特集　2005年世界物理年

ブラウン運動とアインシュタイン

江 沢 洋

1. Einstein のブラウン運動論

Einstein は，ブラウン運動[1]の理論を 1905 年 5 月に奇跡の年の第 2 論文「静止した液体に浮かぶ微粒子に熱の分子運動論が要求する運動」[2]として投稿，以後 1908 年まで毎年 1 篇ずつ論文を出す[3]．彼は学生時代から Boltzmann の『気体論』[4]に傾倒し（文献 3 の p. 207），一方 Mach の『熱学』[5]も読んで原子論-エネルギー論の論争を知り，分子の実在を何とかして証明したいと考えた．彼の処女論文(1901)「毛細管現象からの結論」は分子間力を推論，卒業論文(卒業 1 年後の 1900 年に提出，翌年に撤回して 1905 年に再提出）は「分子の大きさについて」である．1902–1904 年の間に「熱平衡状態の運動論と熱力学の第 2 主則」など統計力学の基礎を論じた 3 篇がある[6]．Gibbs の『統計力学』(1902) は，おそらく Einstein は読んでいなかったといわれる（文献 3 の p. 44)．彼自身が，こう書いている．「あの頃 Gibbs の本を知っていたら私はあの［統計力学の基礎の］諸論文を公刊せず，二，三の問題を研究するだけにしただろう」[7]．

Einstein は 1902–1905 年のいつか，Poincaré の『科学と仮説』[8]を読んだ（文献 3 の p. 211)．「Gouy 氏によればブラウン運動はカルノーの原理では説明がつかないという」とある．いかにも Einstein の興味を引きそうである．Gouy はブラウン運動する粒子に細い糸をつけて車に巻きつければ粒子は車を回すだろうと考えたのだ[9]．Boltzmann は『気体論』で「気体のなかに漂う微粒子は分子の熱運動に突き動かされるが，その運動は小さくて観察できない」と述べている（文献 4 の pp. 111–112)．これに対して Einstein は 1905 年の前記の論文「熱の分子運動論が要求する運動」[2]で大きさ 1μm 程度の微粒子の運動は顕微鏡で見えると主張した．

Einstein は，その主張を次のようにして証明した．まず，液体に漂う微粒子たちに一様な力 K がはたらいているとしよう，という．この想像力が彼らしい．微粒子の平衡条件 $\delta F=\delta E-T\,\delta S=0$ から——と彼は言うのだが——微粒子数の分布密度 $\nu(x)$ に対して

$$K\nu(x)-kT\frac{\mathrm{d}\nu(x)}{\mathrm{d}x}=0 \qquad (1)$$

が得られる．k は Boltzmann 定数である．いや，平たく言えば，理想気体の状態方程式 $p(x)=\nu(x)kT$ から，単位断面積・厚さ $\mathrm{d}x$ の粒子層に左右からはたらく圧力の差は $-p(x+\mathrm{d}x)+p(x)=-kT(\mathrm{d}\nu(x)/\mathrm{d}x)\mathrm{d}x$ となり，これが 1 粒子あたり K の外力の総和 $K\nu(x)\mathrm{d}x$ とつりあうので式(1)がでるのである（末尾の＊1 を参照)．

他方，液体の粘性係数を μ とすれば，半径 a の粒子が速さ v で動くとき

$$\text{抵抗力}=-6\pi a\mu\, v \qquad (\text{Stokes の法則}) \qquad (2)$$

を受けるから，力 K を受けるときの移動の速さは

$$v=\frac{K}{6\pi a\mu}$$

となる．したがって単位面積を単位時間に通過する粒子数は $K\nu(x)/6\pi a\mu$ である．粒子の移動は液体のなかでの微粒子たちの拡散によってもおこり，単位面積を単位時間に通過する粒子数は拡散係数の定義から $-D\,\mathrm{d}\nu(x)/\mathrm{d}x$ と書けるので，これらがつりあうことから

$$\frac{K\nu(x)}{6\pi a\mu}-D\frac{\mathrm{d}\nu(x)}{\mathrm{d}x}=0 \qquad (3)$$

が得られる．

式(1)と(3)を比べて，拡散係数と系の定数(媒質の粘性係数と微粒子の半径)および温度の関係が導かれる：

$$D=\frac{kT}{6\pi a\mu} \tag{4}$$

Einsteinは外力Kを想像して——いわば，外力という“補助線”を引くことによって！——今日いうところの揺動散逸定理の原型(4)を得たのである．この式(4)が得られたので，ブラウン運動する粒子の位置の揺らぎが——これから説明するように——媒質の粘性係数μ(エネルギーの散逸を表わす)と媒質の温度T，粒子の半径aから計算できることになった．

その計算をEinsteinは次のように行なった．力がないときの液体中の微粒子数の空間分布密度$f(x,t)$は，拡散方程式

$$\frac{\partial f}{\partial t}=D\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \tag{5}$$

を解いて——時刻$t=0$には微粒子たちがすべて原点にいたという場合には

$$f(x,t)=\frac{N}{\sqrt{4\pi Dt}}\exp\left[-\frac{x^2}{4Dt}\right] \tag{6}$$

となる．Nは微粒子の総数．

実際，第1に，これが方程式(5)をみたすことは容易に確かめられる．第2に，この分布の中心は常に原点$x=0$にあって，粒子の総数は

$$\int_{-\infty}^{\infty}f(x,t)\,\mathrm{d}x=\frac{N}{\sqrt{4\pi Dt}}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-x^2/(4Dt)}\mathrm{d}x$$

であるが，このガウス積分をすれば，粒子の総数は$t>0$によらずNであることがわかる．また，与えられた$t>0$に対して$f(x,t)$をxの関数として描いた釣鐘型の分布は，$t\to 0$とすると幅が0に収束するから，$t\to 0$ではN個の粒子が原点$x=0$に密集していたことになるのである．

時刻tでの粒子たちのxの平均$\langle\cdots\rangle_t$は

$$\langle x\rangle_t=\frac{1}{N}\int_{-\infty}^{\infty}xf(x,t)\,\mathrm{d}x=0 \tag{7}$$

であり，x^2の平均は

$$\langle x^2\rangle_t=\frac{1}{N}\int_{-\infty}^{\infty}x^2f(x,t)\,\mathrm{d}x=2Dt. \tag{8}$$

ゆえにxの揺らぎ——$\Delta x\equiv x-\langle x\rangle_t$の2乗平均——は

$$\langle(\Delta x)^2\rangle=\langle(x-\langle x\rangle_t)^2\rangle_t=2Dt \tag{9}$$

となる．xの揺らぎは拡散係数に比例するのである．式(4)が揺動散逸定理とよばれるのは——くりかえすが——これが結ぶ2つの物質定数のうちDが揺動を支配するのに対して，μは粒子にはたらく抵抗を支配し，したがって粒子のエネルギーの，さらにはxの散逸（後の式(17),(24)を参照）を支配するからである．

Einsteinによれば，$\mu=1.35\times10^{-2}$ g/(cm·s)に対して$2a=1\,\mu$m，$T=17\,^\circ$Cのとき

$$\sqrt{\langle(\Delta x)^2\rangle_t}=\begin{cases}0.8\,\mu\mathrm{m}, & t=1\,\mathrm{s}\\ 6\,\mu\mathrm{m}, & t=1\,\mathrm{min}\end{cases} \tag{10}$$

となる．ただし，$k=1.4\times10^{-16}$ erg/Kとしている．この$\sqrt{\langle(\Delta x)^2\rangle_t}$は顕微鏡で観測できる大きさである，とEinsteinは指摘した．

2. Langevinの理論

Smoluchowskiは液体または気体のなかの微粒子は，まわりの分子に突き動かされて速度vを得，抵抗にあって速度を失いということを繰り返しつつv^2は——平均において——エネルギー等配分則の値に収束するとして式(4),(9)と（数係数を除いて）同じ結果を得た．彼は1906年に「Einsteinの方法は間接的で常に説得的とは限らない」と批判した[10]．

P. Langevinは，Smoluchowskiの考えを正しく適用すれば$\langle x^2\rangle_t$に対する結果はEinsteinの式(4),(9)と一致することを示した[11]．彼は，微粒子には周囲の分子の衝突によりランダムな揺動力$X(t)$がはたらくとして，個々の微粒子の運動方程式は

$$m\frac{\mathrm{d}^2x}{\mathrm{d}t^2}=-6\pi a\mu\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}+X \tag{11}$$

となるとした．両辺にxをかけ

$$\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}x^2=x\frac{\mathrm{d}^2x}{\mathrm{d}t^2}+\left(\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}\right)^2$$

に注意して変形すると，

$$\frac{m}{2}\frac{\mathrm{d}^2x^2}{\mathrm{d}t^2}+3\pi a\mu\frac{\mathrm{d}x^2}{\mathrm{d}t}=m\left(\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}\right)^2+Xx \quad (12)$$

が得られる．全微粒子にわたり平均し，

$$z\equiv\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle x^2\rangle_t \quad (13)$$

とおく．ここで

$$\left\langle\frac{1}{2}m\left(\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}\right)^2\right\rangle_t=\frac{1}{2}kT \quad \text{（エネルギー等配分）} \quad (14)$$

$$\langle Xx\rangle_t=\langle X\rangle_t\langle x\rangle_t=0 \quad \text{（}X\text{ と }x\text{ は確率的に独立）} \quad (15)$$

に注意すれば

$$\frac{m}{2}\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}t}+3\pi a\mu z=kT \quad (16)$$

を得る．$A(t)$ を未知関数として $z(t)=A(t)\cdot \mathrm{e}^{-6\pi a\mu t/m}$ とおけば

$$\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}t}=-\frac{6\pi a\mu}{m}A\mathrm{e}^{-6\pi a\mu t/m}+\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t}\mathrm{e}^{-6\pi a\mu t/m}$$

から

$$\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t}=\frac{2kT}{m}\mathrm{e}^{6\pi a\mu t/m}$$

となって，積分すれば

$$A(t)=A_0+\frac{2kT}{m}\int_0^t \mathrm{e}^{6\pi a\mu t_1/m}\,\mathrm{d}t_1$$
$$=A_0+\frac{kT}{3\pi a\mu}(\mathrm{e}^{6\pi a\mu t/m}-1)$$

が知れる．$A_0=A(0)$ とおいた．すなわち

$$z(t)=\left(A_0-\frac{kT}{3\pi a\mu}\right)\mathrm{e}^{-6\pi a\mu t/m}+\frac{kT}{3\pi a\mu}$$

が得られる．$t=0$ のとき粒子たちはすべて原点にいたとすれば $z(t)=0$ なので

$$A_0=0$$

と定まり，したがって

$$z(t)=\frac{kT}{3\pi a\mu}(1-\mathrm{e}^{-6\pi a\mu t/m}) \quad (17)$$

となる．

Einstein の用いた $\mu=1.35\times10^{-2}$ g/(cm·s)，$2a=1\,\mu$m をとり，粒子が密度 $d=1$ g/cm^3 の物質からなるとして $m=4\pi a^3d/3$ とおけば

$$\frac{m}{6\pi a\mu}=\frac{2a^2d}{9\mu}$$
$$=\frac{2}{9}\cdot\frac{(0.5\times10^{-4}\ \mathrm{cm})^2(1\ \mathrm{g/cm^3})}{1.35\times10^{-2}\ \mathrm{g/(cm\cdot s)}}$$
$$=4.1\times10^{-8}\ \mathrm{s}. \quad (18)$$

よって，われわれの手のとどく測定時間 t に関しては

$$t\gg\frac{m}{6\pi a\mu} \quad (19)$$

である．したがって，式(17)は $z=kT/(3\pi a\mu)$．すなわち

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle x^2\rangle_t=\frac{kT}{3\pi a\mu} \quad (20)$$

となり，積分すればEinstein の得た式(4)，(9)を与える．

おや，この計算では，周囲の分子たちが微粒子に衝突しておよぼす力 X は運動方程式(11)を(16)にしたところで落ちて，最初から $X=0$ としたのと同じになっている．分子の衝突などなくてもブラウン運動はおこるのだろうか？　これは奇妙だ．

分子の衝撃力　そういう人は，式(11)を

$$m\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t}+6\pi a\mu v=X(t) \quad (21)$$

と書き，微分方程式(16)の解(17)を出したのと同様にし，$v_0\equiv v(0)$ とおき

$$v(t)=\mathrm{e}^{-6\pi a\mu t/m}\left[v_0+\int_0^t \mathrm{e}^{6\pi a\mu t_1}\frac{X(t_1)}{m}\mathrm{d}t_1\right] \quad (22)$$

として $v(t)$ の相関関数 $\langle v(t)v(t')\rangle$ をもとめてみるとよい[12]．そのとき，分子の衝突が微粒子におよぼす力は，きまった時刻に多数の微粒子にわたって平均すれば0，衝撃的（短時間だけ大きい！）で相次ぐ衝突は統計的に独立と仮定しよう．式で書けば

$$\langle X(t)\rangle=0,\quad \langle X(t_1)X(t_2)\rangle=F^2\delta(t_1-t_2) \quad (23)$$

となる．F は時間によらないとした．これも当然の仮定である．そうすると，式(22)から

$$\langle v(t)\,v(t')\rangle = \mathrm{e}^{-6\pi a\mu(t+t')/m}\times\left[v_0^2+\frac{1}{m^2}\int_0^t \mathrm{d}t_1\int_0^{t'}\mathrm{d}t_2\mathrm{e}^{6\pi a\mu(t_1+t_2)/m}\times\langle X(t_1)X(t_2)\rangle\right]$$

となる．ここで式(23)の第2式を用い

$$\int_0^t \mathrm{d}t_1\int_0^{t'}\mathrm{d}t_2\mathrm{e}^{6\pi\mu a(t_1+t_2)/m}\,\delta(t_1-t_2)$$
$$=\int_0^{\min(t,t')}\mathrm{d}t_1\mathrm{e}^{12\pi a\mu t_1/m}$$
$$=\frac{m}{12\pi\mu a}(\mathrm{e}^{12\pi a\mu\min(t,t')/m}-1)$$

となることに注意すれば

$$\langle v(t)\,v(t')\rangle=\langle v_0^2\rangle\,\mathrm{e}^{-6\pi a\mu(t+t')/m}+\frac{F^2}{12\pi a\mu m}(1-\mathrm{e}^{-12\pi\mu a|t-t'|/m})\qquad(24)$$

が得られる．この相関関数は時間差の増大とともに急速に定数に近づく．特に，微粒子の運動エネルギーの（多数の微粒子にわたる）平均は，式(19)の条件下では

$$\left\langle\frac{m}{2}\,v^2(t)\right\rangle=\frac{F^2}{24\pi a\mu}\qquad(25)$$

となる．式(14)のエネルギーの等分配が成り立つとすれば，これは$kT/2$に等しいので，これからFが定まり

$$\langle X(t_1)\,X(t_2)\rangle=12\pi a\mu\,kT\,\delta(t_1-t_2)\qquad(26)$$

であることがわかる．

つまり，これだけの力が分子たちの衝突によってはたらいていればこそエネルギーの等分配則はなりたつのである．そもそも，もし式(11)で$X=0$だったら$\mathrm{d}x/\mathrm{d}t=(\mathrm{d}x/\mathrm{d}t)_{t=0}\mathrm{e}^{-6\pi a\mu t/m}$となって微粒子はたちまち静止してしまう．式(16)でいえば，分子の衝突による衝撃は右辺のkTのなかに隠れていたのである．

奇妙なことは，ほかにもある．Einsteinが式(1)を書いたときには微粒子たちを理想気体のようにみなして，微粒子たちの圧力$p=\nu kT$と外力のつりあいを考えたのである．$\nu(x)$は微粒子の数密度であった．ところが，いま述べた理論では媒質の分子の衝突が主な役割をになっている．EinsteinとLangevinは別の系をあつかっていたことになるのだろうか？

Lorentzの批判　H. A. Lorentzは，Stokesの法則の導き方を示した上で，式(18)のように短い時間のあいだに変化する運動には，この法則は適用できないといってLangevin理論を批判した[13]．これは後のWienerの理論にもあてはまる．Einsteinの理論では，微粒子たちの流れの式$\nu(x)v$に現れるvは統計平均と考えるべきで，そのとき速度の速く変化する成分（ブラウン運動の分）は落ちてしまうから，その平均の速さに対してStokesの法則を適用するのはさしつかえない[13]．

3．Perrinの実験

Einsteinの理論がでると，それを実験にかける試みがなされた[1,14]．しかし，彼の理論がよく理解されたとはいえない．多くの人々は微粒子の速度を測ってエネルギーの等分配をまず確かめようとした．分子に比べてはるかに大きいコロイド粒子にまでエネルギー等分配が成り立つか，疑問に思った気持ちはよくわかる．Einsteinは「ブラウン運動に関する注意」[15]を書いてブラウン粒子の速度はめまぐるしく変わるので測定はできないと説いた．

J. Perrinは，早くから液体中に懸濁したコロイド粒子たちの高度分布*1を調べて分子論の証拠をつかもうとしていたのだが，転進してEinsteinの式(9)の検証に向かった[1,14]．巧妙な工夫で大きさaのそろった微粒子たちを調製して実験したのだ．その結果は理論によく合い，拡散係数Dが定められた．これから式(4)によってkをもとめ，気体定数Rを用いて$N_A=R/k$からアヴォガドロ数N_Aをもとめた．Perrinの実験報告を受け取ったEinsteinはこう返事した（文献14のp. 135）．

「ブラウン運動をこんなにも精度よく測定することは不可能だと思っていました．この仕事を大兄が引き受けてくれたのは幸運でした．

分子の大きさ［アヴォガドロ数］の精密な決

定は最も重要な課題だと私は思います．というのは，これができればPlanckの輻射式の検証が輻射の測定そのものによるよりも確実にできることになるからです.」
Perrinの得たアヴォガドロ数は，いろいろな方法で決定されていた値とよく一致した[16]．これが分子の実在の証明となり[1,17]，大きな反響をよんだ[14]．

4．揺動散逸定理

式(4)を揺動散逸定理として捉えたのはH. Nyquistで[18]，H. B. CallenとT. A. Weltonは摂動論により証明[19]，H. Takahashi[20]，J. Weber[21]が一般化，厳密化した．R. Kuboによる一般化は周知である[22]．不可逆過程論の基礎とされる．

5．Wienerの理論，確率微分方程式

Langevinの理論は巧妙だけれど，微粒子の変位や速度の2乗平均(20)，(25)を与えるだけで，変位xや速度vが時間とともにどう変化するか，$x(t)$や$v(t)$という時間の関数の確率分布については何もいわない．これでは満足できない．

Wiener過程　確率過程とは，ブラウン粒子の位置座標$x(t)$のように，tのどんな関数になるかが確率的にのみ定まるような——確率変数に模していえば——確率関数とでもいうべきものである．

N. Wienerは確率的に独立な，ガウス分布する増分$\mathrm{d}W(t)$をもつ確率過程（Wiener過程という）を導入し[23]，伊藤 清は確率微分方程式

$$\mathrm{d}v(t) = a(v,t)\,\mathrm{d}t + b(v,t)\,\mathrm{d}W(t) \tag{27}$$

の理論をたて，Ito calculusを展開した[24]（文献12に説明されている）.

Langevinの方程式(10)の場合でいえば

$$m\,\mathrm{d}v(t) = -6\pi a\mu\, v(t)\,\mathrm{d}t + g\,\mathrm{d}W(t) \tag{28}$$

とすることになる．両辺を$\mathrm{d}t$で割ってないのは$W(t)$が微分できない関数になるからである．

$g\,\mathrm{d}W(t)$がLangevinの理論でいう「ランダムな揺動力」にあたる．この力は媒質の分子のランダムな衝突による小さな力が積み重なってあらわれるものだから，ガウス分布するはずであって，$W(t)$はWiener過程でよく表わされるのである．

実際，Wienerは，もちろん$\langle \mathrm{d}W(t)\rangle = 0$を仮定するが，$t_1 \neq t_2$に対して$\mathrm{d}W(t_1)$と$\mathrm{d}W(t_2)$の確率的独立を仮定するので

$$\langle \mathrm{d}W(t_1)\,\mathrm{d}W(t_2)\rangle = 2D\,\delta(t_1 - t_2)\,\mathrm{d}t_1\mathrm{d}t_2 \tag{29}$$

とする（御覧のとおり$\mathrm{d}W/\mathrm{d}t$は存在しない！）．式(26)と比較せよ．一方，$W(t)$はガウス分布する$\mathrm{d}W(t)$の和

$$W(t) = \int_0^t \mathrm{d}W(t_1) \tag{30}$$

だから同じくガウス分布するが，その分散は

$$\begin{aligned} W(t)\,W(t') &= \int_0^t\int_0^{t'} \langle \mathrm{d}W(t_1)\,\mathrm{d}W(t_2)\rangle \\ &= 2D\int_0^t \mathrm{d}t_1 \int_0^{t'} \delta(t_1 - t_2)\,\mathrm{d}t_2 \\ &= 2D\min(t, t') \end{aligned} \tag{31}$$

から$\langle W(t)^2\rangle = 2Dt$となる．よって，時刻$t$の$W(t)$の分布は

$$p(W,t) = \sqrt{\frac{1}{4\pi Dt}}\exp\left[-\frac{W^2}{4Dt}\right] \tag{32}$$

となる．これから関数$W(t)$が特定の形をとる確率も定まる[25]．数学者は，Wiener過程そのものをブラウン運動とよぶことがある[26]．

伊藤は，Wiener過程をランダム力として微分方程式(27)にしたがっておこる運動$v(t)$（これも確率関数である）の理論をたて，Langevinの理論を数学的に合理化し，かつ$x(t)$の平均や分散にとどまらず，確率関数としての$x(t)$の確率分布まで議論できるようにしたのである．ここでは最早Langevinがしたような“巧妙な”工夫はいらない*2.

*1　$K = -mg$とすれば重力場における粒子数密度の高度分布$\nu(x) = \nu(0)\exp(-mgx/kT)$が出る．
*2　伊藤の確率微分方程式　伊藤の方程式（28）は簡単な方程式だから，すぐ解ける．解は

$$v(t) = \exp(-6\pi a\mu t/m)\left[v_0 + \frac{g}{m}\int_0^t \exp(6\pi a\mu t_1/m)\,\mathrm{d}W(t_1)\right] \tag{33}$$

である．これもガウス分布する$\mathrm{d}W(t_1)$の1次結合だから同じ

くガウス分布する．こうして微粒子の速度のガウス分布が，微粒子に媒質の分子が衝突しておよぼす衝撃のガウス分布から導かれたのである．

これから $v(t)$ の2乗平均をだす計算は(22)から(25)をだすのと同じである．$v(t)$ の分布が知れているから $v(t)$ の任意のベキの平均も計算できる．ここでは説明しないが，(33)の分布 $p(v,t)$ は

$$\frac{1}{\sqrt{4\pi D'(1-\mathrm{e}^{-12\pi a\mu t/m})}}\exp\left[-\frac{(v-v_0\mathrm{e}^{-6\pi a\mu t/m})^2}{4D'(1-\mathrm{e}^{-12\pi a\mu t/m})}\right] \quad (34)$$

となる．$D'=g^2D/(12m\pi a\mu)$ である．$t\to\infty$ では

$$p(v)=(1/\sqrt{4\pi D'})\,\mathrm{e}^{-v^2/(4D')} \quad (35)$$

となるから，エネルギー等分配から $g=\sqrt{6\pi a\mu\cdot kT/D}$ と定まる．

微粒子の位置 $x(t)$ の分布は (32) を積分すれば知られる．

参考文献

1) 江沢 洋『だれが原子をみたか』岩波書店 (1976).

2) A. Einstein, Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen, Ann. d. Phys. **17** (1905) 549–560.

3) The Collected Papers of Albert Einstein, vol. 2, J. Stachel ed., Princeton (1989).

4) L. Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie, J. A. Barth, Leipzig (1896); English tr. by S. Brush, Lectures on Gas Theory, U. of Calif. Press (1964).

5) E. Mach, Die Principien der Wärmelehre——historisch-kritisch entwickelt, J. A. Barth, Leipzig (1st ed. 1896). 高田誠二訳『熱学の諸原理』(4th ed. 1923 の訳)，東海大学出版会 (1978).

6) H. Ezawa, Einstein's Contribution to Statistical Mechanics, Classical and Quantum, Jap. Studies Hist. Sci. **18** (1979) 27–72.

7) A. Einstein, Bemerkungen zu den P. Hertzschen Arbeiten: Mechanischen Grundlagen der Thermodynamik, Ann. d. Phys. **34** (1911) 175. 参照：P. C. Aichelburg and R. U. Sexl, A. Einstein, his influence on Physics, Philosophy and Politics, Vieweg & Sohn, Baunschweig (1979)；江沢 洋，亀井 理，林憲二訳『アインシュタイン—物理学・哲学・政治への影響』岩波書店 (2005) p. 136.

8) H. Poincaré, La Science et l'Hypothèse；河野伊三郎訳『科学と仮説』岩波文庫 (1938) p. 208.

9) L. Gouy, Note sur le movement brownien, J. de Phys. **7** (1988) 563. 564 ページを見よ．

10) M. Smoluchowski, Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekular Bewegung und der Suspensionen, Ann. d. Phys. **21** (1906) 756–780. 772 ページを見よ．

11) P. Langevin, Sur la théorie du mouvement brownien, Compt. Rendus **146** (1908) 530–533.

12) 江沢 洋「ブラウン運動」『固体物理』**13** No.10 (1978) から **15** no. 9 (1980) まで連載，特に **14** no. 11 を見よ．

13) H. A. Lorentz, Lectures on Theoretical Physics, vol. 1, Aether Theories and Aether Models, and Kinetic Problems, McMillan (1927) pp. 93–97, Kinetic Problems は 1911–1912 年に講義された．

14) M. Jo Nye, Molecular Reality, A Perspective on the Scientific Work of J. Perrin, Macdonald & Amer. Elsevier (1972).

15) A. Einstein, Theoretische Bemerkungen über die Brownsche Bewegung, Zs. f. Elektrochemie **13** (1907) 41.

16) J. Perrin (玉虫文一訳)『原子』岩波文庫 (1978) p. 335 の表を見よ．

17) J. Perrin, Movement brownien et réalité moléc. Ann. de Chim. et de Phys. **18** (1909) 1–114.

18) H. Nyquist, Thermal agitation of electric charge in conductors, Phys. Rev. **32** (1928) 110. J. B. Johnson, Thermal agitation of electricity in conductors, Phys. Rev. **32** (1928) 97–109.

19) H. B. Callen and T. A. Welton, Irreversibility and Generalized Noise, Phys. Rev. **83** (1951) 34.

20) H. Takahashi, Generalized Theory. of Thermal Fluctuation, J. Phys. Soc. Jpn. **7** (1952) 439–446.

21) J. Weber, Fluctuation-Dissipation Theorem, Phys. Rev. **101** (1956) 1620–1626.

22) R. Kubo, Statistical-Mechanical. Theory of Irreversible Processes, J. Phys. Soc. Jpn. **12** (1957) 570–586, 1203–1211; The Fluctuation-Dissipation Theorem and Brownian Motion, 1965 Tokyo Summer Lec. in Theor. Phys., Kubo ed. Syokabo. (1966), pp. 1–16 ; The Fluct.-Dissip. Theorem, Rep. Prog. Phys. **29**, Part I (1966) 255–284.
中嶋貞雄は次のように述べている．「線形応答理論により揺動・散逸定理が一般的に証明されたと説く向きがあるが，間違いである．現状の線形応答理論は，揺動・散逸定理が成立するように構成されているのである (『現代物理学の歴史 II』朝倉書店 (2004) p. 461.

23) N. Wiener, Differential Space, J. Math. and Phys. **2** (1923) 132–174 ; Random Functions, J. Math. Phys. **14** (1935) 17–23.

24) K. Ito, Differential Equations Determining Markov Processes, 全国紙上数学談話会 244 (1942) no. 1077, 1352–1400 ; On Stochastic Differential Equations, Mem. Amer. Math. Soc. No. 4 (1951). K. Itô, Selected Papers, Springer (1986). この論文集に，(1942) の論文は [2]，(1951) の論文は [12] として収録されている．伊藤 清『確率論』岩波書店 (1953)，『確率論』岩波書店 (1991) も参照．

25) 湯川秀樹，豊田利幸編『量子力学 II』岩波講座・現代物理学の基礎 4，岩波書店 (1978, 2003). 江沢 洋執筆の §17.3 経路積分，§17.A Kolmogorov の拡張定理．

26) 飛田武幸『ブラウン運動』岩波書店 (1975).

連絡先　E-mail：hiroshi.ezawa@q.email.ne.jp