \rho(\mathcal{H})(\mathcal{H}f - f\mathcal{H}) = 0 \tag{2.95}$$

$$\text{ただし}\quad \mathrm{Tr}\ AB = \mathrm{Tr}\ BA \quad \text{を用いた。} \tag{2.96}$$

ここで，a_i と a_j がともに時間反転について対称（または反対称）である場合には，

$$\langle a_i(t)a_j(0)\rangle = \langle a_i(-t)a_j(0)\rangle = \langle a_i(0)a_j(t)\rangle \tag{2.97}$$

したがって，短時間展開の t について一次の項から

$$\left\langle \left(\frac{\mathrm{d}a_i}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{rev}} a_j\right\rangle - kL_{ij} = \left\langle a_i \left(\frac{\mathrm{d}a_j}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{rev}}\right\rangle - kL_{ji} \tag{2.98}$$

力学的変化では a_i が時間反転対称な量であれば $(\mathrm{d}a_i/\mathrm{d}t)_{\mathrm{rev}}$ は反対称であるから，(i) により

$$\left\langle \left(\frac{\mathrm{d}a_i}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{rev}} a_j\right\rangle = \left\langle a_i \left(\frac{\mathrm{d}a_j}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{rev}}\right\rangle = 0 \tag{2.99}$$

以上より

$$L_{ij} = L_{ji} \quad ...\ a_i, a_j \text{ともに時間反転対称（または反対称）なとき} \tag{2.100}$$

となる。

次に，a_i が反対称であれば

$$\langle a_i(t)a_j(0)\rangle = -\langle a_i(-t)a_j(0)\rangle = -\langle a_i(0)a_j(t)\rangle \tag{2.101}$$

したがって

$$\left\langle \left(\frac{\mathrm{d}a_i}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{rev}} a_j \right\rangle - kL_{ij} = -\left\langle a_i \left(\frac{\mathrm{d}a_j}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{rev}} \right\rangle + kL_{ji} \tag{2.102}$$

ここで (ii) を考慮すれば

$$L_{ij} = -L_{ji} \quad ...\ a_i, a_j \text{の一方が時間反転反対称なとき} \tag{2.103}$$

以上をオンサーガーの**相反定理**という。係数が時間反転に対して反対称な量（例えば磁場 $\boldsymbol{B}$) に依存している場合には

$$\text{対称な場合} \quad L_{ij}(\boldsymbol{B}) = L_{ji}(-\boldsymbol{B}) \tag{2.104}$$

$$\text{反対称な場合} \quad L_{ij}(\boldsymbol{B}) = -L_{ji}(-\boldsymbol{B}) \tag{2.105}$$

エントロピー生成　熱力学的力が示強パラメータ $F_i = \mathrm{d}S/\mathrm{d}a_i$ そのものでなく，その空間的勾配である場合の成分を含めて

$$\sigma[S] = \sum_i J_i X_i \tag{2.106}$$

と書いた。この場合の線形原理—オンサーガー係数—は

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j \tag{2.107}$$

と定義され，やはり先程述べた対称性を有する。さらに空間反転対称性を考えることにより

スカラー過程とベクトル過程

ベクトル過程とテンソル過程

の間には結合（係数行列の成分）がないことが示される。(x, y, z 座標を同時に反転すると，スカラー量とテンソル量は符号を変えないが，ベクトル量は符号が変わる。)

2.7 輸送係数

熱力学的力と流れの線形関係に表れたオンサーガー係数を一般に**輸送係数**という。

粘性係数 ナビエ-ストークス方程式において，運動量輸送の非可逆的部分である粘性応力テンソル$\boldsymbol{\pi}$が速度勾配に比例するとしたのはその例である。[ただし，エントロピー生成に現れる対応する熱力学的力（テンソル）は$-\partial_\alpha(v_\beta/T)$であるから，粘性係数そのものがオンサーガー係数ではない。粘性係数は流体力学で導入されているから仕方がない。] 運動量密度のxyz-成分という時間反転反対称な量の間を結びつける係数であるから対称でなければならず，速度勾配の一次式から作られる対称テンソルは

$$\frac{1}{2}\left(\frac{\partial v_\alpha}{\partial x_\beta}+\frac{\partial v_\beta}{\partial x_\alpha}\right) \quad \text{とスカラーテンソル} \quad (\nabla\cdot\boldsymbol{v})\,\delta_{\alpha\beta} \tag{2.108}$$

であることを用いて，その組み合わせとして

$$\boldsymbol{\pi}_{\alpha\beta}=-\eta\left(\frac{\partial v_\alpha}{\partial x_\beta}+\frac{\partial v_\beta}{\partial x_\alpha}-\frac{2}{3}\delta_{\alpha\beta}(\nabla\cdot\boldsymbol{v})\right)-\zeta\delta_{\alpha\beta}(\nabla\cdot\boldsymbol{v}) \tag{2.109}$$

という形を採用し，２種の粘性係数を定義した。第一項は，体積変化には顔を出さないよう Trace が 0 になるようにとってあり，このときエネルギー散逸は

$$-\boldsymbol{\pi}:\nabla\boldsymbol{v}=-\sum_{\alpha,\beta}\pi_{\alpha\beta}\partial_\alpha v_\beta=\frac{\eta}{2}\sum_{\alpha,\beta}\left(\frac{\partial v_\alpha}{\partial x_\beta}+\frac{\partial v_\beta}{\partial x_\alpha}-\frac{2}{3}\delta_{\alpha\beta}(\nabla\cdot\boldsymbol{v})\right)^2+\zeta(\nabla\cdot\boldsymbol{v})^2 \tag{2.110}$$

となる（散逸関数）。これを温度Tで割ったものがエントロピー生成である。

熱伝導係数 温度勾配が緩やかなとき

$$\boldsymbol{J}_Q=\lambda\nabla\frac{1}{T} \tag{2.111}$$

または勾配の一次の範囲では

$$\boldsymbol{J}_Q=-\kappa\nabla T \qquad \text{（フーリエの法則）} \tag{2.112}$$

λまたはκのいずれも熱伝導係数と呼ばれる。単位体積当たりの定積比熱をC_Vとすれば$\delta(\rho u)=C_V\delta T$，したがって対流がない場合のエネルギー連続方程式は

$$C_V\frac{\partial T}{\partial t}=-\nabla\cdot\boldsymbol{J}_Q=\kappa\nabla^2 T \tag{2.113}$$

あるいは

$$\text{熱拡散方程式} \quad \frac{\partial T}{\partial t}=(\kappa/C_V)\ \nabla^2 T \tag{2.114}$$

となる。

拡散係数 ２成分溶液の溶質に対する保存則（全体としての対流はない場合）

$$\frac{\partial\rho_1}{\partial t}=-\nabla\cdot\boldsymbol{J}_1 \tag{2.115}$$

において，希薄溶液の場合，拡散流は濃度勾配に比例し

$$\boldsymbol{J}_1 = -D\nabla\rho_1 \tag{2.116}$$

で与えられる（フィックの第一法則）とすれば，溶質の（質量）密度 ρ_1 は拡散方程式

$$\frac{\partial\rho_1}{\partial t} = D\nabla^2\rho_1 \tag{2.117}$$

に従う。この線形輸送理論に現れた拡散係数は，現象論に現れるオンサーガー係数とどのような関係にあるだろうか？

2.4 で見たように，非保存量である拡散流 $\boldsymbol{J}_k$ に対する熱力学的力は，エントロピーの式

$$\mathrm{d}(\rho s) = \frac{1}{T}\mathrm{d}(\rho e) - \frac{\boldsymbol{v}}{T}\cdot\mathrm{d}(\rho\boldsymbol{v}) - \sum_{k=1}^{n-1}\frac{\boldsymbol{w}_k - \boldsymbol{w}_n}{T}\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{J}_k - \sum_{k=1}^{n}\frac{\tilde{\mu}_k}{T}\mathrm{d}\rho_k \tag{2.118}$$

から $-(\boldsymbol{w}_k - \boldsymbol{w}_n)/T$ であり，オンサーガーの線形関係は

$$\left(\frac{\partial\boldsymbol{J}_k}{\partial t}\right)_{irr} = -\sum_{k'=1}^{n-1} L_{kk'}\frac{\boldsymbol{w}_{k'} - \boldsymbol{w}_n}{T} \tag{2.119}$$

である。ただし $n = 2$ の場合，$\boldsymbol{w}_2 = -(c_1/c_2)\boldsymbol{w}_1$ を用いれば以下のように書ける：

$$\left(\frac{\partial\boldsymbol{J}_1}{\partial t}\right)_{irr} = -\gamma\rho_1\boldsymbol{w}_1 \quad , \quad \gamma = L_{11}/Tc_2 \tag{2.120}$$

左辺は相対的運動量 $\rho_1\boldsymbol{w}_1$ の時間変化であるから右辺は単位体積あたりの摩擦力であり，溶媒に対する相対速度に比例する。$\gamma = L_{11}/Tc_2$ は単位質量あたりの摩擦係数である。

（温度一定の時）可逆部分は **（付）** に示すように，

$$\left(\frac{\partial\boldsymbol{J}_k}{\partial t}\right)_{\mathrm{rev}} = -c_2\nabla\cdot\rho_1\boldsymbol{w}_1\boldsymbol{w}_1 + c_2\nabla\cdot\rho_2\boldsymbol{w}_2\boldsymbol{w}_2 + \rho_1 c_2\nabla(\mu_1 - \mu_2) \tag{2.121}$$

となり，この場合（等温，定圧）のギブス-デュエムの関係

$$s\mathrm{d}T - \rho^{-1}\mathrm{d}P + \sum_k c_k\nabla\mu_k = \sum_k c_k\nabla\mu_k = 0 \tag{2.122}$$

を用いれば $c_2\nabla\mu_2 = -c_1\nabla\mu_1$ であり，拡散速度が十分小さいときは

$$\frac{\partial\boldsymbol{J}_1}{\partial t} = \rho_1\nabla\mu_1 - \gamma\rho_1\boldsymbol{w}_1 \tag{2.123}$$

となる。したがって，定常状態（駆動力と摩擦力が釣り合った終速度の状態）では

$$\boldsymbol{J}_1 = \rho_1\boldsymbol{w}_1 = (\rho_1/\gamma)\nabla\mu_1 \tag{2.124}$$

希薄溶液では理想溶液の混合エントロピーの式を適用して

$$\mu_1 = {\mu_1}^0(T,P) + \frac{k_{\mathrm{B}}T}{m_1}\log c_1 \qquad (m_1\text{は分子の質量}) \tag{2.125}$$

であり，全体の密度ρはほぼ一様としてよいから

$$\nabla\mu_1 = \frac{k_B T}{m_1\rho_1}\nabla\rho_1 \tag{2.126}$$

したがって

$$\boldsymbol{J}_1 = -\frac{k_B T}{m_1\gamma}\nabla\rho_1 \tag{2.127}$$

これより

$$D = \frac{k_B T}{m_1\gamma} \tag{2.128}$$

を得る。これがフィックの線形理論に現れる拡散係数とオンサーガー係数L_{11}（または$\gamma = L_{11}/Tc_2$を結びつける**アインシュタインの関係式**である。これは，ブラウン運動に対する確率過程（ランジュバン方程式）を用いて導くこともできる。

摩擦係数γは，たとえば顕微鏡で観測できる程度のコロイド粒子の溶液を用いれば，外力（例えば重力と浮力の合力）$\boldsymbol{F}$のもとでの定常終速度を測定すれば

$$\boldsymbol{F} = \gamma\boldsymbol{w} \tag{2.129}$$

から決定することができる。一方で拡散係数を測定しておけば，上の公式からボルツマン定数k_Bを求めることが可能であり，アボガドロ定数$A = R/k_B$を決定することができる。

拡散流によるエントロピー生成は，定常状態の場合

$$\sigma[S]_{diff} = -\sum_{k=1}^{n-1}\frac{\boldsymbol{w}_k - \boldsymbol{w}_n}{T}\left(\frac{\partial \boldsymbol{J}_k}{\partial t}\right)_{irr} = -\sum_{k=1}^{n}\boldsymbol{J}_k\cdot\nabla\frac{\mu_k}{T} \tag{2.130}$$

となる。この形に書けるのはあくまで**定常拡散の場合**である。全体として

$$\sigma[S] = \boldsymbol{J'}_e\cdot\nabla\frac{1}{T} + \boldsymbol{\pi}:\nabla\left(-\frac{\boldsymbol{v}}{T}\right) + \sum_{k=1}^{n}\boldsymbol{J}_k\cdot\nabla\left(-\frac{\mu_k}{T}\right) \tag{2.131}$$

となる。

熱流と拡散の結合　熱流，拡散流ともにベクトル過程であるから結合成分があり

$$\boldsymbol{J}_k = \sum_{k'} L_{kk'}\nabla\left(-\frac{\mu_{k'}}{T}\right) + L_{ke}\nabla\left(\frac{1}{T}\right) \tag{2.132}$$

$$\boldsymbol{J'}_Q (= \boldsymbol{J}_Q + \sum_k h_k\boldsymbol{J}_k) = L_{ee}\nabla\left(\frac{1}{T}\right) + \sum_k L_{ek}\nabla\left(-\frac{\mu_k}{T}\right) \tag{2.133}$$

すなわち，化学ポテンシャルだけでなく温度勾配があれば拡散が起きる（Soret 効果）ことがわかる。この逆の現象をDufour効果という。スカラーである化学反応とテンソルである粘性応力（運動量の非可逆流）の結合の可能性もあるが，これは一般に弱い。

（付）発展方程式の可逆部分の求め方

（非平衡の）エントロピーが，物理量$\boldsymbol{a} = (a_1, a_2, ..., a_n)$で表されているとき，エントロピー関係式

$$\mathrm{d}(\rho s) = \sum_i F_i \mathrm{d}a_i = \sum (\text{示強パラメータ}) \times \mathrm{d}\,(\text{密度量}) \tag{2.134}$$

に現れる各密度量 $a_i = (\rho e, \rho \boldsymbol{v}, \{\boldsymbol{J}_k\}, \{\rho_k\})$ の発展方程式は以下の形に書くことができる：

$$\frac{\partial a_i(\boldsymbol{r})}{\partial t} = \sum_j \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}' \ \mathcal{A}[a_i(\boldsymbol{r}), a_j(\boldsymbol{r}')] \ F_j(\boldsymbol{r}') + \sum_j \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}' \ \mathcal{L}[a_i(\boldsymbol{r}), a_j(\boldsymbol{r}')] \ F_j(\boldsymbol{r}') \tag{2.135}$$

ただし，各「係数」は一般には後の関数にかかる**演算**であり，以下の対称性を持つとする：

$$\mathcal{A}[a_i(\boldsymbol{r}), a_j(\boldsymbol{r}')] = -\mathcal{A}[a_j(\boldsymbol{r}'), a_i(\boldsymbol{r})]\,(\text{反対称}) \tag{2.136}$$

$$\mathcal{L}[a_i(\boldsymbol{r}), a_j(\boldsymbol{r}')] = \mathcal{L}[a_j(\boldsymbol{r}'), a_i(\boldsymbol{r})]\,(\text{対称}) \tag{2.137}$$

このとき，エントロピー生成（散逸）は

$$\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} S = \int \frac{\partial}{\partial t}(\rho s(\boldsymbol{r}))\mathrm{d}\boldsymbol{r} &= \sum_i \int \mathrm{d}\boldsymbol{r} F_i(\boldsymbol{r}) \frac{\partial a_i(\boldsymbol{r})}{\partial t} \\ &= \sum_i \sum_j \int \mathrm{d}\boldsymbol{r} \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}' \ F_i(\boldsymbol{r}) \mathcal{L}[a_i(\boldsymbol{r}), a_j(\boldsymbol{r}')] \ F_j(\boldsymbol{r}') \end{aligned} \tag{2.138}$$

と対称部分だけでかかれる。この意味で反対称部を可逆部分，対称部を非可逆部分という。熱力学第二法則（拡張版）に従うとすれば，$\mathcal{L}_{ij}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}')$ は正値でなければならない。なお，オンサーガーの現象論のように平衡状態の近く（線形領域）では，非可逆項は示強パラメータに比例するとして，$\mathcal{L}_{ij}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}')$ は演算ではなく単なる係数行列としてよい。**（注）** 北原のように係数演算子を単に $\{*, *\}$ だけで書いてしまうと，ポアソン括弧のような，中に含まれる変数によらない特定の演算のように誤解される。

（例） 化学反応がなければ各成分の質量は**保存量**だから，その発展方程式に現れる項はいずれも可逆流でなければならず，運動量密度 $\rho \boldsymbol{v}$，および拡散流密度 $\boldsymbol{J}_k$ に対する示強パラメータ，$F_{\rho \boldsymbol{v}} = -\boldsymbol{v}/T$ および $F_{\boldsymbol{J}_k} = -(\boldsymbol{w}_k - \boldsymbol{w}_n)/T$ の反対称項で書ける。実際には

$$\mathcal{A}[\rho_k(\boldsymbol{r}), \rho \boldsymbol{v}(\boldsymbol{r}')] = \nabla \rho_k(\boldsymbol{r}) T(\boldsymbol{r}) \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}') \tag{2.139}$$

$$\mathcal{A}[\rho_k(\boldsymbol{r}), \boldsymbol{J}_{k'}(\boldsymbol{r}')] = \nabla \rho_k(\boldsymbol{r}) T(\boldsymbol{r}) (\delta_{kk'} - c_{k'}(\boldsymbol{r})) \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}') \tag{2.140}$$

とすればよい。すなわち

$$\begin{aligned} & \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}' \nabla \cdot \rho_k(\boldsymbol{r}) T(\boldsymbol{r}) \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}') \boldsymbol{v}(\boldsymbol{r}')/T(\boldsymbol{r}') \\ = \ & \nabla \cdot \rho_k(\boldsymbol{r}) T(\boldsymbol{r}) \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}' \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}') \boldsymbol{v}(\boldsymbol{r}')/T(\boldsymbol{r}') \\ = \ & \nabla \rho_k(\boldsymbol{r}) T(\boldsymbol{r}) \boldsymbol{v}(\boldsymbol{r})/T(\boldsymbol{r}) = \nabla \cdot \rho_k \boldsymbol{v} \end{aligned} \tag{2.141}$$

および

$$\begin{aligned}
&\sum_{k'=1}^{n-1}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}'\nabla\rho_k(\boldsymbol{r})T(\boldsymbol{r})(\delta_{kk'}-c_{k'}(\boldsymbol{r}))\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\cdot(\boldsymbol{w}_{k'}(\boldsymbol{r}')-\boldsymbol{w}_n(\boldsymbol{r}'))/T(\boldsymbol{r}')\\
=\ &\nabla\sum_{k'=1}^{n-1}\rho_k(\boldsymbol{r})T(\boldsymbol{r})\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}'(\delta_{kk'}-c_{k'}(\boldsymbol{r}))\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\cdot(\boldsymbol{w}_{k'}(\boldsymbol{r}')-\boldsymbol{w}_n(\boldsymbol{r}'))/T(\boldsymbol{r}')\\
=\ &\nabla\sum_{k'=1}^{n-1}\rho_k(\delta_{kk'}-c_{k'})\cdot(\boldsymbol{w}_{k'}-\boldsymbol{w}_n)=\nabla\rho_k\cdot\{(\boldsymbol{w}_k-\boldsymbol{w}_n)-\sum_{k'=1}^{n-1}c_{k'}(\boldsymbol{w}_{k'}-\boldsymbol{w}_n)\}\\
=\ &\nabla\cdot\rho_k\{(\boldsymbol{w}_k-\boldsymbol{w}_n)+c_n\boldsymbol{w}_n+(1-c_n)\boldsymbol{w}_n\}=\nabla\cdot\rho_k\boldsymbol{w}_k=\nabla\cdot\boldsymbol{J}_k
\end{aligned}\tag{2.142}$$

となる。この形を求めておけば，$\rho\boldsymbol{v}$ および $\boldsymbol{J}_k$ の発展方程式の反対称部分はただちに書き出すことが可能である。例えば

$$\begin{aligned}
\mathcal{A}[\rho\boldsymbol{v}(\boldsymbol{r}),\rho_k(\boldsymbol{r}')] &= -\mathcal{A}[\rho_k(\boldsymbol{r}'),\rho\boldsymbol{v}(\boldsymbol{r})]\\
&= -\nabla'\rho_k(\boldsymbol{r}')T(\boldsymbol{r}')\delta(\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r})\\
&= \rho_k(\boldsymbol{r})T(\boldsymbol{r})\nabla\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')
\end{aligned}\tag{2.143}$$

（最後の変形は関係式

$$-\int \mathrm{d}x'g(x')\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x'}f(x')\delta(x-x')=\int \mathrm{d}x'\frac{\mathrm{d}g(x')}{\mathrm{d}x'}f(x')\delta(x-x')=g'(x)f(x)\tag{2.144}$$

$$\int \mathrm{d}x'g(x')f(x)\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\delta(x-x')=f(x)\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\int \mathrm{d}x'g(x')\delta(x-x')=f(x)g'(x)\tag{2.145}$$

を用いた。）また，

$$\begin{aligned}
\mathcal{A}[\boldsymbol{J}_k(\boldsymbol{r}),\rho_{k'}(\boldsymbol{r}')] &= -\mathcal{A}[\rho_{k'}(\boldsymbol{r}'),\boldsymbol{J}_k(\boldsymbol{r})]=\nabla'\rho_{k'}(\boldsymbol{r}')T(\boldsymbol{r}')(\delta_{kk'}-c_k(\boldsymbol{r}'))\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\\
&= \rho_k(\boldsymbol{r})T(\boldsymbol{r})(\delta_{kk'}-c_{k'}(\boldsymbol{r}))\nabla\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')
\end{aligned}\tag{2.146}$$

これにより，$\partial\boldsymbol{J}_k/\partial t$ の可逆部分に，ρ_k に対する熱力学的力，$-\tilde{\mu}_k/T$ の項

$$-\rho_k(\boldsymbol{r})T(\boldsymbol{r})\sum_{k'}(\delta_{kk'}-c_{k'}(\boldsymbol{r}))\nabla\left(\frac{\tilde{\mu}_{k'}}{T}\right)\tag{2.147}$$

が現れることがわかる。

また，これからエネルギー密度 ρe の発展方程式は ρ_k との結合がないこともわかる。

2.8 オンサーガーのエネルギー散逸極小原理

物理量 $\boldsymbol{a}$ はすべて時間反転対称であり，発展方程式が非可逆部分のみから成るような場合を考える。非可逆流 $\boldsymbol{J}=\mathrm{d}\boldsymbol{a}/\mathrm{d}t$ がある限りエネルギー散逸（を温度 T で割ったもの）Φ は常に正であって，平衡状態に近い場合には正値２次形式（第一散逸関数）

$$\Phi(\boldsymbol{J}) = \frac{1}{2}\sum_{i,j} R_{ij} J_i J_j \ , \quad R_{ij} = R_{ji} \tag{2.148}$$

と書けるであろう。一方，エントロピー生成は，$\boldsymbol{X} = \partial S/\partial \boldsymbol{a}$ として

$$\dot{S}(\boldsymbol{J},\boldsymbol{X}) = \sum_i J_i X_i \tag{2.149}$$

と書くことができる。 このとき，$\boldsymbol{X}$ が与えられたとき関数

$$\Phi(\boldsymbol{J}) - \dot{S}(\boldsymbol{J},\boldsymbol{X}) \tag{2.150}$$

の極小から現象論的発展方程式が与えられるとするのがオンサーガーの変分原理である。すなわち

$$\sum_j R_{ij} J_j - X_i = 0 \tag{2.151}$$

$\{R_{ij}\}$ の逆行列を $\{L_{ij}\}$ とすれば

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j \ , \quad L_{ij} = L_{ji} \tag{2.152}$$

これは，オンサーガーの変分原理により係数の対称性が示されたことを意味するのではない。この議論では R_{ij}，または L_{ij} の対称部分だけが現れるにすぎない。オンサーガーの議論はその逆であり，後に

$$\Psi(\boldsymbol{X}) = \frac{1}{2}\sum_{i,j} (R^{-1})_{ij} X_i X_j \quad \text{（第二散逸関数）} \tag{2.153}$$

として

$$\begin{aligned} \mathcal{L}(\boldsymbol{J},\boldsymbol{X}) &= \Phi(\boldsymbol{J}) - \dot{S}(\boldsymbol{J},\boldsymbol{X}) + \Psi(\boldsymbol{X}) \\ &= \frac{1}{2}\sum_{i,j} R_{ij} \left(\dot{a}_i - \sum_k {R^{-1}}_{ik} \frac{\partial S}{\partial a_k}\right)\left(\dot{a}_j - \sum_l {R^{-1}}_{il} \frac{\partial S}{\partial a_l}\right) \end{aligned} \tag{2.154}$$

が揺らぎの確率過程における**経路確率**と関係づけられることにより，変分原理の意味が明らかにされた。すなわち，最も確からしい経路が緩和の現象論的方程式を与えると解釈することができるのである。

2.9 エントロピー生成最小定理

前節のオンサーガー原理とよく似ているが，扱っている問題が異なる。ここでは非平衡定常状態が対象となる。熱力学的力のいくつか（例えば温度勾配）を 0 でない値に固定することによって非平衡定常状態が実現される。この外的拘束条件のもとでエントロピー生成を極小にするのが定常状態であることを述べるのがこの定理である。

プリゴジンの原理　エントロピー生成は

$$\sigma = \sum_{i,j} L_{ij} \frac{\partial S}{\partial a_j} \frac{\partial S}{\partial a_i} \geq 0 \tag{2.155}$$

このとき，$L_{ij} = L_{ji}$ を用いて（簡単のため，その場合だけを考える）

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}t} = 2{\sum_{i,j,k}}' L_{ij} \frac{\partial S}{\partial a_j} \frac{\partial^2 S}{\partial a_i \partial a_k} \frac{\mathrm{d}a_k}{\mathrm{d}t} = 2{\sum_{i,k}}' \frac{\partial^2 S}{\partial a_i \partial a_k} \frac{\mathrm{d}a_i}{\mathrm{d}t} \frac{\mathrm{d}a_k}{\mathrm{d}t} \leq 0 \tag{2.156}$$

つまり，定常状態になるまで必ず減少し続ける，ということになる。ただし，固定した力以外の変数についての時間変化だけを考えている（$\sum'$）ことに注意。

あるいは

$$\sigma = \sum_{i,j} L_{ij} X_i X_j \tag{2.157}$$

として，固定した力 $\{X_i,\ i = 1, 2, ..., k\}$ 以外の力 $\{X_j,\ j = k+1, k+2, ..., n\}$ について，

$$\frac{\partial \sigma}{\partial X_j} = 2 \sum_{i=1}^{n} L_{ij} X_i = 2J_j = 0 \tag{2.158}$$

最後の変形で $L_{ij} = L_{ji}$ を用いている。すなわち，固定した力に対応する流れ以外の流れが0になるのが定常状態である。

（例）

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla \cdot \boldsymbol{J}\ , \quad \boldsymbol{J} = \kappa \nabla X \tag{2.159}$$

$$\sigma = \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\ \boldsymbol{J}(\boldsymbol{r}) \cdot \nabla X(\boldsymbol{r}) = \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\ \kappa (\nabla X(\boldsymbol{r}))^2 \tag{2.160}$$

のとき，境界上で X（例えば熱伝導の場合の温度）を固定する（一定ではなく $\delta X = 0$）という条件のもとでは,（※）

$$\delta\sigma = -2 \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\ (\kappa \nabla^2 X(\boldsymbol{r}))\ \delta X(\boldsymbol{r}) = 0 \tag{2.161}$$

したがって定常状態は

$$\kappa \nabla^2 X(\boldsymbol{r}) = \nabla \cdot \boldsymbol{J} = 0 \tag{2.162}$$

つまり $\partial\rho/\partial t = 0$ と等価である。

（※）

$$\int \partial\boldsymbol{r} \nabla X \cdot \nabla \delta X = \int \mathrm{d}\boldsymbol{r} \nabla \cdot (\delta X \nabla X) - \int \mathrm{d}\boldsymbol{r} (\nabla^2 X) \delta X \tag{2.163}$$

ガウスの定理により

$$\int \mathrm{d}\boldsymbol{r} \nabla \cdot (\delta X \nabla X) = \oint_S \mathrm{d}S\ \boldsymbol{n} \cdot \delta X \nabla X = 0 \quad (\text{if } \delta X = 0 \ \text{ on } S) \tag{2.164}$$

3章　ブラウン運動と確率過程

オンサーガーの現象論でわかったことは，少なくとも平衡状態近くでの緩和過程（輸送現象）が平衡状態における揺らぎの振舞いと深い関わり合いがありそうだということである。

3.1　ブラウン運動

ランジュバン方程式　ブラウンが発見した水中で花粉の中から飛びだした微粒子（〜１ミクロン）のランダムな運動は，以下のようにモデル化される。

$$m\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{v}}{\mathrm{d}t} = -m\gamma\boldsymbol{v} + m\boldsymbol{F} + \boldsymbol{R}(t) \tag{3.1}$$

右辺第一項は摩擦力，$\boldsymbol{F}$は重力のようなシステマティックな外力，$\boldsymbol{R}$は周りの水分子の熱運動によるランダムな力であり，その統計平均は$\langle\boldsymbol{R}\rangle = 0$である。もちろん，最初から水分子の存在が知られていたわけではない。このように微粒子に働く力を「２種類の性格の違うものにきれいに分離できる」と考えるのが，このモデル化の特徴である。平均的な運動は

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle\boldsymbol{v}\rangle = -\gamma\langle\boldsymbol{v}\rangle + \boldsymbol{F} \tag{3.2}$$

となり，定常解（終速度）は

$$\langle\boldsymbol{v}\rangle_\infty = \boldsymbol{F}/\gamma \tag{3.3}$$

で与えられ，終速度の測定により摩擦係数γを知ることができる。

拡散過程　外力のない場合の運動を考える。

$$m\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{v}}{\mathrm{d}t} = -m\gamma\boldsymbol{v} + \boldsymbol{R}(t) \tag{3.4}$$

を積分する（非同次線形微分方程式）。

$$\boldsymbol{v}(t) = \mathrm{e}^{-\gamma t}\tilde{\boldsymbol{v}}(t) \tag{3.5}$$

とおけば

$$m\frac{\mathrm{d}\tilde{\boldsymbol{v}}}{\mathrm{d}t} = \mathrm{e}^{\gamma t}\boldsymbol{R}(t) \tag{3.6}$$

$$\tilde{\boldsymbol{v}}(t) = \boldsymbol{v}_0 + \frac{1}{m}\int_0^t \mathrm{e}^{\gamma t'}\boldsymbol{R}(t')\,\mathrm{d}t' \tag{3.7}$$

以上より

$$\boldsymbol{v}(t) = \mathrm{e}^{-\gamma t}\boldsymbol{v}_0 + \frac{1}{m}\int_0^t \mathrm{e}^{-\gamma(t-t')}\boldsymbol{R}(t')\,\mathrm{d}t' \tag{3.8}$$

$$\boldsymbol{x}(t) = \gamma^{-1}(1-\mathrm{e}^{-\gamma t})\boldsymbol{v}_0 + (m\gamma)^{-1}\int_0^t (1-\mathrm{e}^{-\gamma(t-t')})\boldsymbol{R}(t')\,\mathrm{d}t'\,,\quad \text{ただし } \boldsymbol{x}_0 = 0 \tag{3.9}$$

（ランダム力のモデル化）　$\boldsymbol{R}(t)$ は以下の性質を持つと仮定する。

$$\langle \boldsymbol{R} \rangle = 0 \tag{3.10}$$

$$\langle R_\alpha(t) R_\beta(t') \rangle = 2\Gamma \delta_{\alpha\beta}\delta(t-t') \tag{3.11}$$

このとき

$$\left\langle |\boldsymbol{v}(t)|^2 \right\rangle = \mathrm{e}^{-2\gamma t}|\boldsymbol{v}_0|^2 + \frac{3\Gamma}{m^2\gamma}\left(1-\mathrm{e}^{-2\gamma t}\right) \tag{3.12}$$

$$\left\langle |\boldsymbol{x}(t)|^2 \right\rangle = \left(\frac{1-\mathrm{e}^{-\gamma t}}{\gamma}\right)^2 |\boldsymbol{v}_0|^2 + 6\Gamma\left(\frac{1}{m\gamma}\right)^2 \int_0^t \left(1-\mathrm{e}^{-\gamma t'}\right)^2 \mathrm{d}t' \tag{3.13}$$

$t \to \infty$ で

$$\left\langle |\boldsymbol{v}(t)|^2 \right\rangle \to \frac{3\Gamma}{m^2\gamma} \tag{3.14}$$

一方，平衡状態では $m\left\langle |\boldsymbol{v}|^2 \right\rangle/2 = 3k_\mathrm{B}T/2$ だから

$$\Gamma = m\gamma k_\mathrm{B} T \tag{3.15}$$

であり，ミクロな揺動力の強さ Γ と輸送係数（散逸力または摩擦力）γ の関係が得られる（**第二種揺動散逸定理**の原型）。(3.15) は，(3.11) の δ 関数を

$$\delta(t-t') = \lim_{\tau_1\to 0}\frac{1}{2\tau_1}\mathrm{e}^{-|t-t'|/\tau_1} \qquad (t>t',\ t<t' \text{ の両側で積分して } 1 \text{ になる}) \tag{3.16}$$

と解釈することにより

$$\gamma = \frac{1}{\langle (mv_x)^2 \rangle}\int_0^\infty \langle R_x(0) R_x(t) \rangle\,\mathrm{d}t \tag{3.17}$$

と書くことも出来る。

同様にして，$t \to \infty$ で

$$\left\langle |\boldsymbol{x}(t)|^2 \right\rangle \to 6\Gamma\left(\frac{1}{m\gamma}\right)^2 t \tag{3.18}$$

ここで拡散による密度の変化は，拡散方程式

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = D\nabla^2\rho \quad (\boldsymbol{j}_\rho = -D\nabla\rho) \tag{3.19}$$

にしたがい，初期条件を

$$\rho(\boldsymbol{x}, 0) = \delta(\boldsymbol{x}) \tag{3.20}$$

としたときの解は

$$\rho(\boldsymbol{x}, t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} \exp\left(-\frac{\boldsymbol{x}^2}{4Dt}\right) \tag{3.21}$$

これより

$$\left\langle \boldsymbol{x}(t)^2 \right\rangle = 6Dt \tag{3.22}$$

したがって

$$\text{拡散係数} \quad D = \Gamma \left(\frac{1}{m\gamma}\right)^2 \tag{3.23}$$

となる。これより**アインシュタインの関係**

$$D = \frac{k_{\mathrm{B}} T}{m\gamma} \tag{3.24}$$

が得られ，拡散と外力のもとでの終速度の測定により，ボルツマン定数が決定される。

速度相関関数による表現　拡散係数の定義を

$$D = \lim_{t\to\infty} \left\langle |\boldsymbol{x}(t)|^2 \right\rangle / 6t \tag{3.25}$$

とすると，速度を用いて

$$D = \lim_{t\to\infty} \frac{1}{6t} \int_0^t \mathrm{d}t_1 \int_0^t \mathrm{d}t_2 \, \langle \boldsymbol{v}(t_1) \cdot \boldsymbol{v}(t_2) \rangle \tag{3.26}$$

速度成分は互いに独立で，等方的とすれば

$$D = \lim_{t\to\infty} \frac{1}{2t} \int_0^t \mathrm{d}t_1 \int_0^t \mathrm{d}t_2 \, \langle v_x(t_1) v_x(t_2) \rangle \tag{3.27}$$

となる。$t = 0$ でもすでに平衡状態に達している場合を考えればよいから，速度相関関数は時間差 $t_1 - t_2$ のみの関数としてよく，

$$\phi(t) = \langle v_x(t_0 + t) v_x(t_0) \rangle \tag{3.28}$$

とおけば

$$\phi(-t) = \langle v_x(t_0 - t) v_x(t_0) \rangle = \langle v_x(t_0) v_x(t_0 + t) \rangle = \phi(t) \tag{3.29}$$

である。この性質を用いれば，(3.2) の正方形積分領域を２つの三角形に分けることによって

$$\begin{aligned} D &= \lim_{t\to\infty} \frac{1}{t} \int_0^t \mathrm{d}t_1 \int_0^{t_1} \mathrm{d}t_2 \, \phi(t_1 - t_2) = \lim_{t\to\infty} \frac{1}{t} \int_0^t \mathrm{d}t_1 \int_0^{t_1} \mathrm{d}t' \phi(t') \\ &= \lim_{t\to\infty} \frac{1}{t} \int_0^t \mathrm{d}t' \phi(t') \int_{t'}^t \mathrm{d}t_1 = \lim_{t\to\infty} \int_0^t \left(1 - \frac{t'}{t}\right) \phi(t') \mathrm{d}t' \end{aligned} \tag{3.30}$$

となる。もし相関関数が十分速く減衰し

$$\int_0^\infty t'\phi(t')\mathrm{d}t' < \infty \qquad (\text{少なくとも}\quad \lim_{t\to\infty}\frac{1}{t}\int_0^t t'\phi(t')\mathrm{d}t' = 0) \tag{3.31}$$

であれば

$$D = \int_0^\infty \phi(t)\mathrm{d}t = \int_0^\infty \langle v_x(0)v_x(t)\rangle \ \mathrm{d}t \tag{3.32}$$

となる。（このため $\phi(t)$ は大きい t において $1/t$ よりも速く減衰しなければならない。そうでない場合を”long tail”という。）ここで，速度の**相関時間**を

$$\tau = \phi(0)^{-1} \int_0^\infty \phi(t)\mathrm{d}t \tag{3.33}$$

と定義すれば

$$D = \frac{k_\mathrm{B}T}{m}\tau \tag{3.34}$$

となり，$\gamma = \tau^{-1}$ の関係があることがわかる。ここで導入したランダム力の場合には，

$$\langle \boldsymbol{v}(0)\cdot\boldsymbol{R}(t)\rangle = 0 \quad \text{for} \quad t>0 \quad \leftarrow\text{「ランダム力は過去には影響を与えない」} \tag{3.35}$$

ことから，(3.8) を用いれば

$$\langle \boldsymbol{v}(0)\cdot\boldsymbol{v}(t)\rangle = \mathrm{e}^{-\gamma t}{\boldsymbol{v}_0}^2 \quad (t>0) \tag{3.36}$$

となり，(3.33) より $\tau = 1/\gamma$ が得られるが，(3.32) はもっと一般的な関係であり，ブラウン粒子の拡散流速というマクロな量の揺らぎと輸送係数（拡散係数）を関係づける**第一種揺動散逸定理**の原型である。ここでは，マクロな量の揺らぎの相関時間 τ を有限としているのに対して，(3.16) のミクロなランダム力の相関時間 τ_1 は「$\tau \gg \tau_1 \to 0$」としていることに注意しよう。

3.2　揺動力（またはノイズ）

パワースペクトル　$R(t)$ をランダム力（ノイズ）とする。これを時間 T にわたって観測したとして，これをフーリエ分解したときの成分（振幅）の二乗平均の分布をパワースペクトルという。すなわち

$$R(t) = \sum_n \mathrm{e}^{i2\pi nt/T}R_n \ , \qquad \frac{n}{T} = \nu_n \ \ \text{とおく。} \tag{3.37}$$

$$R_n = \frac{1}{T}\int_0^T \mathrm{e}^{-i2\pi nt/T}R(t)\mathrm{d}t \ , \quad R^*_{-n} = R_n \tag{3.38}$$

として

$$f_R(\nu)\Delta\nu = 2\sum_{\nu<\nu_n<\nu+\Delta\nu}\left\langle |R_n|^2 \right\rangle \quad (\nu>0) \tag{3.39}$$

$\Delta\nu$ の幅に中には振動数は $\Delta\nu/T^{-1} = T\Delta\nu$ 含まれており，幅を十分小さくとれば

$$f_R(\nu)\Delta\nu = 2T\Delta\nu\left\langle|\tilde{R}[\nu]|^2\right\rangle\ ,\quad \text{ただし}\quad \tilde{R}[\nu] = \frac{1}{T}\int_0^T \mathrm{e}^{-2\pi i\nu t}R(t)\mathrm{d}t \tag{3.40}$$

このときパワースペクトルは

$$\begin{aligned} f_R(\nu) &= 2T\left\langle\left|\frac{1}{T}\int_0^T \mathrm{e}^{-i2\pi\nu t}R(t)\mathrm{d}t\right|^2\right\rangle \\ &= \frac{2}{T}\int_0^T \mathrm{d}t_1\int_0^T \mathrm{d}t_2\mathrm{e}^{-i2\pi\nu(t_1-t_2)}\left\langle R(t_1)R(t_2)\right\rangle \end{aligned} \tag{3.41}$$

ノイズは定常であるとして

$$\langle R(t_1)R(t_2)\rangle = \phi_R(t_1-t_2) \tag{3.42}$$

とすると，$\phi_R(-t) = \phi_R(t)$ であることを用いて，前と全く同様にして

$$f_R(\nu) = 4\int_0^T \mathrm{d}t\left(1-\frac{t}{T}\right)\cos(2\pi\nu t)\phi_R(t) \tag{3.43}$$

となり，ここでも相関関数が十分はやく減衰するとすれば，$T\to\infty$ の極限で

$$f_R(\nu) = 4\int_0^\infty \cos(2\pi\nu t)\phi_R(t)\mathrm{d}t = 2\int_{-\infty}^\infty \cos(2\pi\nu t)\phi_R(t)\mathrm{d}t \tag{3.44}$$

となり，パワースペクトルは相関関数で表される。（**ウイーナー-ヒンチンの定理**）

ノイズの相関時間が非常に短く相関関数が

$$\phi_R(t) = 2\Gamma\delta(t) \tag{3.45}$$

とデルタ関数で表されるとき，スペクトルは

$$f_R(\nu) = 2\int_{-\infty}^\infty \cos(2\pi\nu t)\phi_R(t)\mathrm{d}t = 4\Gamma \tag{3.46}$$

となり，振幅が振動数に依存しない**白色ノイズ**となる。

ナイキストの定理　抵抗 R の電気抵抗体の両端に現れる熱雑音のパワースペクトル強度 $f_V = 4\Gamma$ は温度で決まり

$$\Gamma = Rk_\mathrm{B}T \tag{3.47}$$

となる。ここでは R は抵抗値を表していることに注意：　容量 C のコンデンサをつないで RC 回路を作るとき，熱雑音による起電力を $V(t)$ として，コンデンサ内の電荷 Q は

$$\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}t} = -\frac{Q}{RC} + \frac{V(t)}{R} \tag{3.48}$$

に従う。$V(t)$ をランダム力とみなせば，(3.12) と同様にして

$$\left\langle Q(t)^2\right\rangle = \left\langle Q(0)^2\right\rangle\mathrm{e}^{-2t/RC} + \frac{C\Gamma}{R}(1-\mathrm{e}^{-2t/RC}) \tag{3.49}$$

を得る。したがって平衡状態においては

$$\left\langle Q(t)^2 \right\rangle = \left\langle Q(0)^2 \right\rangle = \frac{C\Gamma}{R} \tag{3.50}$$

となる。RC 回路のエネルギーは

$$E = \frac{Q^2}{2C} \tag{3.51}$$

であるから，ボルツマン分布を用いれば熱平衡状態における平均値は

$$\frac{\langle Q^2 \rangle}{2C} = \frac{k_{\mathrm{B}}T}{2} \tag{3.52}$$

である。これより (3.47) が得られ，ブラウン粒子の摩擦抵抗と同様に電気抵抗が熱雑音の強度と関係づけられる。

3.3 マルコフ過程

確率変数を $X(t)$ とし，時刻 $t_1 < t_2 < ... < t_n$ において

$$x_1 \leq X(t_1) \leq x_1 + \mathrm{d}x_1, x_2 \leq X(t_2) \leq x_2 + \mathrm{d}x_2, ..., x_n \leq X(t_n) \leq x_n + \mathrm{d}x_n \tag{3.53}$$

の値をとる確率

$$P_n(x_n, t_n; ...; x_2, t_2; x_1, t_1)\mathrm{d}x_1\mathrm{d}x_2...\mathrm{d}x_n \tag{3.54}$$

を n 時刻確率分布という。また，

$$P(x_n, t_n|x_{n-1}, t_{n-1}; ...; x_1, t_1) = \frac{P_n(x_n, t_n; ...; x_1, t_1)}{P_{n-1}(x_{n-1}, t_{n-1}; ...; x_1, t_1)} \tag{3.55}$$

を条件付き確率という。条件付き確率が，最新の時刻における値だけで決まり，それ以前の状態によらず

$$P(x_n, t_n|x_{n-1}, t_{n-1}; ...; x_1, t_1) = P(x_n, t_n|x_{n-1}, t_{n-1}) \tag{3.56}$$

のとき，**マルコフ過程**といい，n 時刻分布はこれを用いれば

$$\begin{aligned} P_n(x_n, t_n; ...; x_2, t_2; x_1, t_1) &= P(x_n, t_n|x_{n-1}, t_{n-1}) \\ &\times P(x_{n-1}, t_{n-1}|x_{n-2}, t_{n-2}) \times ... \times P(x_2, t_2|x_1, t_1) \times P_1(x_1, t_1) \end{aligned} \tag{3.57}$$

である。マルコフ過程では，条件付き確率は任意の時刻 $t_1 < t' < t_2$ に対して

$$P(x_2, t_2|x_1, t_1) = \int P(x_2, t_2|x', t')P(x', t'|x_1, t_1)\mathrm{d}x' \tag{3.58}$$

を満たす。（**チャップマン-コルモゴロフ方程式**）

単位時間あたりの遷移確率を $W(x_1 \to x_2)$ で表すと，短い時間 Δt に対して

$$P(x_2,t_1+\Delta t|x_1,t_1)=\delta(x_2-x_1)\left[1-\Delta t\int \mathrm{d}x'\ W(x_1\to x')\right]+W(x_1\to x_2)\Delta t \tag{3.59}$$

である。右辺第一項は Δt の間に遷移しない確率であり，係数は確率の規格化条件

$$\int \mathrm{d}x_2 P(x_2,t_2|x_1,t_1)=1 \tag{3.60}$$

から決められる。これをチャップマン-コルモゴロフ方程式

$$P(x,t+\Delta t|x_1,t_1)=\int \mathrm{d}x_2\ P(x,t+\Delta t|x_2,t)P(x_2,t|x_1,t_1) \tag{3.61}$$

に代入し，$\Delta t\to 0$ とすれば，条件付き確率が従う**マスター方程式**

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}P(x,t|x_1,t_1) &= -\int \mathrm{d}x'\ W(x\to x')P(x,t|x_1,t_1)\\ &\quad +\int \mathrm{d}x'\ W(x'\to x)P(x',t|x_1,t_1)\end{aligned} \tag{3.62}$$

が得られる。この形までくれば意味は自明であろう。

後退方程式　マスター方程式 (3.62) をここでの議論の便宜のため以下の形に書いておく：

$$\frac{\partial}{\partial t}P(x,t|x_1,t_1)=\int \mathcal{L}(x,x')P(x',t|x_1,t_1)\mathrm{d}x' \tag{3.63}$$

ただし

$$\mathcal{L}(x,x')=W(x'\to x)-\left(\int \mathrm{d}x''\ W(x'\to x'')\right)\delta(x-x') \tag{3.64}$$

（遷移確率が時間によらない）定常マルコフ過程では，$P(x,t|x_1,t_1)$ は時間差 $t-t_1$ の関数であり

$$\frac{\partial}{\partial t}P(x,t|x_1,t_1)=-\frac{\partial}{\partial t_1}P(x,t|x_1,t_1) \tag{3.65}$$

であるが，チャップマン-コルモゴロフ方程式を用いれば，右辺の初期時刻 t_1 に対する発展方程式が得られる：

$$P(x,t|x_0,t_0)=\int \mathrm{d}x_1 P(x,t|x_1,t_1)P(x_1,t_1|x_0,t_0) \tag{3.66}$$

より

$$\begin{aligned}0 &= \int \mathrm{d}x_1\left[\frac{\partial}{\partial t_1}P(x,t|x_1,t_1)\right]P(x_1,t_1|x_0,t_0)+\int \mathrm{d}x_1 P(x,t|x_1,t_1)\frac{\partial}{\partial t_1}P(x_1,t_1|x_0,t_0)\\ &= \int \mathrm{d}x_1\left[\frac{\partial}{\partial t_1}P(x,t|x_1,t_1)\right]P(x_1,t_1|x_0,t_0)\\ &\qquad +\int \mathrm{d}x_1\int P(x,t|x_1,t_1)\mathcal{L}(x_1,x')P(x',t_1|x_0,t_0)\mathrm{d}x'\\ &= \int \mathrm{d}x_1\left[\frac{\partial}{\partial t_1}P(x,t|x_1,t_1)+\int \mathcal{L}(x',x_1)P(x,t|x',t_1)\mathrm{d}x'\right]P(x_1,t_1|x_0,t_0)\end{aligned} \tag{3.67}$$

したがって，転置行列 $\mathcal{L}^{\dagger}(x_1,x')=\mathcal{L}(x',x_1)$ を用いて

$$\frac{\partial}{\partial t_1}P(x,t|x_1,t_1) = -\int \mathcal{L}^\dagger(x_1,x')P(x,t|x',t_1)\mathrm{d}x' \tag{3.68}$$

となる。これを**後退方程式**という。後退方程式は，物理量の平均値の発展方程式に現れる。物理量$f(x)$の「t_1において$x=x_1$」の初期条件つき平均値を，$\langle f(x(t))\rangle_{x_1,t_1}$とすると以下の**モーメント方程式**を得る：

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle f(x(t))\rangle_{x_1,t_1} &= \int \mathrm{d}x\ f(x)\frac{\partial}{\partial t}P(x,t|x_1,t_1)\\ &= \int \mathrm{d}x\ f(x)\int \mathcal{L}(x,x')P(x',t|x_1,t_1)\ \mathrm{d}x'\\ &= \int \mathrm{d}x\left[\mathcal{L}^\dagger(x,x')f(x')\mathrm{d}x'\right]P(x,t|x_1,t_1)\\ &= \left\langle \int \mathcal{L}^\dagger(x,x')f(x'(t))\mathrm{d}x'\right\rangle_{x_1,t_1}\end{aligned} \tag{3.69}$$

クラマース-モヤル展開　マスター方程式の第2項を

$$\int \mathrm{d}r\ W(x-r\to x)P(x-r,t|x_1,t_1) = \sum_{n=0}^{\infty}(-r)^n\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)^n W(x\to x+r)P(x,t|x_1,t_1)$$

とおき，遷移確率のモーメント

$$C_n(x) = \int W(x\to x+r)\ r^n\ \mathrm{d}x' \tag{3.70}$$

を用いると，(3.62)は形式的に以下のように微分方程式の形に展開することができる：

$$\frac{\partial}{\partial t}P(x,t|x_1,t_1) = \sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n!}\left(-\frac{\partial}{\partial x}\right)^n C_n(x)P(x,t|x_1,t_1) \tag{3.71}$$

ここで右辺の演算子を

$$\mathcal{L}[x] = \sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n!}\left(-\frac{\partial}{\partial x}\right)^n C_n(x)$$

と置くと，(3.69)における転置行列の代わりに，$f(x)$にかかる後退演算子（随伴演算子という）が，部分積分を繰り返すことにより求められる：

$$\mathcal{L}^\dagger[x] = \sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n!}\ C_n(x)\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)^n \tag{3.72}$$

遷移確率のモーメント(3.71)は，$W(x\to x')$の定義

$$W(x\to x') = \lim_{\Delta t\to 0}\frac{1}{\Delta t}P(x',t+\Delta t|x,t)\quad (x\neq x') \tag{3.73}$$

より

$$C_n(x) = \lim_{\Delta t\to 0}\frac{1}{\Delta t}\langle\ [x(t+\Delta t)-x]^n\ \rangle_{x(t)=x} \tag{3.74}$$

と書くことができる。これを用いてモーメントを計算すれば，逆にマスター方程式を導くことが可能になる。

3.4 フォッカー-プランク方程式

実現確率がガウス分布

$$P(\{R(t)\}) \propto \exp\left[-\frac{1}{2}\int\!\!\int \mathrm{d}t\mathrm{d}t'\sigma^{-1}(t-t')R(t)R(t')\right] \tag{3.75}$$

に従うノイズを（定常）**ガウス型ノイズ**という。さらに相関がδ-関数

$$\sigma(t-t') = \langle R(t)R(t')\rangle = 2\Gamma\delta(t-t') \tag{3.76}$$

になる場合を**白色ノイズ**と呼んだ。$R(t)$がガウス型白色ノイズであるとして，１次元ブラウン運動を表すランジュバン方程式

$$m\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t} = -m\gamma v + mF(x) + R(t) \tag{3.77}$$

を考えよう。初期条件を $v(t)=v$，$x(t)=x$ として解けば，$t'>t$に対して

$$v(t') = v\mathrm{e}^{-\gamma(t'-t)} + \int_t^{t'} \mathrm{e}^{-\gamma(t'-s)}F(x(s))\mathrm{d}s + \frac{1}{m}\int_t^{t'} \mathrm{e}^{-\gamma(t'-s)}R(s)\mathrm{d}s \tag{3.78}$$

$$x(t') = x + \int_t^{t'} v(s)\mathrm{d}s \tag{3.79}$$

である。したがって，Δtが小さいとき

$$v(t+\Delta t) \simeq (1-\gamma\Delta t)v + F(x)\Delta t + \frac{1}{m}\int_t^{t+\Delta t} \mathrm{e}^{-\gamma(t-s)}R(s)\mathrm{d}s \tag{3.80}$$

$$x(t+\Delta t) \simeq x + v\Delta t \tag{3.81}$$

となり，１次モーメントは

$$\lim_{\Delta t\to 0}\frac{1}{\Delta t}\langle v(t+\Delta t)-v\rangle_{v(t)=v,\ x(t)=x} = -\gamma v + F(x) \tag{3.82}$$

$$\lim_{\Delta t\to 0}\frac{1}{\Delta t}\langle x(t+\Delta t)-x\rangle_{v(t)=v,\ x(t)=x} = v \tag{3.83}$$

となる。２次モーメントで０でないのは

$$\begin{aligned}
&\lim_{\Delta t\to 0}\frac{1}{\Delta t}\left\langle\ [v(t+\Delta t)-v]^2\right\rangle_{v(t)=v,\ x(t)=x} \\
=\ &\lim_{\Delta t\to 0}\frac{1}{\Delta t}\frac{1}{m^2}\int_t^{t+\Delta t}\mathrm{d}s\int_t^{t+\Delta t}\mathrm{d}s'\ \mathrm{e}^{-\gamma(t+\Delta t-s)}\mathrm{e}^{-\gamma(t+\Delta t-s')}\langle R(s)R(s')\rangle \\
=\ &\lim_{\Delta t\to 0}\frac{1}{\Delta t}\frac{2\Gamma}{m^2}\frac{1}{2\gamma}(1-\mathrm{e}^{-2\gamma\Delta t}) = \frac{2\Gamma}{m^2}
\end{aligned} \tag{3.84}$$

だけである。ガウス分布の性質

$$\begin{aligned}
&\langle R_1R_2R_3\rangle = \langle R_1\rangle\langle R_2R_3\rangle + \langle R_2\rangle\langle R_1R_3\rangle + \langle R_3\rangle\langle R_1R_2\rangle = 0 \\
&\langle R_1R_2R_3R_4\rangle = \langle R_1R_2\rangle\langle R_3R_4\rangle + \langle R_1R_3\rangle\langle R_2R_4\rangle + \langle R_1R_4\rangle\langle R_2R_3\rangle \quad etc.
\end{aligned}$$

を用いると3次以上のモーメントは，すべて $\Delta t \to 0$ で 0 となることを示すことができる。

以上によりマスター方程式は (3.71) により，**クラマース方程式**

$$\frac{\partial}{\partial t}P(x,v,t|x_1,v_1,t_1) = \left(-\frac{\partial}{\partial x}v + \frac{\partial}{\partial v}(-F(x)+\gamma v) + \frac{\Gamma}{m^2}\frac{\partial^2}{\partial v^2}\right)P(x,v,t|x_1,v_1,t_1) \tag{3.85}$$

となる。平衡分布（マクスウェル-ボルツマン分布）

$$P_{\mathrm{eq}}(x,v) \propto \exp\left[-\frac{1}{k_{\mathrm{B}}T}\left(\frac{mv^2}{2}+\phi(x)\right)\right]\ ,\quad \text{ただし}\quad mF = \frac{\partial\phi}{\partial x} \tag{3.86}$$

が解となるためには，(3.15) と同じく第二種揺動散逸定理

$$\Gamma = \gamma m k_{\mathrm{B}}T \tag{3.87}$$

が成り立っていなければならない。

クラマース方程式の演算子を

$$\mathcal{L} = -\frac{\partial}{\partial x}v + \frac{\partial}{\partial v}(-F(x)+\gamma v) + \frac{\Gamma}{m^2}\frac{\partial^2}{\partial v^2} \tag{3.88}$$

とするとき，(3.72) により後退演算子（随伴演算子）は

$$\mathcal{L}^{\dagger} = v\frac{\partial}{\partial x} - (-F(x)+\gamma v)\frac{\partial}{\partial v} + \frac{\Gamma}{m^2}\frac{\partial^2}{\partial v^2} \tag{3.89}$$

である。これを用いれば，平均値に対する方程式は (3.69) により

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle v(t)\rangle_{x_1,v_1,t_1} = \langle F(x)\rangle_{x_1,v_1,t_1} - \gamma\langle v\rangle_{x_1,v_1,t_1} \tag{3.90}$$

となり，ランジュバン方程式から得られるものと一致する。

外力がなく，空間依存性がない場合にはマスター方程式は**フォッカー-プランク方程式**

$$\frac{\partial}{\partial t}P(v,t|v_1,t_1) = \gamma\frac{\partial}{\partial v}\left(v + \frac{k_{\mathrm{B}}T}{m}\frac{\partial}{\partial v}\right)P(v,t|,v_1,t_1) \tag{3.91}$$

となる。ただし関係 (3.87) を用いた。

スモルコフスキー方程式　次に，摩擦係数 γ が非常に大きく（過減衰），激しい衝突のため速度の分布は常に平衡分布に達している場合を考えよう。この場合はランジュバン方程式は

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{m\gamma}\left[-\frac{\partial\phi}{\partial x} + R(t)\right] \tag{3.92}$$

である。1次および2次モーメントは

$$\lim_{\Delta t\to 0}\frac{1}{\Delta t}\langle x(t+\Delta t) - x\rangle = -\frac{1}{m\gamma}\frac{\partial\phi}{\partial x} \tag{3.93}$$

$$\lim_{\Delta t \to 0} \frac{1}{\Delta t} \left\langle\ [x(t+\Delta t) - x]^2 \right\rangle = \frac{2\Gamma}{m^2\gamma^2} \tag{3.94}$$

となり，マスター方程式は

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x,t|x_1,t_1) = \frac{1}{m\gamma}\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial \phi}{\partial x} + \frac{\Gamma}{m\gamma}\frac{\partial}{\partial x}\right) P(x,t|x_1,t_1) \tag{3.95}$$

となる。定常解として平衡分布

$$P_{\rm eq}(x) \propto \exp\left[-\frac{\phi(x)}{k_{\rm B}T}\right] \tag{3.96}$$

を持つことから，再び関係$\Gamma = m\gamma k_{\rm B}T$が得られる。外力がない場合には拡散方程式

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x,t|x_1,t_1) = \frac{k_{\rm B}T}{m\gamma}\frac{\partial^2}{\partial x^2} P(x,t|x_1,t_1) \tag{3.97}$$

となり，アインシュタインの関係式$D = k_{\rm B}T/m\gamma$が得られる。3次元の場合，拡散係数を用いて

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\boldsymbol{r},t|\boldsymbol{r}_1,t_1) = D\nabla \cdot \left(\frac{\nabla\phi(\boldsymbol{r})}{k_{\rm B}T} + \nabla\right) P(\boldsymbol{r},t|\boldsymbol{r}_1,t_1) \tag{3.98}$$

となる。（**スモルコフスキー方程式**）これを用いてポテンシャル障壁のある場合の拡散過程による緩和の問題などを論じることができる。

付　初通過時間問題　ブラウン粒子が$t=0$に$-\infty < x < x_{\rm C}$を出発して$x_{\rm C}$に初めて達するまでの時間の期待値を**初通過時間**という。これをフォッカー-プランク方程式

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x',t|x,0) = -\frac{\partial}{\partial x'} A(x')P(x',t|x,0) + \frac{\partial^2}{\partial x'^2} B(x')P(x',t|x,0) \tag{3.99}$$

で考えてみよう。このため，次のような条件を満たす解を求めることにする：

$$\text{(1) 完全吸収条件}\quad P(x_{\rm C},t|x,0) = 0 \tag{3.100}$$

$$\text{(2) 反射条件}\quad \lim_{x' \to -\infty} \frac{\partial}{\partial x'} P(x',t|x,0) = 0\ \text{（もちろん}\ P(-\infty,t|x,0) = 0\text{）} \tag{3.101}$$

$t=0$に点xを出発したときの初通過時間がτと$\tau + {\rm d}\tau$の間にある確率を$p_x(\tau){\rm d}\tau$とすると，ブラウン粒子が時刻tにまだ$-\infty < x' < x_{\rm C}$に存在している確率は

$$G(x,t) = \int_{-\infty}^{x_{\rm C}} P(x',t|x,0){\rm d}x' = \int_t^\infty p_x(\tau)\ {\rm d}\tau \tag{3.102}$$

で表される。後退方程式

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x',t'|x,t) = -\left[A(x)\frac{\partial}{\partial x} + B(x)\frac{\partial^2}{\partial x^2}\right]\ P(x',t'|x,t) \tag{3.103}$$

および，定常過程の性質$P(x',t|x,0) = P(x',0|x,-t)$を用いれば，$G(x,t)$に対する方程式

$$\frac{\partial}{\partial t}G(x,t) = \left[A(x) + B(x)\frac{\partial}{\partial x}\right]\frac{\partial}{\partial x}G(x,t) \tag{3.104}$$

が得られる。ここで

$$p_x(t) = -\frac{\partial G(x,t)}{\partial t} \tag{3.105}$$

であるから，初通過時間の期待値は

$$\overline{\tau}(x) = \int_0^\infty t\ p_x(t)\mathrm{d}t = -\int_0^\infty t\frac{\partial G(x,t)}{\partial t}\mathrm{d}t = \int_0^\infty G(x,t)\mathrm{d}t \tag{3.106}$$

で与えられる。ただし有限時間 t に対して，$G(-\infty,t) = tG(-\infty,t) = 0$ を用いた。$G(x,0) = 1$（時刻 0 には必ず粒子は存在している），$G(x,\infty) = 0$（時間が無限に経過すれば必ず吸収される）を用いると，(3.104) を積分して

$$\left[A(x) + B(x)\frac{\partial}{\partial x}\right]\frac{\partial\overline{\tau}(x)}{\partial x} = -1 \tag{3.107}$$

が得られる。これを境界条件

$$\overline{\tau}(x_\mathrm{C}) = 0\ ,\ \lim_{x\to-\infty}\frac{\partial}{\partial x}\overline{\tau}(x) = 0\ \ (\because G(-\infty,t) = 1 \text{ より } \lim_{x\to-\infty}\frac{\partial}{\partial x}G(x,t) = 0) \tag{3.108}$$

のもとで解けばよい。

$$\psi(x) = \exp\left[\int_x^{x_\mathrm{C}}\frac{A(x')}{B(x')}\mathrm{d}x'\right]\ ,\ \ \psi'(x) = -\frac{A(x)}{B(x)}\psi(x)\ ,\ \ \frac{\partial\overline{\tau}(x)}{\partial x} = f(x)\psi(x) \tag{3.109}$$

とおくと

$$\frac{\partial f(x)}{\partial x} = -\frac{1}{B(x)\psi(x)}\ ,\ \ f(-\infty) = 0 \tag{3.110}$$

したがって

$$f(x) = -\int_{-\infty}^{x}\frac{\mathrm{d}x'}{B(x')\psi(x')} \qquad \therefore\ \frac{\partial\overline{\tau}(x)}{\partial x} = -\psi(x)\int_{-\infty}^{x}\frac{\mathrm{d}x'}{B(x')\psi(x')} \tag{3.111}$$

以上より，初通過時間の期待値に対する公式

$$\overline{\tau}(x) = \int_x^{x_\mathrm{C}}\mathrm{d}x'\ \psi(x')\int_{-\infty}^{x'}\frac{\mathrm{d}x''}{B(x'')\psi(x'')}\ ,\quad \psi(x) = \exp\left[\int_x^{x_\mathrm{C}}\frac{A(x')}{B(x')}\mathrm{d}x'\right] \tag{3.112}$$

が得られる。1 次元スモルコフスキー方程式 (3.98) の場合

$$A(x) = -\frac{D}{k_\mathrm{B}T}\ \phi'(x)\ ,\ \ B(x) = D \tag{3.113}$$

であるから，(3.112) は

$$\overline{\tau}(x) = \frac{1}{D}\int_x^{x_\mathrm{C}}\mathrm{d}x'\exp\left[\frac{\phi(x')}{k_\mathrm{B}T}\right]\int_{-\infty}^{x'}\mathrm{d}x''\exp\left[-\frac{\phi(x'')}{k_\mathrm{B}T}\right] \tag{3.114}$$

となる。x_A で極小，x_B で極大となるポテンシャルの場合，$k_\mathrm{B}T \ll \Delta\phi = \phi(x_\mathrm{B}) - \phi(x_\mathrm{A})$ であれば，$x' > x_\mathrm{A}$ に対して

$$\int_{-\infty}^{x'} \mathrm{d}x'' \exp\left[-\frac{\phi(x'')}{k_\mathrm{B}T}\right] \simeq \sqrt{\frac{2\pi k_\mathrm{B}T}{\phi''(x_\mathrm{A})}} \exp\left[-\frac{\phi(x_\mathrm{A})}{k_\mathrm{B}T}\right] \tag{3.115}$$

また，$x < x_\mathrm{B} < x_\mathrm{C}$ であれば

$$\int_{x}^{x_\mathrm{C}} \mathrm{d}x' \exp\left[\frac{\phi(x')}{k_\mathrm{B}T}\right] \simeq \sqrt{\frac{2\pi k_\mathrm{B}T}{|\phi''(x_\mathrm{B})|}} \exp\left[\frac{\phi(x_\mathrm{B})}{k_\mathrm{B}T}\right] \tag{3.116}$$

と近似できるから

$$\overline{\tau}(x) \simeq \frac{2\pi k_\mathrm{B}T}{D\sqrt{\phi''(x_\mathrm{A})|\phi''(x_\mathrm{B})|}} \exp\left[\frac{\Delta\phi}{k_\mathrm{B}T}\right] = \frac{2\pi\gamma}{\omega_\mathrm{A}\omega_\mathrm{B}} \exp\left[\frac{\Delta\phi}{k_\mathrm{B}T}\right] \tag{3.117}$$

となる。ここで

$$\phi''(x_\mathrm{A}) = m\omega_\mathrm{A}^2\ , \quad \phi''(x_\mathrm{B}) = m\omega_\mathrm{B}^2 \tag{3.118}$$

とおいた。この逆数が障壁を越えて遷移する速度を表すことになり

$$\textbf{アレニウスの公式} \quad K = \frac{\omega_\mathrm{A}\omega_\mathrm{B}}{2\pi\gamma} \exp\left[-\frac{\Delta\phi}{k_\mathrm{B}T}\right] \tag{3.119}$$

が得られる。

3.5 揺動散逸定理とオンサーガー係数

オンサーガーの現象論において，平衡状態の揺らぎの平均的振舞いは現象論的発展方程式（緩和方程式）に従うとする，線形減衰の仮定を用いた。これは，ランダム力を用いれば

$$\frac{\mathrm{d}a_i}{\mathrm{d}t} = \left(\frac{\mathrm{d}a_i}{\mathrm{d}t}\right)_\mathrm{rev} + \sum_j L_{ij}\frac{\partial S}{\partial a_j} + R_i(t) \tag{3.120}$$

と表すことができる。ランダム力はガウス型白色で

$$\langle R_i(t)\rangle = 0\ , \quad \langle R_i(t)R_j(t')\rangle = 2\Gamma_{ij}\delta(t-t')\ , \quad \Gamma_{ij} = \Gamma_{ji} \tag{3.121}$$

を満たすものとする。この場合のフォッカー-プランク方程式は，初期条件を省略して書けば

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}P(\boldsymbol{a},t) &= -\sum_i \frac{\partial}{\partial a_i}\left(\frac{\mathrm{d}a_i}{\mathrm{d}t}\right)_\mathrm{rev} P(\boldsymbol{a},t) \\ &\quad + \sum_{i,j}\frac{\partial}{\partial a_i}\left(-L_{ij}\frac{\partial S}{\partial a_j} + \Gamma_{ij}\frac{\partial}{\partial a_j}\right)P(\boldsymbol{a},t) \end{aligned} \tag{3.122}$$

となる。この方程式が平衡解

$$P_{\mathrm{eq}}(\boldsymbol{a}) = \exp(S(\boldsymbol{a})/k_{\mathrm{B}}) \tag{3.123}$$

を持つ条件を求めよう。(3.122) の第１項に代入したものは

$$\sum_i \frac{\partial}{\partial a_i}\left(\frac{\mathrm{d}a_i}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{rev}} P_{\mathrm{eq}}(\boldsymbol{a}) = P_{\mathrm{eq}}(\boldsymbol{a})\sum_i\left[\frac{\partial}{\partial a_i}\left(\frac{\mathrm{d}a_i}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{rev}} + \frac{1}{k_{\mathrm{B}}}\frac{\partial S}{\partial a_i}\left(\frac{\mathrm{d}a_i}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{rev}}\right] \tag{3.124}$$

右辺は後述の**付**によりともに0となる。したがって，(3.122) の第２項に代入して（※）

$$\begin{aligned}
&\sum_{i,j}\frac{\partial}{\partial a_i}P_{\mathrm{eq}}(\boldsymbol{a})(-L_{ij}+\mathit{\Gamma}_{ij}/k_{\mathrm{B}})\frac{\partial S}{\partial a_j} \\
&\qquad = \sum_{i,j}(-L_{ij}+\mathit{\Gamma}_{ij}/k_{\mathrm{B}})\left(\frac{1}{k_{\mathrm{B}}}\frac{\partial S}{\partial a_i}\frac{\partial S}{\partial a_j} + \frac{\partial^2 S}{\partial a_i \partial a_j}\right)P_{\mathrm{eq}}(\boldsymbol{a}) = 0
\end{aligned} \tag{3.125}$$

任意の点$\boldsymbol{a}$においてこれが成り立つためには

$$\text{係数 } (-L_{ij}+\mathit{\Gamma}_{ij}/k_{\mathrm{B}}) \text{ の対称部分} = 0 \tag{3.126}$$

でなければならない。平衡状態における相関関数の時間反転対称性の要請からL_{ij}は対称であるから

$$k_{\mathrm{B}}L_{ij} = \mathit{\Gamma}_{ij} \tag{3.127}$$

となる。すなわち，揺動散逸定理

$$\langle R_i(t)R_j(t')\rangle = 2k_{\mathrm{B}}L_{ij}\delta(t-t') \tag{3.128}$$

が得られる。より一般的には

$$k_{\mathrm{B}}L_{ij} = \int_0^\infty \mathrm{d}t\ \langle R_i(t)R_j(0)\rangle \tag{3.129}$$

と書くことが出来る。このとき，フォッカー-プランク方程式は

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t}P(\boldsymbol{a},t) \;=\; & -\sum_i \frac{\partial}{\partial a_i}\left(\frac{\mathrm{d}a_i}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{rev}} P(\boldsymbol{a},t) \\
& -\sum_{i,j} L_{ij}\frac{\partial}{\partial a_i}\left(\frac{\partial S}{\partial a_j} - k_{\mathrm{B}}\frac{\partial}{\partial a_j}\right)P(\boldsymbol{a},t)
\end{aligned} \tag{3.130}$$

となる。

（※）反対称部分を含んでいてもこの式には寄与しない。非平衡定常状態では時間反転対称性は一般に保証されず，L_{ij}が反対称部分を含む可能性がある。反対称部分は非可逆部分による確率の循環的流れに対応する。（**揺らぎの非可逆循環**）循環流は分布の形を変えないから，エントロピーの生成には寄与しない。これに対して可逆部分は常に反対称であり，平衡状態においても可逆部分による確率流は存在する。

付　可逆変化（力学過程）における確率エントロピー保存の条件

　状態空間$\{\boldsymbol{a}\}$における確率分布$\rho(\boldsymbol{a})$のエントロピーを

$$H\{\rho\} = -\int \rho(\boldsymbol{a}) \log \rho(\boldsymbol{a})\ \mathrm{d}\boldsymbol{a} \tag{3.131}$$

とするとき，発展方程式の可逆部分は平衡状態（定常分布）に限らず，<u>任意の分布</u> $\rho(\boldsymbol{a})$ に対してこれを不変に保たなければならないものとする。この条件は，局所平衡の熱力学的エントロピーの不変性

$$\left(\frac{\mathrm{d}S(\boldsymbol{a})}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{rev}} = \sum_i \frac{\partial S}{\partial a_i}\left(\frac{\mathrm{d}a_i}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{rev}} = \dot{\boldsymbol{a}}\cdot\nabla_a S = 0 \tag{3.132}$$

よりも厳しい条件である。ここでは $(\mathrm{d}a_i/\mathrm{d}t)_{\mathrm{rev}}$ を単に $\dot{\boldsymbol{a}}$ と書く。∇_a は $\boldsymbol{a}$-空間における勾配演算子である。(3.131) より，連続方程式と部分積分を繰り返し用いて

$$\begin{aligned}\left(\frac{\mathrm{d}H\{\rho\}}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{rev}} &= -\int \frac{\partial \rho}{\partial t}\log\rho\ \mathrm{d}\boldsymbol{a} = \int (\nabla_a\cdot\rho\dot{\boldsymbol{a}})\log\rho\ \mathrm{d}\boldsymbol{a} \\ &= -\int \rho\dot{\boldsymbol{a}}\cdot\nabla_a\log\rho\ \mathrm{d}\boldsymbol{a} = -\int \dot{\boldsymbol{a}}\cdot\nabla_a\rho\ \mathrm{d}\boldsymbol{a} \\ &= \int \rho(\boldsymbol{a})\ (\nabla_a\cdot\dot{\boldsymbol{a}})\ \mathrm{d}\boldsymbol{a} = 0 \end{aligned}\tag{3.133}$$

任意の確率分布 $\rho(\boldsymbol{a})$ についてこれが成り立つためには

$$\textbf{非圧縮性条件}\quad \nabla_a\cdot\dot{\boldsymbol{a}} = \sum_i \frac{\partial}{\partial a_i}\left(\frac{\mathrm{d}a_i}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{rev}} = 0 \tag{3.134}$$

が成り立っていなければならないことになる。

より一般的には力学系 $T:\boldsymbol{a}\to\boldsymbol{a}$ のヤコビアンを

$$J(\boldsymbol{a}) = \det\left\{\frac{\partial(T\boldsymbol{a})_i}{\partial a_j}\right\} = \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{a}'}{\mathrm{d}\boldsymbol{a}}\ ,\quad \boldsymbol{a}' = T\boldsymbol{a} \tag{3.135}$$

とするとき，代表点密度の写像，$\rho' = T\rho$ の満たすべき条件

$$\rho'(\boldsymbol{a}')\mathrm{d}\boldsymbol{a}' = \rho(\boldsymbol{a})\mathrm{d}\boldsymbol{a}\quad \text{より}\quad \rho'(\boldsymbol{a}') = \rho(\boldsymbol{a})/J(\boldsymbol{a}) \tag{3.136}$$

を用いれば

$$\begin{aligned} H\{\rho'\} &= -\int \rho'(\boldsymbol{a}')\log\rho'(\boldsymbol{a}')\ \mathrm{d}\boldsymbol{a}' = -\int \rho(\boldsymbol{a})\left[\log\rho(\boldsymbol{a}) - \log J(\boldsymbol{a})\right]\mathrm{d}\boldsymbol{a} \\ &= H\{\rho\} + \int \rho(\boldsymbol{a})\log J(\boldsymbol{a})\mathrm{d}\boldsymbol{a} \end{aligned}\tag{3.137}$$

したがって

$$\text{エントロピー変化}\quad \Delta H = H\{\rho'\} - H\{\rho\} = \int \rho(\boldsymbol{a})\log J(\boldsymbol{a})\mathrm{d}\boldsymbol{a} \tag{3.138}$$

となる。連続力学の場合，Δt の一次の範囲で

$$\boldsymbol{a}' \simeq \boldsymbol{a} + \dot{\boldsymbol{a}}\Delta t\ ,\quad \frac{\partial a_i'}{\partial a_j} \simeq \delta_{ij} + \frac{\partial \dot{a}_i}{\partial a_j}\Delta t \tag{3.139}$$

したがって

$$J(\boldsymbol{a}) \simeq 1 + (\nabla_a\cdot\dot{\boldsymbol{a}})\Delta t \qquad \therefore\ \log J(\boldsymbol{a}) \simeq (\nabla_a\cdot\dot{\boldsymbol{a}})\Delta t \tag{3.140}$$

となり，(3.133) を得る。

3.6 ブラウン運動と確率積分・確率微分方程式

遷移確率が

$$P(w_2,t_2|w_1,t_1)=\frac{1}{\sqrt{2\pi(t_2-t_1)}}\exp\left[-\frac{(w_2-w_1)^2}{2(t_2-t_1)}\right] \tag{3.141}$$

をみたすマルコフ過程 $\{W(t)\}$ を**ウィーナー過程**という。これは，ガウス白色ノイズのみを有するランジュバン方程式

$$\frac{\mathrm{d}W(t)}{\mathrm{d}t}=\hat{R}(t)\ ,\quad \left\langle \hat{R}(t)\right\rangle=0\ ,\ \left\langle \hat{R}(t)\hat{R}(t')\right\rangle=\delta(t-t') \tag{3.142}$$

に従う**標準ブラウン運動**である。遷移確率は拡散方程式

$$\frac{\partial}{\partial t}P(w,t|w_0,t_0)=\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial w^2}P(w,t|w_0,t_0) \tag{3.143}$$

に従い，変化量 $\Delta W(t)=W(t+\Delta t)-W(t)$ は任意の Δt に対して

$$\langle\Delta W(t)\rangle=0\ ,\ \left\langle\ [\Delta W(t)]^2\right\rangle=\Delta t \tag{3.144}$$

を満たす。後でみるように微分は $(\mathrm{d}W)^2=\mathrm{d}t$ とみなされ，通常の微分ではないため，ウィーナー過程は滑らかではなく微分不可能である。すなわち，微係数がいくらでも大きい値をとる確率は1である：

$$\begin{aligned}\mathrm{Prob.}\left\{\left|\frac{W(t+\Delta t)-W(t)}{\Delta t}\right|>A\right\}\qquad &=2\int_{A\Delta t}^{\infty}\frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta t}}\mathrm{e}^{-w^2/2\Delta t}\mathrm{d}w\\ &=2\int_{A\sqrt{\Delta t}}^{\infty}\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\mathrm{e}^{-u^2/2}\mathrm{d}u\\ &\longrightarrow_{\Delta t\to 0}\ 1\quad \text{for }\forall A\end{aligned} \tag{3.145}$$

また，時間を $(t_0,t_1,...,t_n)$ と分けるとき，マルコフ性 (3.57) により各区間の増分 $\Delta W_i=W(t_{i+1})-W(t_i)$ は確率的に独立で，それぞれがガウス分布に従う。

$F(t)$ を確率変数の場合も含めて時間の関数として，積分

$$I(t_0,t)=\int_{t_0}^{t}F(t')\mathrm{d}W(t')=\lim_{n\to\infty}\sum_{i=1}^{n}F(\tilde{t}_i)[W(t_i)-W(t_{i-1})] \tag{3.146}$$

を考えよう。$\{W(t)\}$ の実現確率が与えられたとき，その重みで期待値を求めることに対応する量である。$\tilde{t}_i$ は (t_{i-1},t_i) の区間の中のどこか任意の点であるが，$W(t)$ が微分不可能なため，区間幅を無限小にした極限でも，これを区間のどこに取るかで積分は大きく異なってくる。よく用いられるのは以下の２つで，それぞれ**伊藤積分**，**ストラトノビッチ積分**と呼ばれている：

$$I_{(\mathrm{I})}(t_0,t)=\lim_{n\to\infty}\sum_{i=1}^{n}F(t_{i-1})[W(t_i)-W(t_{i-1})] \tag{3.147}$$

$$I_{(\mathrm{S})}(t_0,t)=\lim_{n\to\infty}\sum_{i=1}^{n}F\left(\frac{t_{i-1}+t_i}{2}\right)[W(t_i)-W(t_{i-1})] \tag{3.148}$$

（例） $F(t)=W(t)$ そのものの場合： $W_i=W(t_i)$, $\Delta W_i=W_i-W_{i-1}$ と書けば

$$\begin{aligned}
I_{(\mathrm{I})}(t_0,t) &= \lim\sum_{i=1}^{n}W_{i-1}\Delta W_i \\
&= \lim\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}[(W_{i-1}+\Delta W_i)^2-{W_{i-1}}^2-(\Delta W_i)^2] \\
&= \lim\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}[{W_i}^2-{W_{i-1}}^2-(\Delta W_i)^2] \\
&= \frac{1}{2}[W(t)^2-W(t_0)^2-\lim\sum_{i=1}^{n}(\Delta W_i)^2]
\end{aligned} \tag{3.149}$$

最後の項は

$$\begin{aligned}
\left\langle\left[\sum_i[\Delta W_i]^2-\sum_i\Delta t_i\right]^2\right\rangle &= \sum_{i,j}\left\langle[\Delta W_i]^2[\Delta W_j]^2\right\rangle-2\sum_{i,j}\left\langle[\Delta W_i]^2\right\rangle\Delta t_j+\sum_{i,j}\Delta t_i\Delta t_j \\
&= \sum_i\left\langle[\Delta W_i]^4\right\rangle+\sum_{i\neq j}\left\langle[\Delta W_i]^2[\Delta W_j]^2\right\rangle-\sum_{i,j}\Delta t_i\Delta t_j \\
&= 3\sum_i\left\langle[\Delta W_i]^2\right\rangle^2+\sum_{i\neq j}\left\langle[\Delta W_i]^2\right\rangle\left\langle[\Delta W_j]^2\right\rangle-\sum_{i,j}\Delta t_i\Delta t_j \\
&= 3\sum_i(\Delta t_i)^2+\sum_{i\neq j}\Delta t_i\Delta t_j-\sum_{i,j}\Delta t_i\Delta t_j \\
&= 2\sum_i(\Delta t_i)^2 \quad \sim O(1/n) \quad \to \ 0
\end{aligned} \tag{3.150}$$

すなわち，分散が0である（**2乗平均収束**）という意味で，確率1で

$$\lim_{n\to\infty}\sum_{i=1}^{n}(\Delta W_i)^2=\lim_{n\to\infty}\sum_{i=1}^{n}\Delta t_i=t-t_0 \tag{3.151}$$

と置くことができる。したがって

$$I_{(\mathrm{I})}(t_0,t)=(\mathrm{I})\int_{t_0}^{t}W(t')\mathrm{d}W(t')=\frac{1}{2}[W(t)^2-W(t_0)^2-(t-t_0)] \tag{3.152}$$

となる。通常の積分では

$$\int^t W\mathrm{d}W=\frac{1}{2}W^2 \tag{3.153}$$

としたくなるところであるが，確率変数の独立性より $\langle W(t_{i-1})\Delta W_i\rangle=0$ であるから，伊藤積分の意味では恒等式

$$\left\langle(\mathrm{I})\int_{t_0}^{t}W(t')\mathrm{d}W(t')\right\rangle=0 \tag{3.154}$$

でなければならず，最後の $(t-t_0)$ の項がなければ矛盾するのである。これに対してストラトノビッチ積分は

$$
\begin{aligned}
&\sum W\left(\frac{t_i+t_{i-1}}{2}\right)[W(t_i)-W(t_{i-1})] \\
=\ & \frac{1}{2}\sum\left[{W_i}^2 - W\left(\frac{t_i+t_{i-1}}{2}\right)^2 - \left(W_i - W\left(\frac{t_i+t_{i-1}}{2}\right)\right)^2\right] \\
+\ & \frac{1}{2}\sum\left[W\left(\frac{t_i+t_{i-1}}{2}\right)^2 - {W_{i-1}}^2 + \left(W\left(\frac{t_i+t_{i-1}}{2}\right) - W_{i-1}\right)^2\right] \\
=\ & \frac{1}{2}[W(t)^2 - W(t_0)^2 - (t-t_0) + (t-t_0)]
\end{aligned}
\tag{3.155}
$$

したがって

$$
I_{(\mathrm{S})}(t_0,t) = (\mathrm{S})\int_{t_0}^{t} W(t')\mathrm{d}W(t') = \frac{1}{2}[W(t)^2 - W(t_0)^2] \tag{3.156}
$$

となり，両積分は異なる結果を与えることがわかる。ストラトノビッチ積分は，$W(t)$ があたかも普通の関数であるかのような計算をした結果 (3.153) と一致する点が利点である。

確率微分　伊藤積分における $\mathrm{d}W(t)$ は，以下のような統計的性質を持つ：

(i)
$$
[\mathrm{d}W(t)]^2 = \mathrm{d}t\ ,\quad [\mathrm{d}W(t)]^n = 0\quad (n>2) \tag{3.157}
$$

すなわち，任意の関数 $\phi(t)$ に対して，分散が 0 になる（２乗平均収束）という意味で (3.150) と同様にして

$$
\lim_{n\to\infty}\sum_{i=1}^{n}\phi_{i-1}[\Delta W_i]^2 = \lim_{n\to\infty}\sum_{i=1}^{n}\phi_{i-1}\Delta t_i \tag{3.158}
$$

を示せばよい。(→**付**) $n>2$ については $\mathrm{d}t$ のさらに高次となり，0 とみなされる。

(ii)
$$
\mathrm{d}f(W(t),t) = \left(\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 f}{\partial W^2}\right)\mathrm{d}t + \frac{\partial f}{\partial W}\mathrm{d}W(t) \tag{3.159}
$$

これは

$$
\begin{aligned}
\mathrm{d}f(W(t),t) &= f(W(t+\mathrm{d}t),t+\mathrm{d}t) - f(W(t),t) \\
&= f(W(t)+\mathrm{d}W,t+\mathrm{d}t) - f(W(t),t) \\
&= \frac{\partial f}{\partial t}\mathrm{d}t + \frac{\partial f}{\partial W}\mathrm{d}W + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 f}{\partial W^2}[\mathrm{d}W]^2 + \ldots
\end{aligned}
$$

と展開して (i) を用いれば得られる。

(iii) (ii) の特別な場合として

$$
\mathrm{d}[W(t)^n] = nW(t)^{n-1}\mathrm{d}W(t) + \frac{n(n-1)}{2}W(t)^{n-2}\mathrm{d}t \tag{3.160}
$$

$\mathrm{d}W(t)$ を用いて定義された以下のような確率過程を，**確率微分方程式**という。

$$\mathrm{d}X(t) = A(X(t))\mathrm{d}t + (\mathrm{I})\, B(X(t))\mathrm{d}W(t) \tag{3.161}$$

この式の (I) は，積分する際に伊藤積分を採用することを意味する。すなわち

$$X(t) = X(t_0) + \int_{t_0}^{t} \mathrm{d}t' A(X(t')) + (\mathrm{I})\int_{t_0}^{t} B(X(t'))\mathrm{d}W(t') \tag{3.162}$$

任意の関数 $f(x)$ に対して

$$\begin{aligned} \mathrm{d}f(X(t)) &= f(X(t+\mathrm{d}t)) - f(X(t)) \\ &= f'(X)\mathrm{d}X(t) + \frac{1}{2}f''(X)[\mathrm{d}X(t)]^2 \\ &= f'(X)[A\mathrm{d}t + (\mathrm{I})B\mathrm{d}W] + \frac{1}{2}f''(X)B^2\mathrm{d}t \end{aligned} \tag{3.163}$$

だから，$f(X(t))$ は以下の確率微分方程式を満たす：

$$\mathrm{d}f = \left[Af' + \frac{B^2}{2}f''\right]\mathrm{d}t + (\mathrm{I})Bf'\mathrm{d}W \tag{3.164}$$

このとき

$$\langle \mathrm{d}f(X(t))\rangle = \left\langle Af'(X(t)) + \frac{B^2}{2}f''(X(t))\right\rangle \mathrm{d}t \tag{3.165}$$

だから，

$$\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle f(X(t))\rangle &= \int \mathrm{d}x\ f(x)\frac{\partial}{\partial t}P(x,t|x_0,t_0) \\ &= \int \mathrm{d}x\ \left(Af'(x) + \frac{B^2}{2}f''(x)\right)P(x,t|x_0,t_0) \\ &= \int \mathrm{d}x\ f(x)\left[-\frac{\partial}{\partial x}A + \frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial x^2}B^2\right]P(x,t|x_0,t_0)\mathrm{d}x \end{aligned} \tag{3.166}$$

ここでは後退方程式を導いたのとはちょうど逆の方向で，部分積分を用いて随伴演算子を求めている。$f(x)$ は任意であることから，この場合のフォッカー-プランク方程式

$$\frac{\partial}{\partial t}P(x,t|x_0,t_0)\mathrm{d}x = \left[-\frac{\partial}{\partial x}A(x) + \frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial x^2}B(x)^2\right]P(x,t|x_0,t_0) \tag{3.167}$$

が得られる。

これに対してストラトノビッチ積分の場合は，確率微分方程式

$$\mathrm{d}X(t) = A(X(t))\mathrm{d}t + (\mathrm{S})B(X(t))\mathrm{d}W(t) \tag{3.168}$$

に対するフォッカー-プランク方程式は

$$\frac{\partial}{\partial t}P(x,t|x_0,t_0)\mathrm{d}x = \left[-\frac{\partial}{\partial x}A(x) + \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial x}B(x)\frac{\partial}{\partial x}B(x)\right]P(x,t|x_0,t_0) \tag{3.169}$$

となり，伊藤確率微分方程式 (3.161) に対応する（同じフォッカー-プランク方程式に従う）ストラトノビッチ確率微分方程式は

$$\mathrm{d}X(t) = \left[A(X(t)) - \frac{1}{2}B(X(t))B'(X(t))\right]\mathrm{d}t + (\mathrm{S})B(X(t))\mathrm{d}W(t) \tag{3.170}$$

であることがわかる。

付 (3.158) の証明 $\phi(t)$ を，確率変数 $W(t)$ に依存する場合も含めて時間 t の任意の関数とする。

$$\begin{aligned}\text{差の 2 乗平均 } V_2 &= \left\langle\left[\sum_i \phi_{i-1}[\Delta W_i]^2 - \sum_i \phi_{i-1}\Delta t_i\right]^2\right\rangle \\ &= \left\langle\sum_i\sum_j \phi_{i-1}\phi_{j-1}[\Delta W_i]^2[\Delta W_j]^2\right\rangle - 2\left\langle\sum_i\sum_j \phi_{i-1}\phi_{j-1}[\Delta W_i]^2\Delta t_j\right\rangle \\ &\quad + \left\langle\sum_i\sum_j \phi_{i-1}\phi_{j-1}\Delta t_i\Delta t_j\right\rangle \to 0\end{aligned} \tag{3.171}$$

を示せばよい。伊藤積分において $\phi_{i-1} = \phi(t_{i-1})$ は，次期の確率変数 $\Delta W_i = W(t_i) - W(t_{i-1})$ とは独立であることを用いる。

$$\begin{aligned}\text{第 1 項} &= \sum_i \left\langle \phi_{i-1}^2[\Delta W_i]^4\right\rangle + 2\sum_{i>j}\left\langle \phi_{i-1}\phi_{j-1}[\Delta W_i]^2[\Delta W_j]^2\right\rangle \\ &= 3\sum_i\left\langle\phi_{i-1}^2\right\rangle\left\langle[\Delta W_i]^2\right\rangle^2 + 2\sum_{i>j}\left\langle[\Delta W_i]^2\right\rangle\left\langle\phi_{i-1}\phi_{j-1}[\Delta W_j]^2\right\rangle \\ &= 3\sum_i\left\langle\phi_{i-1}^2\right\rangle(\Delta t_i)^2 + 2\sum_{i>j}\left\langle\phi_{i-1}\phi_{j-1}[\Delta W_j]^2\right\rangle\Delta t_i\end{aligned} \tag{3.172}$$

$$\begin{aligned}\text{第 2 項} &= -2\sum_i\left\langle\phi_{i-1}^2[\Delta W_i]^2\right\rangle\Delta t_i \\ &\quad -2\sum_{i>j}\left\langle\phi_{i-1}\phi_{j-1}[\Delta W_i]^2\right\rangle\Delta t_j - 2\sum_{i>j}\left\langle\phi_{i-1}\phi_{j-1}[\Delta W_j]^2\right\rangle\Delta t_i \\ &= -2\sum_i\left\langle\phi_{i-1}^2\right\rangle(\Delta t_i)^2 \\ &\quad -2\sum_{i>j}\langle\phi_{i-1}\phi_{j-1}\rangle\Delta t_i\Delta t_j - 2\sum_{i>j}\left\langle\phi_{i-1}\phi_{j-1}[\Delta W_j]^2\right\rangle\Delta t_i\end{aligned} \tag{3.173}$$

$$\text{第 3 項} = \sum_i\left\langle\phi_{i-1}^2\right\rangle(\Delta t_i)^2 + 2\sum_{i>j}\langle\phi_{i-1}\phi_{j-1}\rangle\Delta t_i\Delta t_j \tag{3.174}$$

以上より

$$V_2 = 2\lim_{n\to\infty}\sum_{i=1}^{n}\left\langle\phi_{i-1}^2\right\rangle(\Delta t_i)^2 = 0 \tag{3.175}$$

3.7 一般化されたブラウン運動

一般にはランダム力が白色でないと同時に，摩擦項も過去の記憶を引きずり，ランジュバン方程式は

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}v(t) = -\int_{-\infty}^{t} \gamma(t-t')v(t')\mathrm{d}t' + \frac{K(t)}{m} + \frac{R(t)}{m} \tag{3.176}$$

の形になる。ここでは簡単のため１次元運動を扱う。ランダム力はここでも $\langle R(t)\rangle = 0$ を満たすとすれば，平均的振舞いは

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle v(t)\rangle = -\int_{-\infty}^{t} \gamma(t-t')\langle v(t')\rangle \mathrm{d}t' + \frac{K(t)}{m} \tag{3.177}$$

である。ここで周期的外力

$$K(t) = K_0\cos(\omega t) = \mathrm{Re}[K_0\mathrm{e}^{i\omega t}] \tag{3.178}$$

の場合を考えると，時間が十分経過した定常状態では，$\langle v(t)\rangle$ は位相の遅れをともなって同じ周期で振動するから，これを

$$\langle v(t)\rangle = \mathrm{Re}[\mu(\omega)K_0\mathrm{e}^{i\omega t}] \tag{3.179}$$

と表し，$\mu(\omega)$ を（複素）**移動度**という。これを (3.177) に代入して

$$i\omega\mu(\omega)K_0\mathrm{e}^{i\omega t} = -\int_{-\infty}^{t} \gamma(t-t')\mu(\omega)K_0\mathrm{e}^{i\omega t'}\mathrm{d}t' + \frac{1}{m}K_0\mathrm{e}^{i\omega t} \tag{3.180}$$

ここで

$$\gamma[\omega] = \int_{0}^{\infty} \mathrm{e}^{-i\omega t}\gamma(t)\mathrm{d}t \tag{3.181}$$

と置けば，複素移動度は

$$\mu(\omega) = \frac{1}{m}\frac{1}{i\omega + \gamma[\omega]} \tag{3.182}$$

となる。

次に，外力がない場合のランジュバン方程式

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}v(t) = -\int_{-\infty}^{t} \gamma(t-t')v(t')\mathrm{d}t' + \frac{R(t)}{m} \tag{3.183}$$

をフーリエ変換すれば

$$i\omega v[\omega] = -\gamma[\omega]v[\omega] + \frac{1}{m}R[\omega] \tag{3.184}$$

したがって

$$v[\omega] = \frac{1}{m}\frac{1}{i\omega + \gamma[\omega]}R[\omega] \tag{3.185}$$

となり，それぞれのパワースペクトル密度の間に

$$f_v[\omega] = \frac{1}{m^2\ |i\omega + \gamma[\omega]\ |^2}\ f_R[\omega] \tag{3.186}$$

の関係が成り立つことになる。ウイーナー-ヒンチンの定理よりパワースペクトルは相関関数と関係づけられ

$$\phi_v(t) = \langle v(t_0+t)v(t_0)\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{i\omega t} f_v[\omega]\mathrm{d}\omega \tag{3.187}$$

であるから，平衡状態における等分配則が成り立つためには

$$\lim_{t\to+0}\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{i\omega t} f_v[\omega]\mathrm{d}\omega = \left\langle v^2\right\rangle = \frac{k_\mathrm{B}T}{m} \tag{3.188}$$

でなければならない。以上より条件

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{f_R[\omega]}{|i\omega+\gamma[\omega]\ |^2}\ \mathrm{d}\omega = mk_\mathrm{B}T \tag{3.189}$$

が得られる。白色雑音の場合は

$$f_R[\omega] = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-i\omega t}\langle R(0)R(t)\rangle\,\mathrm{d}t = \frac{\Gamma}{\pi} \tag{3.190}$$

であり，記憶効果がないときには $\gamma(t) = \gamma\delta(t)$ より $\gamma[\omega] = \gamma$，したがって

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{f_R[\omega]}{|i\omega+\gamma[\omega]|^2}\ \mathrm{d}\omega = \frac{\Gamma}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{1}{\omega^2+\gamma^2}\ \mathrm{d}\omega = \frac{\Gamma}{\gamma} \tag{3.191}$$

より，上式は輸送係数（摩擦係数）とミクロな揺らぎを関係づける（第二種）揺動散逸定理

$$\gamma = \frac{\Gamma}{mk_\mathrm{B}T} \tag{3.192}$$

に相当するが，今の一般的な場合，ノイズのスペクトル $f_R[\omega]$ と $\gamma[\omega]$ の満たすべき関係は必ずしも一意的ではない。<u>一つの候補</u>として，この関係をそのまま素直に拡張した関係

$$\mathrm{Re}\gamma[\omega] = \frac{\pi f_R[\omega]}{mk_\mathrm{B}T} = \frac{1}{mk_\mathrm{B}T}\int_0^{\infty}\cos(\omega t)\,\langle R(0)R(t)\rangle\,\mathrm{d}t \tag{3.193}$$

すなわち

$$\gamma(t) = \frac{1}{mk_\mathrm{B}T}\langle R(0)R(t)\rangle \quad \text{for} \quad t \geq 0 \tag{3.194}$$

があるとすればよいことを示すことができる。

注 $\langle R(0)R(t)\rangle$ は偶関数 $\langle R(0)R(-t)\rangle = \langle R(t)R(0)\rangle = \langle R(0)R(t)\rangle$ であるが，$\gamma(t)$ の方は $\gamma(t<0) = 0$ である。このことから以下のクラマース-クローニッヒの関係を用いれば，実部のみに対する関係 (3.193) と (3.194) は同等である。すなわち，(3.193) が成り立てば

$$\begin{aligned}\mathcal{P}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\mathrm{d}\omega'}{\pi}\frac{\gamma'[\omega']}{\omega'-\omega} &= \frac{\pi}{mk_{\mathrm{B}}T}\mathcal{P}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\mathrm{d}\omega'}{\pi}\frac{f_R[\omega']}{\omega'-\omega} \\ &= \frac{\pi}{mk_{\mathrm{B}}T}\mathcal{P}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\mathrm{d}\omega'}{\pi}\frac{1}{\omega'-\omega}\ \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-i\omega' t}\left\langle R(0)R(t)\right\rangle\mathrm{d}t \\ &= \frac{\pi}{mk_{\mathrm{B}}T}\mathcal{P}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\mathrm{d}\omega'}{\pi}\frac{1}{\omega'-\omega}\ \frac{1}{\pi}\int_{0}^{\infty}\cos(\omega' t)\left\langle R(0)R(t)\right\rangle\mathrm{d}t \\ &= \frac{1}{mk_{\mathrm{B}}T}\int_{0}^{\infty}\sin(\omega t)\left\langle R(0)R(t)\right\rangle\mathrm{d}t \end{aligned} \tag{3.195}$$

となり，これは(3.194)から与えられる$\gamma''[\omega]$と一致する。ここでクラマース-クローニッヒの関係の基礎となる以下の公式を用いた：

$$\mathcal{P}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\mathrm{d}\omega'}{\pi}\frac{\mathrm{e}^{-i\omega' t}}{\omega'-\omega} = -i\mathrm{e}^{-i\omega t}\quad(\text{ただし}\,t>0) \tag{3.196}$$

したがって

$$\sin(\omega t) = \mathcal{P}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\mathrm{d}\omega'}{\pi}\frac{\cos(\omega' t)}{\omega'-\omega}\quad(\text{ただし}\,t>0) \tag{3.197}$$

$\mathcal{P}$は主値積分を表し，以下の極限をとることを意味する：

$$\mathcal{P}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\mathrm{d}\omega'}{\omega'-\omega}\ldots = \lim_{\delta\to 0}\left(\int_{-\infty}^{\omega-\delta}\frac{\mathrm{d}\omega'}{\omega'-\omega}\ldots + \int_{\omega+\delta}^{\infty}\frac{\mathrm{d}\omega'}{\omega'-\omega}\ldots\right) \tag{3.198}$$

クラマース-クローニッヒの関係　$\gamma[\omega]$の実部，虚部をそれぞれ$\gamma'[\omega]$，$\gamma''[\omega]$，すなわち，$\gamma[\omega]=\gamma'[\omega]+i\gamma''[\omega]$とするとき，$\gamma(t<0)=0$（因果律）の条件により

$$\gamma[\omega] = \int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-i\omega t}\gamma(t)\mathrm{d}t = \int_{0}^{\infty}\mathrm{e}^{-i\omega t}\gamma(t)\mathrm{d}t \tag{3.199}$$

ここで(3.196)を適用すれば（※）

$$\begin{aligned}\mathcal{P}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\mathrm{d}\omega'}{\pi}\frac{\gamma[\omega']}{\omega'-\omega} &= \int_{0}^{\infty}\mathrm{d}t\ \mathcal{P}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\mathrm{d}\omega'}{\pi}\frac{\mathrm{e}^{-i\omega' t}}{\omega'-\omega}\gamma(t) \\ &= -i\int_{0}^{\infty}\mathrm{e}^{-i\omega t}\gamma(t)\mathrm{d}t = -i\gamma[\omega]\end{aligned} \tag{3.200}$$

したがって，実部と虚部の間には

$$\gamma'[\omega] = -\mathcal{P}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\mathrm{d}\omega'}{\pi}\frac{\gamma''[\omega']}{\omega'-\omega}\ ,\quad \gamma''[\omega] = \mathcal{P}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\mathrm{d}\omega'}{\pi}\frac{\gamma'[\omega']}{\omega'-\omega} \tag{3.201}$$

の関係が成り立っていなければならず，どちらか一方だけあれば元の関数$\gamma(t)$との対応関係は十分に尽きているということである。特別な場合として元の関数が偶関数ならフーリエ変換は実部のみ，奇関数なら虚部のみを持つのに対して，$\gamma(t<0)=0$の場合にはこのような制限が現れるのである。

※　普通は，$\gamma(t<0)=0$により$\gamma[\omega]$が下半面$\mathrm{Im}\ \omega<0$に特異点を持たないことを用いて，下半面で閉じる半円閉曲線に沿って積分することで直接導かれる。

(3.193) が等分配則と両立することの証明 まず，クラマース-クローニッヒの関係を用いれば，結局，(3.193) は

$$\gamma[\omega] = \frac{1}{mk_{\mathrm{B}}T}\int_0^{\infty} \mathrm{e}^{-i\omega t}\left\langle R(0)R(t)\right\rangle \mathrm{d}t \tag{3.202}$$

が成り立つと仮定することと同等であることに注意しておこう。観測量であるパワースペクトル（$t<0$ を含めたフーリエ変換：ウィーナー-ヒンチンの定理）と関係づけるため，先ず実部とフーリエ変換の関係としたのである。

さて，(3.193) を仮定すれば (3.186) は

$$f_v[\omega] = \frac{k_{\mathrm{B}}T}{\pi m}\frac{\mathrm{Re}\gamma[\omega]}{|i\omega+\gamma[\omega]|^2} = \frac{k_{\mathrm{B}}T}{\pi m}\mathrm{Re}\left(\frac{1}{i\omega+\gamma[\omega]}\right) = \frac{k_{\mathrm{B}}T}{\pi}\mathrm{Re}\mu[\omega] \tag{3.203}$$

$\mu[\omega]$ は,

$$\langle v(t)\rangle = \int_{-\infty}^{t} \mu(t-t')K(t')\mathrm{d}t' \tag{3.204}$$

において因果率「$\mu(t<0)=0$」より

$$\mu[\omega] = \int_0^{\infty} \mu(t)\mathrm{e}^{-i\omega t}\mathrm{d}t \tag{3.205}$$

で定義されるものである。一方

$$f_v[\omega] = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \phi_v(t)\mathrm{e}^{-i\omega t}\mathrm{d}t = \frac{1}{\pi}\mathrm{Re}\int_0^{\infty} \phi_v(t)\mathrm{e}^{-i\omega t}\mathrm{d}t \tag{3.206}$$

であるから，クラマース-クローニッヒの関係により実部・虚部あわせて

$$\mu[\omega] = \frac{1}{k_{\mathrm{B}}T}\int_0^{\infty} \phi_v(t)\mathrm{e}^{-i\omega t}\mathrm{d}t \tag{3.207}$$

でなければならない。(3.207) は**第１種揺動散逸定理**

$$\mu[\omega] = \frac{1}{k_{\mathrm{B}}T}\int_0^{\infty} \left\langle v(0)v(t)\right\rangle \mathrm{e}^{-i\omega t}\mathrm{d}t \tag{3.208}$$

を与えている。あるいは逆変換して，$t>0$ に対して

$$\phi_v(t) = \frac{k_{\mathrm{B}}T}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \mu[\omega]\mathrm{e}^{i\omega t}\mathrm{d}\omega = \frac{\langle v^2\rangle}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathrm{e}^{i\omega t}}{i\omega+\gamma[\omega]}\mathrm{d}\omega \tag{3.209}$$

となる。ここで $(i\omega+\gamma[\omega])^{-1}$ が下半面で特異点を持たない（**※１**）ことを示せば，等分配則が得られることになる。すなわち，上半面にある極を $\{z_k\}$ として $t>0$ に対して上半円を積分路にとれば

$$\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathrm{e}^{i\omega t}\mathrm{d}\omega}{i\omega+\gamma[\omega]} = \sum_k \mathrm{e}^{iz_k t}\mathrm{R}[z_k] \to \sum_k \mathrm{R}[z_k] = \frac{1}{2\pi}\oint_{\mathrm{C}_\infty} \frac{\mathrm{d}\omega}{i\omega+\gamma[\omega]} = 1 \tag{3.210}$$

$\mathrm{R}[z]$ は留数，C_∞ は無限遠方を囲む全円であり，$|\omega| \to \infty$ で $\gamma[\omega] < \infty$ を用いた。

（※**1**）$\gamma[\omega]$ は定義 (3.202) により下半面では特異点を持たないから，実軸のすぐ下を走る直線と下半円からなる積分路 C について

$$\gamma[\omega] = \frac{1}{2\pi i}\oint_{\mathrm{C}} \frac{\gamma[\omega']}{\omega-\omega'}\mathrm{d}\omega' = \frac{1}{2\pi i}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\gamma[x']}{\omega-x'}\mathrm{d}x' \tag{3.211}$$

と表せる（コーシーの定理）。ここで，$\mathrm{Im}\omega < 0$，すなわち $\mathrm{Im}\omega^* > 0$ に対しては上記の積分路 C について

$$\frac{1}{2\pi i}\oint_{\mathrm{C}} \frac{\gamma[\omega']}{\omega^*-\omega'}\mathrm{d}\omega' = \frac{1}{2\pi i}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\gamma[x']}{\omega^*-x'}\mathrm{d}x' = 0 \tag{3.212}$$

であるから

$$\gamma[\omega] = \frac{1}{2\pi i}\int_{-\infty}^{\infty}\gamma[x']\left(\frac{1}{\omega-x'} \pm \frac{1}{\omega^*-x'}\right)\mathrm{d}x' \tag{3.213}$$

したがって

$$\gamma[\omega] = \frac{1}{\pi i}\int_{-\infty}^{\infty}\gamma[x']\mathrm{Re}\frac{1}{\omega-x'}\mathrm{d}x' = \frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\gamma[x']\mathrm{Im}\frac{1}{\omega-x'}\mathrm{d}x' \tag{3.214}$$

と置くことができる。これはまた，左辺の実部・虚部を

$$\gamma'[\omega] = \frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\gamma'[x']\mathrm{Im}\frac{1}{\omega-x'}\mathrm{d}x' \ , \quad i\gamma''[\omega] = -\frac{i}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\gamma'[x']\mathrm{Re}\frac{1}{\omega-x'}\mathrm{d}x' \tag{3.215}$$

と表すことにより

$$\gamma[\omega] = \frac{i}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\gamma'[x']}{x'-\omega}\mathrm{d}x' \tag{3.216}$$

と表すこともできる。移動度 $\mu[\omega]$ の実部はエネルギー散逸に関係し正でなければならない（※**2**）から，実数 x に対して

$$\mu'[x] = \frac{1}{m}\frac{\gamma'[x]}{x^2+|\gamma[x]|^2} > 0 \qquad \therefore\ \gamma'[x] > 0 \tag{3.217}$$

このとき，$\omega = \omega' - i\omega''$，$\omega'' < 0$ に対して (3.216) により

$$\gamma'[\omega'-i\omega''] = \frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\gamma'[x']\omega''}{(x'-\omega')^2+\omega''^2} > 0 \tag{3.218}$$

となるから，$\mathrm{Re}(i\omega+\gamma[\omega]) = \omega''+\gamma'[\omega'-i\omega''] > 0$ より，$i\omega+\gamma[\omega]$ は下半面で零点を持たない。

（※**2**）定常状態ではエネルギー散逸率は外力による仕事率に等しく

$$\begin{aligned} P &= \langle v(t)\rangle K(t) = \mathrm{Re}(\mu[\omega]K_0\mathrm{e}^{-i\omega t}) \times \mathrm{Re}K_0\mathrm{e}^{-i\omega t} \\ &= K_0(\mu'[\omega]\cos\omega t + \mu''[\omega]\sin\omega t) \times K_0\cos\omega t \end{aligned}$$

したがって 1 周期あたりの平均は $\overline{P} = \mu'[\omega]{K_0}^2/2$ となる。

（付）???　以下の議論ではなぜダメなのか？

(3.209) は

$$i\omega\phi_v[\omega]-\phi_v(0)=-\gamma[\omega]\phi_v[\omega]\ ,\quad \phi_v[\omega]=\int_0^\infty \mathrm{e}^{-i\omega t}\phi_v(t)\mathrm{d}t \tag{3.219}$$

と書き直せば，運動方程式 (3.176) から見ても妥当な結論である。すなわち，(3.176) で外力 $K(t)$ がない場合に両辺を形式的に積分して

$$v(t)=v(0)-\int_0^t \mathrm{d}t_1\int_{-\infty}^{t_1}\mathrm{d}t'\ \gamma(t_1-t')v(t')+\frac{1}{m}\int_0^t \mathrm{d}t'\ R(t') \tag{3.220}$$

$\langle v(0)R(t>0)\rangle=0$ を用いれば，$t>0$ に対して

$$\phi_v(t)=\left\langle v^2\right\rangle-\int_0^t \mathrm{d}t_1\int_{-\infty}^{t_1}\mathrm{d}t'\ \gamma(t_1-t')\phi_v(t') \tag{3.221}$$

これをもう一度微分して

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\phi_v(t)=-\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t'\ \gamma(t-t')\phi_v(t') \tag{3.222}$$

これより（∗）

$$i\omega\phi_v[\omega]-\phi_v(0)=-\gamma[\omega]\phi_v[\omega] \tag{3.223}$$

が得られるからである。<u>これを先に認めるなら</u>

$$\phi_v[\omega]=\frac{k_\mathrm{B}T}{m}\frac{1}{i\omega+\gamma[\omega]} \tag{3.224}$$

したがって

$$f_v[\omega]=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\phi_v(t)\mathrm{e}^{-i\omega t}\mathrm{d}t=\frac{1}{\pi}\mathrm{Re}\ \phi_v[\omega]=\frac{k_\mathrm{B}T}{\pi m}\frac{\mathrm{Re}\gamma[\omega]}{|i\omega+\gamma[\omega]|^2} \tag{3.225}$$

一方，(3.186) により

$$f_v[\omega]=\frac{1}{m^2\ |i\omega+\gamma[\omega]\ |^2}\ f_R[\omega] \tag{3.226}$$

であるから，この２式より

$$\mathrm{Re}\gamma[\omega]=\frac{\pi}{mk_\mathrm{B}T}f_R[\omega] \tag{3.227}$$

となり，(3.193) は<u>必然的な結論として</u>導くことができる。

（∗）実はこの部分が×である。一般化したランジュバン方程式として，記憶積分の下限が $-\infty$ ではなく 0（あるいは任意の有限時刻 t_0）の

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}v(t)=-\int_0^t\gamma(t-t')v(t')\mathrm{d}t'+\frac{1}{m}\overline{R}(t) \tag{3.228}$$

の形のものを採用すれば，ここの議論は正しい。

4章　微視的理論

4.1　電気伝導度

金属中の自由電子による電流密度を考える。その x-成分，$j_x = -e\sum' v_{ix}$（$'$ は単位体積中の電子に関する和）は，外場のない平衡状態において

$$\langle j_x \rangle = 0 \ , \quad \left\langle j_x^2 \right\rangle = ne^2 \left\langle {v_x}^2 \right\rangle = \frac{ne^2}{m} k_{\rm B} T \tag{4.1}$$

n は電子数密度である。電子に働くランダム力（格子振動や不純物イオンとの衝突）により，j_x は以下のランジュバン方程式に従うとする：

$$\frac{\rm d}{{\rm d}t} j_x(t) = -\gamma j_x(t) + R(t) \tag{4.2}$$

これより，前と同様にして

$$j_x(t) = j_0 {\rm e}^{-\gamma t} + \int_0^t {\rm e}^{-\gamma(t-t')} R(t') {\rm d}t' \tag{4.3}$$

$$\langle j_x(t) j_x(0) \rangle = {j_0}^2 {\rm e}^{-\gamma t} \tag{4.4}$$

$$\begin{aligned} \left\langle j_x(t)^2 \right\rangle &= {j_0}^2 {\rm e}^{-2\gamma t} + \int_0^t {\rm d}t_1 \int_0^t {\rm d}t_2 \ {\rm e}^{-\gamma(t-t_1)-\gamma(t-t_2)} \left\langle R(t_1) R(t_2) \right\rangle \\ &= {j_0}^2 {\rm e}^{-2\gamma t} + \frac{1}{\gamma} \int_0^t {\rm d}t' (1 - {\rm e}^{-2\gamma(t-t')}) {\rm e}^{-\gamma t'} \left\langle R(0) R(t') \right\rangle \end{aligned} \tag{4.5}$$

平衡状態（$t \to \infty$）で

$$\left\langle {j_x}^2 \right\rangle = \frac{1}{\gamma} \int_0^\infty {\rm e}^{-\gamma t'} \left\langle R(0) R(t') \right\rangle {\rm d}t' \tag{4.6}$$

となる。前と同様，ランダム力の相関時間 τ_1 が (4.4) で与えられる巨視的な電流密度の相関時間 $\tau = \gamma^{-1}$ に比べて十分短く，$\gamma^{-1} \gg \tau_1$ の場合，積分の中の指数関数は無視してよく，第 2 種揺動散逸定理

$$\gamma = \frac{1}{\langle j_x^2 \rangle} \int_0^\infty \left\langle R(0) R(t) \right\rangle {\rm d}t \tag{4.7}$$

が得られる。$\langle j_x^2 \rangle$ はエネルギー等分配則により (4.1) で与えられている。

次に，x-方向に電場 $E(t)$ がかけられた場合を考える:

$$\frac{\rm d}{{\rm d}t} \left\langle j_x(t) \right\rangle = -\gamma \left\langle j_x(t) \right\rangle + \frac{ne^2}{m} E(t) \tag{4.8}$$

積分して

$$\langle j_x(t)\rangle = \frac{ne^2}{m}\int_{-\infty}^{t} \mathrm{e}^{-\gamma(t-t')}E(t')\mathrm{d}t' = \int_{-\infty}^{t}\sigma(t-t')E(t')\mathrm{d}t' \tag{4.9}$$

ここでは

$$\sigma(t) = \frac{ne^2}{m}\mathrm{e}^{-\gamma t} = \frac{ne^2}{m\langle j_x^2\rangle}\langle j_x(0)j_x(t)\rangle = \frac{1}{k_\mathrm{B}T}\langle j_x(0)j_x(t)\rangle \tag{4.10}$$

である。振動的な電場 $E(t) = E_0\mathrm{e}^{i\omega t}$ の場合

$$\langle j_x(t)\rangle = \sigma[\omega]E(t) \tag{4.11}$$

となる。ここで複素アドミッタンスは

$$\sigma[\omega] = \int_0^\infty \sigma(t)\mathrm{e}^{-i\omega t}\mathrm{d}t = \frac{ne^2}{m}\frac{1}{i\omega+\gamma} = \frac{1}{k_\mathrm{B}T}\int_0^\infty \langle j_x(0)j_x(t)\rangle\,\mathrm{e}^{-i\omega t}\mathrm{d}t \tag{4.12}$$

となる。これは輸送係数とマクロな電流密度の揺らぎを関係づける第1種揺動散逸定理であり，**中野-久保の公式**と呼ばれている。定常電場に対しては

$$\langle j\rangle = E\int_0^\infty \sigma(t)\mathrm{d}t = \sigma[0]E \tag{4.13}$$

となり,（静的）**電気伝導度** $\sigma = \sigma[0]$ は

$$\sigma = \frac{1}{k_\mathrm{B}T}\int_0^\infty \langle j_x(0)j_x(t)\rangle\,\mathrm{d}t \tag{4.14}$$

となる。

一般的なランジュバン方程式

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}j_x(t) = -\int_{-\infty}^{t}\gamma(t-t')j_x(t')\mathrm{d}t' + \frac{ne^2}{m}E(t) + R(t) \tag{4.15}$$

に従う場合は，振動電場 $E_0\mathrm{e}^{i\omega t}$ に対して

$$i\omega\sigma[\omega] = -\gamma[\omega]\sigma[\omega] + \frac{ne^2}{m} \qquad \therefore\ \sigma[\omega] = \frac{ne^2}{m}\frac{1}{i\omega+\gamma[\omega]} \tag{4.16}$$

ただし

$$\gamma[\omega] = \int_0^\infty \gamma(t)\mathrm{e}^{-i\omega t}\mathrm{d}t \tag{4.17}$$

となる。一方，電場のない場合に，前章最後でふれたように (4.7) をそのまま拡張して

$$\gamma[\omega] = \frac{1}{\langle j_x^2\rangle}\int_0^\infty \langle R(0)R(t)\rangle\,\mathrm{e}^{-i\omega t}\mathrm{d}t \tag{4.18}$$

とすれば等分配則と両立する。さらに，これにより第1種揺動散逸定理 (4.12) が得られることも同様である。

以上のように，ブラウン運動を前提にした現象論的な立場から導かれた関係を，微視的な立場から導くにはどのような条件が必要であろうか？

4.2 線形応答理論（久保理論）

状態（波動関数）がSchrödinger方程式

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(t)=\mathcal{H}(t)\psi(t) \tag{4.19}$$

あるいは，物理量がHeisenberg方程式

$$\dot{B}(t)=\frac{i}{\hbar}[\mathcal{H}(t),B(t)] \tag{4.20}$$

に従うとき，密度行列$\rho(t)$はVon Neumann方程式

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(t)=-\frac{i}{\hbar}[\mathcal{H}(t),\rho(t)] \tag{4.21}$$

にしたがう。これは，$\rho(t_0)$を対角化する表示$\{|j>\}$を用いて

$$\rho(t)=\sum_j w_j|j,t><j,t| \quad , \qquad w_j=<j|\rho(t_0)|j> \tag{4.22}$$

にSchrödinger方程式を適用すれば得られる。このとき，任意の物理量Bの期待値は

$$\langle B\rangle_t=\mathrm{Tr}\ B\rho(t) \tag{4.23}$$

で与えられる。ここで

$$\frac{\partial}{\partial t}U(t,t_0)=-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}(t)U(t,t_0)\ ,\quad \frac{\partial}{\partial t}U^\dagger(t,t_0)=\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}(t)U^\dagger(t,t_0)\ ,\quad U(t_0,t_0)=1 \tag{4.24}$$

にしたがうユニタリ演算子$U(t,t_0)$（ただし，$U(t,t_0)U^\dagger(t,t_0)=1$）を用いれば，密度行列はユニタリ変換

$$\rho(t)=U(t,t_0)\rho(t_0)U^\dagger(t,t_0) \quad , \tag{4.25}$$

で与えることもできる。（$\mathcal{H}(t)$はエルミートであるとしている。）$U(t,t_0)$に対する形式的な解は，(4.24)の両辺を積分して

$$\begin{aligned}
U(t,t_0) &= 1-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t_1\ \mathcal{H}(t_1)U(t_1,t_0)\\
&= 1-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t_1\ \mathcal{H}(t_1)\left[1-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t_1}\mathrm{d}t_2\ \mathcal{H}(t_2)U(t_2,t_0)+\cdots\right]\\
&= \mathcal{T}\exp\left[-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t_1\ \mathcal{H}(t_1)\right]
\end{aligned} \tag{4.26}$$

で与えられる。ただし，$\mathcal{T}$は演算子を時間（の新しい方を左に）順に並べる演算子である。

ここでハミルトニアンは摂動を含んだ

$$\mathcal{H}(t)=\mathcal{H}_0+\mathcal{H}_1(t)\ ,\quad \mathcal{H}_1(t)=-AF(t) \tag{4.27}$$

で与えられるものとし，振幅$F(t)$についての摂動展開を考える。Fはここではc数である。

$$U(t,t_0)=U_0(t,t_0)U_1(t,t_0)\ ,\quad U_0(t,t_0)=\mathrm{e}^{-i(t-t_0)\mathcal{H}_0/\hbar} \tag{4.28}$$

とおくと，$U_1(T,t_0)$ は

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}U_1(t,t_0)=\mathcal{H}_1'(t)U_1(t,t_0) \tag{4.29}$$

に従う。ここで $\mathcal{H}_1'(t)$ は**相互作用表示**

$$\mathcal{H}_1'(t)=\mathrm{e}^{i(t-t_0)\mathcal{H}_0/\hbar}\mathcal{H}_1(t)\mathrm{e}^{-i(t-t_0)\mathcal{H}_0/\hbar} \tag{4.30}$$

であって，これより形式解

$$\begin{aligned} U_1(t) &= \mathcal{T}\exp\left[-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t_1\ \mathcal{H}_1'(t_1)\right] \\ &= 1-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t_1\ \mathcal{H}_1'(t_1)+\cdots \end{aligned} \tag{4.31}$$

が得られる。これを用いると，任意の物理量の時間変化について

$$\begin{aligned} \langle B\rangle_t &= \mathrm{Tr}\ \rho(t)B=\mathrm{Tr}\ U(t,t_0)\rho(t_0)U^\dagger(t,t_0)B \\ &= \mathrm{Tr}\ \rho(t_0)U^\dagger(t,t_0)BU(t,t_0) \\ &= \mathrm{Tr}\ \rho(t_0)\left(1+\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t_1\ \mathcal{H}_1'(t_1)+\cdots\right)B(t-t_0)\left(1-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t_1\mathcal{H}_1'(t_1)+\cdots\right) \\ &= \mathrm{Tr}\ \rho(t_0)B-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t_1\mathrm{Tr}\ \rho(t_0)[A(t_1-t_0),B(t-t_0)]F(t_1)+\cdots \\ &= \langle B\rangle_0-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t_1\ \langle[A,B(t-t_1)]\rangle_0 F(t_1)+\cdots \end{aligned} \tag{4.32}$$

となる。ただし，

$$\langle B\rangle_0=\mathrm{Tr}\ \rho(t_0)B \tag{4.33}$$

また

$$A(t)=\mathrm{e}^{it\mathcal{H}_0/\hbar}A\mathrm{e}^{-it\mathcal{H}_0/\hbar}\ ,\quad B(t)=\mathrm{e}^{it\mathcal{H}_0/\hbar}B\mathrm{e}^{-it\mathcal{H}_0/\hbar} \tag{4.34}$$

は非摂動のときのハイゼンベルグ表示である。もし，$t_0=-\infty$ で熱平衡状態にあったとすると

$$\rho(-\infty)=\frac{\mathrm{e}^{-\beta\mathcal{H}_0}}{\mathrm{Tr}\ \mathrm{e}^{-\beta\mathcal{H}_0}}=\rho_{\mathrm{eq}} \tag{4.35}$$

である。このとき平衡状態からの揺らぎは

$$\Delta\langle B\rangle_t=\langle B\rangle_t-\langle B\rangle_{\mathrm{eq}}=-\frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{t}\mathrm{d}t_1\ \langle[A,B(t,t_1)]\rangle_{\mathrm{eq}}F(t_1) \tag{4.36}$$

で与えられることになる。

ここで，$t=0$ にパルス的な力，$F(t)=F\delta(t)$ が働いた場合を考えよう。時刻 $t(>0)$ における B の応答は

$$\Delta \langle B \rangle_t = -\frac{i}{\hbar} \langle [A, B(t)] \rangle_{\mathrm{eq}} F \tag{4.37}$$

で与えられる。この係数

$$\phi_{BA}(t) = -\frac{i}{\hbar} \langle [A, B(t)] \rangle_{\mathrm{eq}} \quad (t > 0) \tag{4.38}$$

を**応答関数**という。

また，$t = 0$ まで一定の力，$F(t) = \lim_{\epsilon \to +0} \mathrm{e}^{\epsilon t} F \quad (t < 0)$ が働き，$t = 0$ で切れたとき，$t > 0$ における B の応答は

$$\begin{aligned} \Delta \langle B \rangle_t &= -\lim_{\epsilon \to +0} \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{0} \mathrm{d}t_1 \ \mathrm{e}^{\epsilon t_1} \langle [A, B(t, t_1)] \rangle_{\mathrm{eq}} F \\ &= -\lim_{\epsilon \to +0} \frac{i}{\hbar} \int_{t}^{\infty} \mathrm{d}t_1 \ \mathrm{e}^{-\epsilon t_1} \langle [A, B(t_1)] \rangle_{\mathrm{eq}} F \end{aligned} \tag{4.39}$$

となる。これは B の緩和を表し，係数

$$\Phi_{BA}(t) = -\lim_{\epsilon \to +0} \frac{i}{\hbar} \int_{t}^{\infty} \mathrm{d}t_1 \ \mathrm{e}^{-\epsilon t_1} \langle [A, B(t_1)] \rangle_{\mathrm{eq}} = \lim_{\epsilon \to +0} \int_{t}^{\infty} \mathrm{d}t_1 \ \mathrm{e}^{-\epsilon t_1} \phi_{BA}(t_1) \tag{4.40}$$

を**緩和関数**という。

振動的な外力 $F(t) = F \cos \omega t$ が与えられた場合は，応答は

$$\Delta \langle B \rangle_t = \mathrm{Re} \ \left(\chi_{BA}(\omega) F \mathrm{e}^{i\omega t} \right) \tag{4.41}$$

$$\chi_{BA}(\omega) = -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{t} \mathrm{d}t_1 \ \langle [A, B(t - t_1)] \rangle_{\mathrm{eq}} \mathrm{e}^{i\omega(t_1 - t)} \tag{4.42}$$

で与えられる。この係数を**複素アドミッタンス**といい，先の応答関数および緩和関数を用いて

$$\chi_{BA}(\omega) = \lim_{\epsilon \to +0} \int_{0}^{\infty} \mathrm{d}t \ \phi_{BA}(t) \mathrm{e}^{-\epsilon t - i\omega t} \tag{4.43}$$

$$= \Phi_{BA}(0) - i\omega \lim_{\epsilon \to +0} \int_{0}^{\infty} \mathrm{d}t \ \Phi_{BA}(t) \mathrm{e}^{-\epsilon t - i\omega t} \tag{4.44}$$

で与えられる。

応答関数は以下の形に書くこともできる：

$$\phi_{BA}(t) = \int_{0}^{\beta} \mathrm{d}\lambda \ \left\langle \dot{A}(-i\hbar\lambda) B(t) \right\rangle_{\mathrm{eq}} = -\int_{0}^{\beta} \mathrm{d}\lambda \ \left\langle A(-i\hbar\lambda) \dot{B}(t) \right\rangle_{\mathrm{eq}} \tag{4.45}$$

（導出）まず，$\mathrm{Tr}\ (AB) = \mathrm{Tr}\ (BA)$ の性質を用いると

$$\phi_{BA}(t) = -\frac{i}{\hbar} \mathrm{Tr}\ \rho_{\mathrm{eq}} [A, B(t)] = \frac{i}{\hbar} \mathrm{Tr}\ [A, \rho_{\mathrm{eq}}] B(t) \tag{4.46}$$

である。ここで

$$\dot{A} = \frac{i}{\hbar}[\mathcal{H}_0, A] \ , \quad A(t) = \mathrm{e}^{it\mathcal{H}_0/\hbar} A \mathrm{e}^{-it\mathcal{H}_0/\hbar} \tag{4.47}$$

により

$$A(-i\hbar\beta) = \mathrm{e}^{\beta\mathcal{H}_0} A \mathrm{e}^{-\beta\mathcal{H}_0} \ , \quad \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\beta} A(-i\hbar\beta) = [\mathcal{H}_0, A(-i\hbar\beta)] \tag{4.48}$$

これを用いれば恒等式

$$\mathrm{e}^{-\beta\mathcal{H}_0} \int_0^\beta \mathrm{d}\lambda \ \mathrm{e}^{\lambda\mathcal{H}_0}[\mathcal{H}_0, A]\mathrm{e}^{-\lambda\mathcal{H}_0} = \mathrm{e}^{-\beta\mathcal{H}_0}\left(A(-i\hbar\beta) - A\right) = [A, \mathrm{e}^{-\beta\mathcal{H}_0}] \tag{4.49}$$

したがって

$$\frac{i}{\hbar}[A, \mathrm{e}^{-\beta\mathcal{H}_0}] = \mathrm{e}^{-\beta\mathcal{H}_0} \int_0^\beta \mathrm{d}\lambda \ \mathrm{e}^{\lambda\mathcal{H}_0} \frac{i}{\hbar}[\mathcal{H}_0, A]\mathrm{e}^{-\lambda\mathcal{H}_0} = \mathrm{e}^{-\beta\mathcal{H}_0} \int_0^\beta \mathrm{d}\lambda \ \dot{A}(-i\hbar\lambda) \tag{4.50}$$

が得られる。同様にして緩和関数は以下のように表される。

$$\begin{aligned} \Phi_{BA}(t) &= -\int_t^\infty \mathrm{d}t_1 \ \int_0^\beta \mathrm{d}\lambda \ \left\langle A(-i\hbar\lambda)\dot{B}(t_1)\right\rangle_{\mathrm{eq}} \\ &= \int_0^\beta \langle A(-i\hbar\lambda)B(t)\rangle_{\mathrm{eq}} - \beta\left\langle A^0 B^0\right\rangle_{\mathrm{eq}} \end{aligned} \tag{4.51}$$

ただし，A^0，B^0 は A，B の対角部分であって，ハミルトニアン $\mathcal{H}_0$ の固有値と固有状態を $\{E_k\}$，$\{|k>\}$ とするとき

$$\left\langle A^0 B^0\right\rangle_{\mathrm{eq}} = \frac{1}{Z_0}\sum_k \mathrm{e}^{-\beta E_k} < k|A|k >< k|B|k > \ , \quad Z_0 = \sum_k \mathrm{e}^{-\beta E_k} \tag{4.52}$$

である。この第２項は次の極限値が存在するなら以下のように変形できることから導かれる：

$$\begin{aligned} & \lim_{t\to\infty} \langle A(-i\hbar\lambda)B(t)\rangle \\ = \ & \lim_{t\to\infty} \frac{1}{t}\int_0^t \mathrm{d}t_1 \ \langle A(-i\hbar\lambda)B(t_1)\rangle \\ = \ & \lim_{t\to\infty} \frac{1}{t}\int_0^t \mathrm{d}t_1 \ \frac{1}{Z_0}\sum_{j,k} \mathrm{e}^{-\beta E_j} < j|A|k > \mathrm{e}^{\beta(E_j - E_k)} < k|B|j > \mathrm{e}^{i(E_k - E_j)t_1/\hbar} \\ = \ & \frac{1}{Z_0}\sum_{j,k} \mathrm{e}^{-\beta E_k} < j|A|k >< k|B|j > \ \lim_{t\to\infty}\frac{1}{t}\int_0^t \mathrm{d}t_1 \ \mathrm{e}^{i(E_k - E_j)t_1/\hbar} \\ = \ & \frac{1}{Z_0}\sum_{j,k} \mathrm{e}^{-\beta E_k} < j|A|k >< k|B|j > \ \delta_{jk} \end{aligned} \tag{4.53}$$

以上より，静的複素アドミッタンス（周波数 $\omega = 0$ の定常摂動力に対する応答係数）は (4.43) により

$$\begin{aligned} \chi_{BA}(0) = \Phi_{BA}(0) &= \int_0^\beta \mathrm{d}\beta \ \langle A(-i\hbar\lambda)B(0)\rangle_{\mathrm{eq}} - \beta\left\langle A^0 B^0\right\rangle_{\mathrm{eq}} \\ &= \int_0^\beta \mathrm{d}\beta \ \left\langle (A(-i\hbar\lambda) - A^0)(B(0) - B^0)\right\rangle_{\mathrm{eq}} \end{aligned} \tag{4.54}$$

一方，等温静的アドミッタンスは

$$\begin{aligned}\chi^T_{BA} &= \int_0^\beta \mathrm{d}\beta \ \left\langle (A(-i\hbar\lambda) - \langle A\rangle_{\mathrm{eq}})(B - \langle B\rangle_{\mathrm{eq}})\right\rangle_{\mathrm{eq}} \\ &= \int_0^\beta \mathrm{d}\beta \ \langle A(-i\hbar\lambda)B\rangle_{\mathrm{eq}} - \beta \langle A\rangle_{\mathrm{eq}} \langle B\rangle_{\mathrm{eq}} \end{aligned} \tag{4.55}$$

である。これは

$$\Delta B = \frac{1}{Z}\mathrm{Tr}\ \mathrm{e}^{-\beta(\mathcal{H}_0 - FA)}B - \frac{1}{Z_0}\mathrm{Tr}\ \mathrm{e}^{-\beta\mathcal{H}_0}B \tag{4.56}$$

に，恒等式

$$\mathrm{e}^{-\beta(\mathcal{H}_0 - FA)} = \mathrm{e}^{-\beta\mathcal{H}_0}\left(1 + F \ \int_0^\beta \mathrm{d}\lambda \ A(-i\hbar\lambda) + ...\right) \tag{4.57}$$

を適用し，F についての１次の項から

$$\chi^T_{BA} = \Delta B/F \tag{4.58}$$

とおくことにより得られる。古典的極限では，よく知られた相関関数を用いた関係

$$\chi^T_{BA} = \frac{1}{k_{\mathrm{B}}T}\left\langle (A - \langle A\rangle_{\mathrm{eq}})(B - \langle B\rangle_{\mathrm{eq}}\right\rangle_{\mathrm{eq}} \tag{4.59}$$

である。［注：恒等式 (4.57) は

$$X = \mathrm{e}^{\beta\mathcal{H}_0}\mathrm{e}^{-\beta(\mathcal{H}_0 - FA)} \tag{4.60}$$

とおいて

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\beta}X &= \mathrm{e}^{-\beta\mathcal{H}_0}\mathcal{H}_0\mathrm{e}^{-\beta(\mathcal{H}_0 - FA)} - \mathrm{e}^{-\beta\mathcal{H}_0}(\mathcal{H}_0 - FA)\mathrm{e}^{-\beta(\mathcal{H}_0 - FA)} \\ &= F\mathrm{e}^{-\beta\mathcal{H}_0}A\mathrm{e}^{-\beta(\mathcal{H}_0 - FA)} = F\mathrm{e}^{-\beta\mathcal{H}_0}A\mathrm{e}^{-\beta\mathcal{H}_0} + O(F^2) \\ &= A(-i\hbar\beta) + O(F^2) \end{aligned} \tag{4.61}$$

から得られる。］

　したがって，静的複素アドミッタンスと等温静的アドミッタンスが一致，すなわち

$$\chi^T_{BA} = \Phi_{BA}(0) \tag{4.62}$$

となるためには，

$$\left\langle A^0 B^0 \right\rangle_{\mathrm{eq}} = \langle A\rangle_{\mathrm{eq}} \langle B\rangle_{\mathrm{eq}} \tag{4.63}$$

すなわち

$$\left(\sum_j \mathrm{e}^{-\beta E_j}\right)\left(\sum_k \mathrm{e}^{-\beta E_k} < k|A|k >< k|B|k >\right)$$
$$= \left(\sum_j \mathrm{e}^{-\beta E_j} < j|A|j >\right)\left(\sum_k \mathrm{e}^{-\beta E_k} < k|B|k >\right) \tag{4.64}$$

でなければならないことになるが，これは非常に物理的意味のわかりにくい条件である。ここで，(4.51) は

$$\begin{aligned}\Phi_{BA}(t) &= -\int_t^\infty \mathrm{d}t_1 \int_0^\beta \mathrm{d}\lambda \left\langle A(-i\hbar\lambda)\dot{B}(t_1)\right\rangle_{\mathrm{eq}} \\ &= \int_0^\beta \mathrm{d}\lambda \left\langle A(-i\hbar\lambda)B(t)\right\rangle_{\mathrm{eq}} - \lim_{t\to\infty}\int_0^\beta \mathrm{d}\lambda \left\langle A(-i\hbar\lambda)B(t)\right\rangle_{\mathrm{eq}} \\ &= \int_0^\beta \mathrm{d}\lambda \left\langle A(-i\hbar\lambda)B(t)\right\rangle_{\mathrm{eq}} - \lim_{t\to\infty}\frac{1}{t}\int_0^t \mathrm{d}t \int_0^\beta \mathrm{d}\lambda \left\langle A(-i\hbar\lambda)B(t)\right\rangle_{\mathrm{eq}}\end{aligned} \tag{4.65}$$

と書けるから，条件は

$$\lim_{t\to\infty}\frac{1}{t}\int_0^t \mathrm{d}t\ B(t) = \langle B\rangle_{\mathrm{eq}} \tag{4.66}$$

すなわち,「エルゴード条件」と言うことができる。このとき，(4.65) の第２項は

$$\begin{aligned}\int_0^\beta \mathrm{d}\lambda \left\langle A(-i\hbar\lambda)\right\rangle_{\mathrm{eq}}\langle B\rangle_{\mathrm{eq}} &= \int_0^\beta \mathrm{d}\lambda\ Z_0^{-1}\mathrm{Tr}\ \mathrm{e}^{-\beta\mathcal{H}_0}\mathrm{e}^{\lambda\mathcal{H}_0}A\mathrm{e}^{-\lambda\mathcal{H}_0}\langle B\rangle_{\mathrm{eq}} \\ &= \beta\langle A\rangle_{\mathrm{eq}}\langle B\rangle_{\mathrm{eq}}\end{aligned}$$

となる。

ここで,（対称化された）**時間相関関数**を，$\Delta A(t) = A(t) - \langle A\rangle_{\mathrm{eq}}$ *etc* として

$$\Psi_{BA}(t-t') = \left\langle \frac{1}{2}\left(\Delta A(t')\Delta B(t) + \Delta B(t)\Delta A(t')\right)\right\rangle_{\mathrm{eq}} \tag{4.67}$$

で定義するとき，条件

(i) $$\lim_{t\to\infty}\langle A(0)B(t)\rangle_{\mathrm{eq}} = \lim_{t\to\infty}\frac{1}{t}\int_0^t \mathrm{d}t\ \langle A(0)B(t)\rangle_{\mathrm{eq}} = \langle A\rangle_{\mathrm{eq}}\langle B\rangle_{\mathrm{eq}} \tag{4.68}$$

(ii) $\Psi_{BA}(t)$ は $0 \le \mathrm{Im}\ t \le \beta\hbar$ で解析的である。 (4.69)

を仮定すれば，以下で定義される $\Phi_{BA}(t)$ および $\Psi_{BA}(t)$ のスペクトル強度

$$f_{BA}(\omega) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\Phi_{BA}(t)\mathrm{e}^{-i\omega t}\mathrm{d}t \tag{4.70}$$

$$g_{BA}(\omega) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\Psi_{BA}(t)\mathrm{e}^{-i\omega t}\mathrm{d}t \tag{4.71}$$

は

$$g_{BA}(\omega) = E_\beta(\omega) f_{BA}(\omega) \quad ただし\ E_\beta(\omega) = \frac{\hbar\omega}{2}\coth\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right) \tag{4.72}$$

をみたすことが示される。これが応答関数，したがって複素アドミッタンスと時間相関関数を関係づける統計力学的な揺動散逸定理である。複素アドミッタンスとの関係は (4.43)

$$\chi_{BA}(\omega) = \Phi_{BA}(0) - i\omega\int_0^\infty \mathrm{d}t\ \Phi_{BA}(t)\mathrm{e}^{-i\omega t} \tag{4.73}$$

で与えられている。

（導出）条件 (i) により緩和関数は

$$\begin{aligned}\Phi_{BA}(t) &= \int_0^\beta \mathrm{d}\lambda\ \langle \Delta A(-i\hbar\lambda)\Delta B(t)\rangle_{\mathrm{eq}} \\ &= \int_0^\beta \mathrm{d}\lambda\ \langle \Delta A(0)\Delta B(t+i\hbar\lambda)\rangle_{\mathrm{eq}}\end{aligned} \tag{4.74}$$

と書くことができる。このとき，フーリエ変換は，(ii) を利用して

$$\begin{aligned}f_{BA}(\omega) &= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^\infty \mathrm{d}t\ \mathrm{e}^{-i\omega t}\int_0^\beta \mathrm{d}\lambda\ \langle \Delta A(0)\Delta B(t+i\hbar\lambda)\rangle_{\mathrm{eq}} \\ &= \frac{1}{2\pi}\int_0^\beta \mathrm{d}\lambda\ \mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega}\int_{-\infty}^\infty \mathrm{d}z\ \mathrm{e}^{-i\omega z}\langle \Delta A(0)\Delta B(z)\rangle_{\mathrm{eq}} \\ &= \frac{1-\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega}}{2\pi\hbar\omega}\int_{-\infty}^\infty \mathrm{d}t\ \mathrm{e}^{-i\omega t}\langle \Delta A(0)\Delta B(t)\rangle_{\mathrm{eq}}\end{aligned} \tag{4.75}$$

となる。一方

$$\begin{aligned}&\mathrm{Tr}\ \mathrm{e}^{-\beta\mathcal{H}_0}\Delta B(t)\Delta A(0) \\ =\ &\mathrm{Tr}\ \mathrm{e}^{-\beta\mathcal{H}_0}\Delta A(0)\mathrm{e}^{-\beta\mathcal{H}_0}\Delta B(t)\mathrm{e}^{\beta\mathcal{H}_0} \\ =\ &\mathrm{Tr}\ \mathrm{e}^{-\beta\mathcal{H}_0}\Delta A(0)\Delta B(t+i\hbar\beta)\end{aligned} \tag{4.76}$$

だから，上と同様にして

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^\infty \mathrm{d}t\ \mathrm{e}^{-i\omega t}\langle \Delta B(t)\Delta A(0)\rangle_{\mathrm{eq}} &= \int_{-\infty}^\infty \mathrm{d}t\ \mathrm{e}^{-i\omega t}\langle \Delta A(0)\Delta B(t+i\hbar\beta)\rangle_{\mathrm{eq}} \\ &= \mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega}\int_{-\infty}^\infty \mathrm{d}t\ \mathrm{e}^{-i\omega t}\langle \Delta A(0)\Delta B(t)\rangle_{\mathrm{eq}}\end{aligned} \tag{4.77}$$

となる。したがって

$$\begin{aligned}g_{BA}(\omega) &= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^\infty \mathrm{d}t\ \left\langle \frac{1}{2}\left(\Delta A(0)\Delta B(t) + \Delta B(t)\Delta A(0)\right)\right\rangle_{\mathrm{eq}} \\ &= \frac{1+\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega}}{2}\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^\infty \mathrm{d}t\ \langle \Delta A(0)\Delta B(t)\rangle_{\mathrm{eq}} \\ &= \frac{1+\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega}}{2}\frac{\hbar\omega}{1-\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega}}f_{BA}(\omega) = E_\beta(\omega)f_{BA}(\omega)\end{aligned} \tag{4.78}$$

を得る。導出にあたって用いた条件 (i)(ii) を **Kubo-Martin-Schwinger(KMS) 条件**といい，熱平衡状態の満たすべき条件とする。

古典極限では $E_\beta(\beta\hbar\omega)=1/\beta$ であり，また，$\Psi_{BA}(t)$ は普通の意味での時間相関関数であるから

$$\begin{aligned}\chi_{BA}(\omega) &= -\beta\int_0^\infty \mathrm{d}t\ \mathrm{e}^{-i\omega t}\,\dot{\Psi}_{BA}(t)=\beta\int_0^\infty \mathrm{d}t\ \mathrm{e}^{-i\omega t}\,\Psi_{B\dot{A}}(t)\\ &= \beta\int_0^\infty \mathrm{d}t\ \mathrm{e}^{-i\omega t}\left\langle \Delta\dot{A}(t)\Delta B(0)\right\rangle_{\mathrm{eq}} \end{aligned}\tag{4.79}$$

である。

例えば，x 方向に一様な振動電場がかけられた場合は，電荷分布の分極変位ベクトルを

$$\boldsymbol{p}(\boldsymbol{r})=\sum_i{}'(Ze)_i\boldsymbol{r}_i^+ +\sum_j{}'(-e)_j\boldsymbol{r}_j^e \quad ただし\ \sum_i{}'(Ze)_i+\sum_j{}'(-e)_j=0\ （中性）\tag{4.80}$$

として

$$\mathcal{H}'(t)=-E(t)\int p_x(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}\tag{4.81}$$

であり $A=p_x$，したがって $\dot{A}=j_x$，また，電流の応答を見るのであるから $\Delta B=j_x$，このとき (4.79) は

$$\sigma[\omega]=\frac{1}{k_{\mathrm{B}}T}\int_0^\infty \mathrm{d}t\ \mathrm{e}^{-i\omega t}\left\langle j_x(0)j_x(t)\right\rangle_{\mathrm{eq}}\tag{4.82}$$

を与える。

量子系では，記号として**カノニカル相関関数**

$$\langle A;B\rangle_\beta=\frac{1}{\beta}\int_0^\beta \mathrm{d}\lambda\ \langle A(-i\hbar\lambda)B\rangle_{\mathrm{eq}}\tag{4.83}$$

を定義すれば

$$\sigma[\omega]=\frac{1}{k_{\mathrm{B}}T}\int_0^\infty \mathrm{d}t\ \mathrm{e}^{-i\omega t}\left\langle j_x(0);j_x(t)\right\rangle_\beta\tag{4.84}$$

と書くことができる。

（緩和関数の対称性とオンサーガーの相反定理）　A，B がエルミートなとき，以下の性質
(i) $\Phi_{BA}(t)$ は実，すなわち $\Phi_{BA}(t)^*=\Phi_{BA}(t)$
(ii) 時間反転対称（ハミルトニアンがエルミート），すなわち $\Phi_{BA}(-t)=\Phi_{BA}(t)$
を用いれば，

$$\begin{aligned}\Phi_{AB}(t) &= \int_0^\beta \mathrm{d}\lambda\ \langle\Delta B(-i\hbar\lambda)\Delta A(t)\rangle_{\mathrm{eq}}=\int_0^\beta \mathrm{d}\lambda\ \langle\Delta B(-t)\Delta A(i\hbar\lambda)\rangle_{\mathrm{eq}}\\ &= \int_0^\beta \mathrm{d}\lambda\ \langle\Delta A(-i\hbar\lambda)\Delta B(-t)\rangle_{\mathrm{eq}}^*=\Phi_{BA}^*(-t)=\Phi_{BA}(-t)=\Phi_{BA}(t)\end{aligned}\tag{4.85}$$

となり，複素応答係数に対する相反関係

$$\chi_{BA}(\omega)=\chi_{AB}(\omega)\tag{4.86}$$

が導かれる。

性質 (i) は

$$
\begin{aligned}
\Phi_{BA}(t)^* &= \int_0^\beta \mathrm{d}\lambda\ \mathrm{Tr}\ \mathrm{e}^{-\beta\mathcal{H}_0}B(t)A(i\hbar\lambda) \\
&= \int_0^\beta \mathrm{d}\lambda\ \mathrm{Tr}\ \mathrm{e}^{-\beta\mathcal{H}_0}B(t-i\hbar\lambda)A(0) \\
&= \int_0^\beta \mathrm{d}\lambda'\ \mathrm{Tr}\ \mathrm{e}^{-\beta\mathcal{H}_0}B(t-i\hbar(\beta-\lambda'))A(0) \\
&= \int_0^\beta \mathrm{d}\lambda'\ \mathrm{Tr}\ \mathrm{e}^{-\beta\mathcal{H}_0}A(0)B(t+i\hbar\lambda') \\
&= \int_0^\beta \mathrm{d}\lambda'\ \mathrm{Tr}\ \mathrm{e}^{-\beta\mathcal{H}_0}A(-i\hbar\lambda')B(t) = \Phi_{BA}(t)
\end{aligned}
\tag{4.87}
$$

性質 (ii) は，系のパラメータである時間 t の符号を反転したとき，磁場や速度などの反対称量の符号も変えておけばハミルトニアンが不変であることから出てくる要請である。さらに，A，B が時間反転に対して対称は反対称かに応じて

$$\epsilon_{\text{対称}} = +1 \quad , \quad \epsilon_{\text{反対称}} = -1 \tag{4.88}$$

の記号を導入すれば

$$\chi_{BA}(\omega, \boldsymbol{H}) = \epsilon_A \epsilon_B \chi_{AB}(\omega, -\boldsymbol{H}) \tag{4.89}$$

である。

また，複素応答係数の実部・虚部は定義 (4.43) から明らかなように

$$\chi'_{BA}(\omega) = \Phi_{BA}(0) - \omega \int_0^\infty \mathrm{d}t\ \Phi_{BA}(t)\sin\omega t \tag{4.90}$$

$$\chi''_{BA}(\omega) = -\omega \int_0^\infty \mathrm{d}t\ \Phi_{BA}(t)\cos\omega t \tag{4.91}$$

であるから，A，B の対称性にかかわりなく

$$\chi'_{BA}(\omega) = \chi'_{BA}(-\omega) \tag{4.92}$$

$$\chi''_{BA}(\omega) = -\chi''_{BA}(-\omega) \tag{4.93}$$

を満たす。

4.3 射影演算によるミクロな運動の縮約法

課題は，ミクロな運動方程式からマクロな運動をどうやって取り出すかである。少なくとも形式的には，マクロな変数の空間への射影（projection）によって実現できる。

（射影演算子） 演算子の間の適当な内積 $(A, B^\dagger)$ が定義されているとき，物理量 B の A 空間への射影演算を

$$\mathcal{P}B = \frac{(B, A^\dagger)}{(A, A^\dagger)} A \tag{4.94}$$

で定義する。例えば古典論の場合，平衡状態における相関関数を用いて

$$\mathcal{P}B = \frac{\langle BA \rangle_{\rm eq}}{\langle A^2 \rangle_{\rm eq}} A \tag{4.95}$$

のような演算を想定しているが，内積であれば何でもよい。この例では，$B = A(t)$ で A（$A(0)$ のこと）空間への射影なら

$$A(t) = \frac{\langle A(t)A \rangle_{\rm eq}}{\langle A^2 \rangle_{\rm eq}} A + A'(t)\ , \quad A'(t) = (1-\mathcal{P})A(t) \tag{4.96}$$

と，平均的な運動と揺らぎを分離することに対応する。

（運動方程式の縮約） 運動方程式を

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} A(t) = -i\mathcal{L}A(t) \tag{4.97}$$

とする。古典論ではポアソン括弧式

$$-i\mathcal{L} = \sum_i \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i}\frac{\partial}{\partial q_i} - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i}\frac{\partial}{\partial p_i} \right) \cdots \tag{4.98}$$

量子論では交換関係

$$-i\mathcal{L} = \frac{i}{\hbar}[\mathcal{H}, \ldots] \tag{4.99}$$

である。$A = \mathcal{P}A + (1-\mathcal{P})A$ を用いれば

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} A(t) = -i\mathcal{L}\mathcal{P}A(t) - i\mathcal{L}(1-\mathcal{P})A(t) \tag{4.100}$$

右辺第二項の $A'(t) = (1-\mathcal{P})A(t)$ は，この式に左から $1-\mathcal{P}$ をかけて

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} A'(t) = -(1-\mathcal{P})i\mathcal{L}\mathcal{P}A(t) - (1-\mathcal{P})i\mathcal{L}A'(t) \tag{4.101}$$

非同次方程式の常套手法

$$A'(t) = \mathrm{e}^{-t(1-\mathcal{P})i\mathcal{L}} A_1(t) \tag{4.102}$$

とおいて

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}A_1(t) = -\mathrm{e}^{t(1-\mathcal{P})i\mathcal{L}}(1-\mathcal{P})i\mathcal{L}\mathcal{P}A(t) \tag{4.103}$$

これを積分することにより

$$A'(t) = \mathrm{e}^{-t(1-\mathcal{P})i\mathcal{L}}(1-\mathcal{P})A - \int_0^t \mathrm{e}^{-(t-s)(1-\mathcal{P})i\mathcal{L}}(1-\mathcal{P})i\mathcal{L}\mathcal{P}A(s)\mathrm{d}s \tag{4.104}$$

これを運動方程式 (4.100) に代入すれば

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}A(t) &= -i\mathcal{L}\mathcal{P}A(t) + i\mathcal{L}\int_0^t \mathrm{e}^{-(t-s)(1-\mathcal{P})i\mathcal{L}}(1-\mathcal{P})i\mathcal{L}\mathcal{P}A(s)\mathrm{d}s \\ &\quad -i\mathcal{L}\mathrm{e}^{-t(1-\mathcal{P})i\mathcal{L}}(1-\mathcal{P})A \end{aligned} \tag{4.105}$$

となり，$\mathcal{P}A(t)$ で巨視的な運動を取り出しているとするときには，巨視量に対する記憶効果の入ったランジバン方程式となる。$\mathcal{P}$ として（時刻 0 の）A 自身への射影を採用すると $(1-\mathcal{P})A = 0$ であり，第 3 項は消える。また古典論の場合 (4.95) を用いると

$$\begin{aligned}-\mathcal{P}i\mathcal{L}\mathcal{P}A(t) &= -\mathcal{P}i\mathcal{L}\frac{\langle A(t)A\rangle_{\mathrm{eq}}}{\langle A^2\rangle_{\mathrm{eq}}}A = -\mathcal{P}\frac{\langle A(t)A\rangle_{\mathrm{eq}}}{\langle A^2\rangle_{\mathrm{eq}}}\dot{A} \\ &= -\left\langle A^2\right\rangle_{\mathrm{eq}}^{-2}\langle A(t)A\rangle_{\mathrm{eq}}\left\langle \dot{A}A\right\rangle_{\mathrm{eq}}\dot{A} = 0 \qquad (\because \left\langle \dot{A}A\right\rangle_{\mathrm{eq}} = 0)\end{aligned} \tag{4.106}$$

となるから，上式に $\mathcal{P}$ をかけた巨視的運動方程式からは第 1 項も消えて

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\mathcal{P}A(t) = \mathcal{P}i\mathcal{L}\int_0^t \mathrm{e}^{-(t-s)(1-\mathcal{P})i\mathcal{L}}(1-\mathcal{P})i\mathcal{L}\mathcal{P}A(s)\mathrm{d}s \tag{4.107}$$

となる。$-i\mathcal{L}\mathcal{P}A(s)$ は演算子としては (時間の c 数関数)$\times\dot{A}$ であり，その A に直交する空間への射影成分（今の射影演算の場合，A-空間成分はない）が変形された推進演算子 $-(1-\mathcal{P})i\mathcal{L}$ で時間発展しており，この（遅れの効果を持つ）ランダム力のもとで $\mathcal{P}A(t)$ が一般化された"ブラウン運動"をする。この意味で，直交成分の

$$F(t) = -\mathrm{e}^{-(1-\mathcal{P})i\mathcal{L}t}(1-\mathcal{P})i\mathcal{L}A \ \ (= -(1-\mathcal{P})i\mathcal{L}\mathrm{e}^{-(1-\mathcal{P})i\mathcal{L}t}A) \tag{4.108}$$

を形式的に"ランダム力"ということができよう。

（森理論）　ミクロな変数の組 $\{A_\mu(t)\}$ に対して，内積としてカノニカル相関関数

$$(A_\mu, A_\nu) = \langle A_\mu; A_\nu\rangle = \frac{1}{\beta}\int_0^\beta \mathrm{d}\lambda \ \langle A_\mu(-i\hbar\lambda)A_\nu\rangle_{\mathrm{eq}} = (A_\nu, A_\mu) \ \text{（対称）} \tag{4.109}$$

を採用すれば

$$\mathcal{P}A_\mu(t) = \sum_\nu \Xi_{\mu\nu}(t)A_\nu \ \ , \qquad \Xi_{\mu\nu}(t) = \sum_\kappa \langle \mathcal{P}A(t); A\rangle_{\mu\kappa}(\langle A; A\rangle^{-1})_{\kappa\nu} \tag{4.110}$$

したがって

$$A_\mu(t) = \sum_\nu \Xi_{\mu\nu}(t)A_\nu + A'_\mu(t) \tag{4.111}$$

と書くことができる。ここで，(4.104) により

$$A'_\mu(t) = (1-\mathcal{P})A_\mu(t) = \sum_\nu \int_0^t \mathrm{d}s\ \Xi_{\mu\nu}(t-s)F_\nu(s) \tag{4.112}$$

である。また，(4.105) は

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\mathcal{P}A_\mu(t) = \mathcal{P}\sum_\nu \Xi_{\mu\nu}(t)\dot{A}_\nu - \mathcal{P}\sum_\nu \int_0^t \mathrm{d}s\ \Xi_{\mu\nu}(t-s)(-i\mathcal{L})F_\nu(s) \tag{4.113}$$

これより $\Xi_{\mu\nu}(t)$ に対する行列方程式

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\Xi(t) = \Xi(t)\ i\Omega - \int_0^t \mathrm{d}s\ \Xi(s)\ \Xi_1(t-s) \tag{4.114}$$

ただし

$$i\Omega = \left\langle \dot{A};A\right\rangle \langle A;A\rangle^{-1} \qquad \text{（反対称行列）} \tag{4.115}$$

$$\Xi_1(t) = -\langle -i\mathcal{L}F(t);A\rangle \langle A;A\rangle^{-1} = \langle F(t);F\rangle \langle A;A\rangle^{-1} \tag{4.116}$$

が得られる。最後の式は，$-\left\langle \dot{F}(t);A\right\rangle = \left\langle F(t);\dot{A}\right\rangle$，(4.108) より $F(t)$ は直交成分のみ，同じく $(1-\mathcal{P})\dot{A} = F(0) = F$，を用いてある。この方程式はラプラス変換を行えば形式的に解を求めることができる。左辺は部分積分し，$\Xi(0) = 1$ を用いて

$$-1 + z\Xi[z] = \Xi[z]\ i\Omega - \Xi[z]\ \Xi_1[z] \tag{4.117}$$

より

$$\Xi[z] = (z - i\Omega + \Xi_1[z]\ )^{-1} \tag{4.118}$$

となる。これを，(4.111) のラプラス変換

$$A[z] = \Xi[z]\ A + A'[z] = \Xi[z]\ A(0) + \Xi[z]\ F[z] \tag{4.119}$$

に代入して，左から $z - i\Omega + \Xi_1[z]$ をかければ

$$(z - i\Omega + \Xi_1[z]\ )A[z] = A(0) + F[z] \tag{4.120}$$

となり，逆変換により

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}A(t) = i\Omega A(t) - \int_0^t \mathrm{d}s\ \Xi_1(t-s)\ A(s) + F(t) \tag{4.121}$$

が得られる。これが森の一般化された Langevin 方程式である。この段階では必ずしも全てのマクロ情報を抽出したとは言えず，$F(t)$ は完全にミクロな変数とは限らない。それが遅延記憶効果 $\Xi_1(t)$ として現れている。そこでこの段階のランダム力 $F(t)$ について以上と全く同じこと行い，これを繰り返すことにより，以下の連分数展開の形に書くことができる。

$$\Xi[z] = \frac{1}{z - i\Omega + \Xi_1[z]} = \cfrac{1}{z - i\Omega + \cfrac{1}{z - i\Omega_1 + ...}} \tag{4.122}$$

何段階か操作を行えば，記憶効果はほとんどない白色ノイズになり，連分数は打ちきることができるであろうと予想される。