

# 非平衡定常状態の統計力学

京大理 松原武生

## § 1 序

広い意味の統計力学，あるいは統計物理学の理論体系とも呼ぶべきものは，この10数年の間に多彩な発展をとげた。方法論的に見ても分布関数の方法，相関関数・グリーン関数の方法，揺動力の方法等々，様々な方法が考え出され，しかも具体的な問題に応用されて多くの成功をおさめてきた。統計力学の基礎づけに関して今尚問題が残されていると言われながらも，平衡状態およびその近傍に限られた非平衡状態の問題を取扱うのに，われわれは充分信頼できる一般論を持っているという印象を抱いている。

その中で相転移は統計物理学の一つの焦点になっているが，この問題とても，それを扱う第一原理はわかっていて，どのように解くかが当面の課題であると見られないこともない。もっとも相転移を熱力学的不安定性の発現する現象と考えたとき，第一原理的にもよくわかっていない神秘的な部分が皆無でないかも知れない。

ところが平衡状態からずっと外れた状態で，物質系が示す様々の不安定性と，それに結びついた特異な物理現象が実際多数に存在し，そのような現象が重要な意味をもつそれぞれの分野で，独自の方法で問題が解かれてきたのは事実である。これら一連の現象は「孤立系の熱平衡状態における相転移」に対比して，「開放系の非平衡状態における広い意味の相転移」と見なされるという考え方は，相当以前から多くの人々によって抱かれていたが，<sup>1)</sup> 最近になってこのような見地が以前よりも頻繁に述べられるようになり，<sup>2)</sup> 何か統一的な問題収束の方向への動きが気配として感じられる。そこで統計力学の一課題としてここに提起したいのは，今までの統計力学が，例えば線型応答理論という枠組の中で，平衡状態近傍の熱力学を微視的立場から完全に構築したのと同じ様に，開放系が非平衡状態ではあるが，時間的定常状態およびその近傍で示す性質を

微視的立場から一般的に記述するような理論体系を作ることはいかなることもできないかというものである。

このような問題提起が意味があるかどうか、また可能かどうかはまだよくわからないが、その背景として最近の二三の問題点を以下に挙げてゆきたい。

## § 2 Prigogineの現象論<sup>3)</sup>

まず現象論的段階での現状分析からはじめよう。熱平衡状態の近傍で、エネルギーや電流、物質などの流入、流出があるために平衡状態にはないが、時間の経過とともにある定常状態が実現されることがある。この状態を特徴づけるものは、エントロピー生成率極小の原理であることを示したのはPrigogineであった。平衡状態を破るような一般化された力を $X_j$  (平衡状態で $X_j = 0$ ) これに共役な流れの量を $J_j$  とすると、非平衡状態の熱力学は、非可逆的に系内に発生するエントロピー生成率として、

$$P = \frac{diS}{dt} = \sum_j J_j X_j \geq 0 \quad (2.1)$$

を与える。平衡点近傍に話を限ると線型近似によって一般に $J_j$  と $X_j$  は

$$J_j = \sum_k L_{jk} X_k \quad (2.2)$$

の形の線型関係で結ばれている。輸送係数 $L_{jk}$  に対してはOnsagerの相反定理

$$L_{ik} = L_{kj} \quad (2.3)$$

が成立し、これがPrigogineのエントロピー生成率極小の原理を保障する。

Onsagerの定理はここで基本的な役割を演ずるが、この定理自身は平衡状態の統計力学によって証明される。

もしも(2.2)の線型近似が成立せず、従って(2.3)も用いられないときに、定常状態はどのように特徴づけられるか? Prigogine一派はこの問題と

数年来とり組んできて、一つの結論に到達している。

その議論の基礎になるのは、(2.1)の変分を

$$dP = d_x P + d_J P \equiv \sum_j J_j dX_j + \sum_j X_j dJ_j \quad (2.4)$$

としたとき、

$$d_x P = \sum_j J_j dX_j \leq 0 \quad (2.5)$$

がある条件(時間によらない境界条件の下)で常に負になることが多数の例によって確かめられることである。これからPrigogineは時間的定常状態が安定であるための条件として

$$\delta_x P = 0 \quad (2.6)$$

を導き、更にこの条件を変形し流体力学的流れが存在する場合へも拡張して、安定な定常状態を

$$\delta \Phi = 0 \quad (2.7)$$

によって特徴づけることができるようなある状態関数 $\Phi$ が存在することを示した。

Prigogineの議論で興味があるのは、外部から強制的に課した境界条件の値によって、定常状態を保つ系内のメカニズムの変化が現われ、安定な定常状態の交替、すなわち§1で述べた“広いいみの相転移”がおこる場合、(2.7)の条件が正しくその“相転移”を記述するという主張である。Prigogineが挙げている具体例の一つは流体力学的不安定性の問題で、Reynolds数 $R$ のある臨界値 $R_c$ 以上でおこる層流から乱流への転移、あるいはRayleigh数 $R$ が臨界値をこす程大きな温度勾配があるときに現われる普通の熱伝導から対流による熱伝導への転移(Bénardの問題)は(2.7)の条件によって熱力学的に解釈できる。実際Prigogineによれば、上記の二つの例の場合

$$\Phi = (\text{粘性によるエネルギー散逸項}) - R (\text{流れの運動エネルギー}) \quad (2.8)$$

の形で標示できる一般化されたポテンシャルが存在し、 $\Phi$ の極小値を与える状態がRの値によって(2.8)右辺第一項がより重要な寄与する場合と第二項がより重要になる場合とに分れ、その間を $R = R_c$ で転移する。この事情は熱平衡状態でおこる相転移が自由エネルギーF, 内部エネルギーE, エントロピーS, 温度Tを用いて,

$$F = E - TS \quad (2.9)$$

が極小になる条件によってきめられるのと完全に対応している。

Prigogineが挙げているもう一つの例題にChemical Oscillationと呼ばれる現象がある。ある化学反応系があって、系の化学成分の濃度 $X_j$  ( $j=1 \dots r$ )の時間変化が反応方程式

$$\frac{dX_j}{dt} = F_j(X_1, \dots, X_r) \quad (j=1 \dots r) \quad (2.10)$$

で記述されるものとする。定常状態は(2.10)の左辺=0の条件から

$$F_j(X_1, \dots, X_r) = 0$$

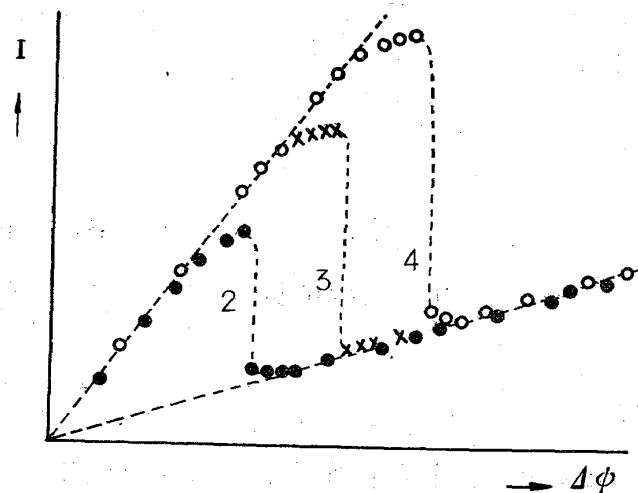
の解として特徴づけられる。(2.10)は一般には非線型方程式で(2.11)の解は無数にあるはずである。その中の一つは熱平衡状態に対応し質量作用の法則(Mass Action Law)をみたすものになるであろう。この平衡値解は絶対的安定性を持ち、この解の附近で線形展開した反応方程式系は正の実験値をとる緩和時間の組で特徴づけられた普通の緩和型方程式になるはずである。このことはまたOnsagerの相反定理とも密接に関連している。ところがこの熱平衡状態に対応する解の他に、平衡状態から外れた定常解も存在しうる。そのような解に対しては、定常解の附近で展開して線型化した反応方程式を調べるとOnsagerの相反定理に相当するものが存在せず時間変化を特徴づける定数(緩和時間にあたるもの)は一般に複素数になり、反応は振動型で時間とともに振動的に変化することが可能になる。これがChemical Oscillationである。<sup>4)</sup>この場合にもどんな安定なChemical Oscillationがありうるかをきめる判定条件は(2.7)に相当した条件で与えられるというのがPrigogine

の理論である。

以上にのべた Prigogine 一派の現象論は、確かに多くのことを教えてくれていて非常に興味深いが、なお未熟な部分があるためか容易になじめない点がある。かつて非平衡状態の熱力学はその後著しい発展をとげた不可逆過程の統計力学の支柱であり、最終目標の巨視的法則であった。開放系定常状態をも含みうるより広い統計力学の支柱となる現象論の終局的な形は何か？より深い研究が今後も望まれる。

当然のことながら Prigogine の現象論は生物系に対して非常に重要で、既に多くの応用が試みられている。ここに最近なされた仕事を一つ紹介しておこう。半透性の生体膜で仕切られた二種の電解質溶液の間に電位差を与えて電流を流すと適当な条件の下に電流対電位差曲線は N 型特性を示す。(Flip-Hop 電流、第一回参照) この現象に対して流体物理学的取扱いで Kobatake & Fujita が理論を与えたが、<sup>5)</sup> 更に Kobatake は Prigogine の理論を援用してこれを広義の相転移として取扱った。<sup>6)</sup> 流体力学的な取扱いでは二種の定常状態

(high current と low current の二状態) の間の転移にヒステリシスが現われ第一回の実験と合わないが、Prigogine の原理 (2.7) 式に従って  $\Phi = \text{極小}$  の条件を用いると一義的にするどい転移が決定される。



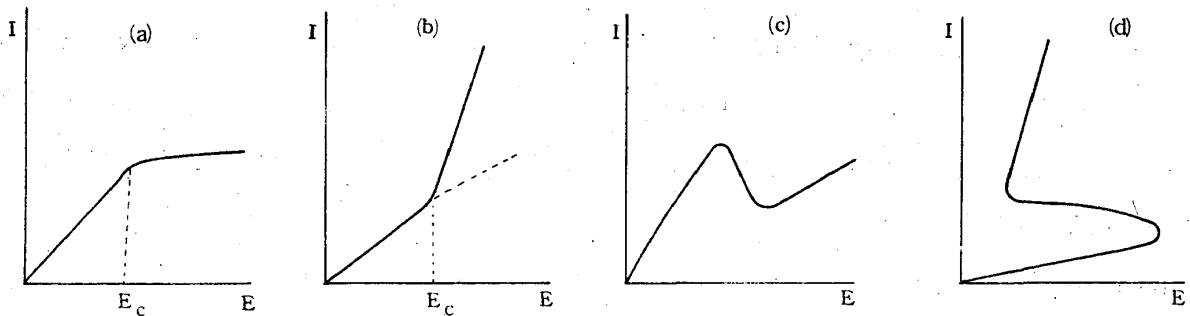
第 1 図

### § 3 Phonon instability in semi conductor

第一図を見てすぐ気がつくのは、これと同じ現象は半導体でしばしば出くわすということである。半導体を舞台としておこる不安定性の現象はもっと変化

に富んでいて多彩であるだけでなく，それらのあるものは既に重要な実用的応用の方へ廻されている。

古くから知られていた“熱い電子”現象，ピエゾ半導体 CdS 等に見られるフォノン増幅，磁場下でおこる Bi 等の Ezaki 効果，GaAs 等の半導体に見られる Gunn 効果，無定形半導体に見られる Switch 効果，等々<sup>7)</sup>（第2図）それぞれ現象の特性はちがっているが，共通している点は電子または陽孔が電場によって加速されて得るエネルギーを適当な方法で他の自由度へ逃がすことにより定常状態を実現する際に，電場のある臨界値を境としてエネルギーを散逸させるメカニズムの変化がおこることである。



第2図 (a) CdS (b) Bi の Ezaki 効果  
(c) Gunn 効果 (d) Switch 効果

この種の現象に対して既に多くの理論が提出されている。それらは現象論から Boltzmann 方程式を解く方法，密度行列を用いた方法まで様々な形で扱われていて，恐らくそれぞれの“現場”では満足のいくところまで解釈されているのであろう。しかし今ここで新しい見地からもう一度見なおすことは興味があるように思われる。

#### § 4 プラズマの不安定性

種々の不安定性の型の数の多いことではプラズマが一番顕著な例ではなかる

うか。電磁流体力学的不安定性から微視的原因にもとづく不安定性まで多種多様である。そしてその統計力学的取扱いもプラズマ理論が最も進んでいるのではなからうかと思われる。その点この小論の主題の今後の研究の上で大いに参考になるかも知れない。

半導体中に見られる種々の不安定性とその性質上一番似かよっているのは、プラズマ中の粒子と波動の相互作用に基因する不安定性である。この場合プラズマ粒子は半導体中の電子、陽孔に対応し、プラズマ振動は半導体中のフォノンの他の波動に対応する。不安定性を引きおこす素過程を明快に示した理論の一つはSchriefferとPinesによるものである。<sup>8)</sup>簡単に説明するとはじめ量子プラズマを扱って後に古典的極限をとる手法を用いる。まず電子の自由度と集団運動としてのプラズマ振動の自由度を分離して、系のハミルトニアンを

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} C_{\mathbf{k}}^+ C_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{q}} \hbar \omega_{\mathbf{q}} A_{\mathbf{q}}^+ A_{\mathbf{q}} + \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{q}} M_{\mathbf{q}} (A_{\mathbf{q}} C_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+ C_{\mathbf{k}} + A_{\mathbf{q}}^+ C_{\mathbf{k}}^+ C_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) \quad (4.1)$$

の形に設定する。 $C, C^+$ は電子の $A, A^+$ はプラズモンの演算子を表わし、右辺第三項は電子とプラズモンの間の相互作用を表わす。その結合の強さは、

$$M_{\mathbf{q}} = \left( \frac{2\pi e^2}{q^2} \hbar \omega_{\mathbf{q}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.2)$$

にて与えられる。この第三項があるために電子が衝突してプラズモンを発生したり、プラズモン電子が衝突して電子が消滅したりする。(4.1)から導かれる運動方程式を用いて電子の分布関数  $f(\mathbf{k}) = \langle a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}} \rangle$  およびプラズモンの分布関数  $N_{\mathbf{q}} = \langle A_{\mathbf{q}}^+ A_{\mathbf{q}} \rangle$  の時間変化を求めることができるがそれは Boltzmann 方程式に他ならない：

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_{\mathbf{q}}}{\partial t} = \sum_{\mathbf{k}} \frac{2\pi}{\hbar} |M_{\mathbf{q}}|^2 \{ (N_{\mathbf{q}}+1) f(\mathbf{k}+\mathbf{q})(1-f(\mathbf{k})) - N_{\mathbf{q}} f(\mathbf{k})(1-f(\mathbf{k}+\mathbf{q})) \} \\ \times \delta(\epsilon_{\mathbf{k}} + \hbar \omega_{\mathbf{q}} - \epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial f(\mathbf{k})}{\partial t} = & \sum_{\mathbf{q}} \frac{2\pi}{\hbar} |M_{\mathbf{q}}|^2 \{ (N_{\mathbf{q}}+1) \delta(\epsilon_{\mathbf{k}+\hbar\mathbf{q}} - \epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) f(\mathbf{k}+\mathbf{q}) [1-f(\mathbf{k})] \\
 & + N_{\mathbf{q}} \delta(\epsilon_{\mathbf{k}-\hbar\mathbf{q}} - \epsilon_{\mathbf{k}}) f(\mathbf{k}) [1-f(\mathbf{k}+\mathbf{q})] \} \\
 & - \sum_{\mathbf{q}} \frac{2\pi}{\hbar} |M_{\mathbf{q}}|^2 \{ N_{\mathbf{q}} \delta(\epsilon_{\mathbf{k}+\hbar\mathbf{q}} - \epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) f(\mathbf{k}) [1-f(\mathbf{k}+\mathbf{q})] \\
 & + (N_{\mathbf{q}}+1) \delta(\epsilon_{\mathbf{k}-\hbar\mathbf{q}} - \epsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}) f(\mathbf{k}) [1-f(\mathbf{k}-\mathbf{q})] \} \quad (4.3)
 \end{aligned}$$

ここで古典的極限  $\hbar \rightarrow 0$  に移って  $\frac{\hbar\mathbf{k}}{m} \rightarrow \mathbf{v}$ ,  $f(\mathbf{k}) \rightarrow f(\mathbf{v})$ ,  $f(\mathbf{k}+\mathbf{q}) \rightarrow f(\mathbf{v}) + \frac{\hbar}{m} \mathbf{q} \cdot \nabla f(\mathbf{v}) + \dots$

$U_{\mathbf{q}} = N_{\mathbf{q}} \hbar \omega_{\mathbf{q}}$  のようなおきかえをすると,

$$\frac{\partial f(\mathbf{v})}{\partial t} = \sum_{\mathbf{q}} \frac{4\pi e^2}{mq^2} \left\{ \frac{U_{\mathbf{q}}}{m} \mathbf{q} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} \{ \delta(\omega_{\mathbf{q}} - \mathbf{q} \cdot \mathbf{v}) \mathbf{q} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f(\mathbf{v}) \} + \omega_{\mathbf{q}} \mathbf{q} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} \{ f(\mathbf{v}) \delta(\omega_{\mathbf{q}} - \mathbf{q} \cdot \mathbf{v}) \} \right\}$$

$$\frac{\partial U_{\mathbf{q}}}{\partial t} = 2r_{\mathbf{q}} U_{\mathbf{q}} + \int d\mathbf{v} \frac{4\pi e^2}{q^2} \omega_{\mathbf{q}}^2 f(\mathbf{v}) \delta(\omega_{\mathbf{q}} - \mathbf{q} \cdot \mathbf{v}) \quad (4.4)$$

$$r_{\mathbf{q}} = \frac{2\pi^2 e^2}{mq^2} \omega_{\mathbf{q}} \int d\mathbf{v} \mathbf{q} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f_0(\mathbf{v}) \delta(\omega_{\mathbf{q}} - \mathbf{q} \cdot \mathbf{v})$$

となる。これらの方程式の組から粒子と波の相互作用にもとづくそれらの時間変化のしかたが大体理解できる。不安定性の発生に重要な部分だけを取り出して、もう少し見やすい形に書くと

$$\frac{\partial}{\partial t} f(\mathbf{v}t) \cong \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} D(\mathbf{v}t) \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} f(\mathbf{v}t), \quad D(\mathbf{v}t) \propto [U_{\mathbf{k}}(t)]_{\mathbf{k} \cdot \mathbf{v} = \omega_{\mathbf{k}}} \quad (4.5)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} U_{\mathbf{k}}(t) \cong 2r_{\mathbf{k}} U_{\mathbf{k}}, \quad r_{\mathbf{k}}(t) \propto [\mathbf{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} f(\mathbf{v}t)]_{\mathbf{v} \cdot \mathbf{k} = \omega_{\mathbf{k}}}$$

(4.6)



とすることができる。 $r_k(t)$  が正となるとき、プラズマ波のエネルギーは時間と共に増大し不安定性があらわれるが、そうすると  $D(vt)$  が増大して分布関数  $f(vt)$  は  $v$  空間でひろがっていった逆に  $r_k$  の値をおさえはじめ、この両方の効果は系全体を安定化させるように作用する。こうして初期条件で引きおこされた不安定性のために電子はプラズマ波をコヒーレントに励起しながら次第に新しい平衡状態へ接近することになる。

このような不安定性が発生する場合としては Maxwell 分布をする電子群の中に高速度の電子の一群を加えた場合 (two beam instability), および固体プラズマ中の電子の平均群速度  $d$  が (電場による加速その他によって) 増して音速を越すようになる場合等がある。後者の場合電子密度の空間, 時間的ゆらぎのスペクトルが

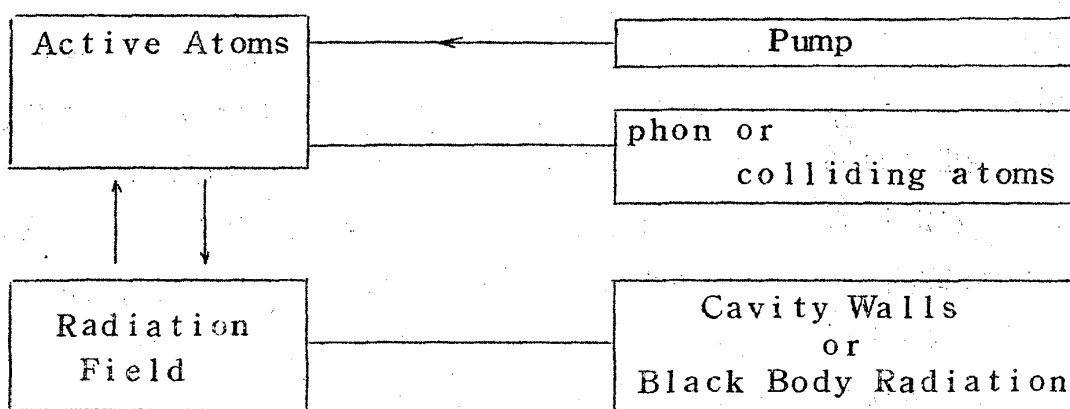
$$S(k\omega) \simeq \frac{1}{\left[1 - \left\{\frac{\omega(k)}{\omega}\right\}^2\right]^2 + \frac{\pi}{2} \frac{m}{k_B T} [V_c - V_d + ak^2]^2} \quad (4.7)$$

の形で,  $\omega \rightarrow \omega(k)$ ,  $V_d - V_c$ ,  $k \rightarrow 0$  と共に異常に大きくなるのが理論的に導かれており,<sup>9)</sup> これはちょうど相転移点近傍の臨界揺動と同じ型の振舞いである。

## § 5 レーザ-発振

量子光学のめざましい発展の中でレーザ-発振の機構についての理論的研究は多くの人々によって試みられ, 現在ほぼ完成の域に近づいているように見受けられる。<sup>10)</sup> 中でも Haken のように相転移との類似を特に強調して両者の対比の中から問題を解明しようとする人もある。<sup>2)</sup> レーザ-発振の問題は焦点が非常にはっきりしていて理論的なモデルも設定しやすく, 統計力学のあらゆる方法が適用されて異なる角度から調べられてきたという点で, 一般理論を作る上で一つのひな型になるものである。<sup>11)</sup>

第3図にレーザ-発振を説明するためのブロックダイアグラムを示す。この場合ポンピングの強さが外部から制御されるパラメーターで, これによって活



第3図

性化された不安定原子の平均数が調整される。活性原子から自発的あるいは誘発的に発射される光量子は原子を媒介として相互作用をもち光量子間のコヒーレンスに関して一種の“相転移”がおこるとき、発振がはじまって、強いコヒーレントな光がうまれる。従ってポンピングの強さにある臨界値が存在することになる。

もっとも単純な二準位原子の模型で理論の形式を簡単に述べてみよう。系の状態を記述する変数として、例えば低いエネルギー準位 1 にある原子数  $\sigma_{11}$ 、高いエネルギー準位 2 にある原子数  $\sigma_{22}$ 、 $1 \rightarrow 2$  又は  $2 \rightarrow 1$  への転移を記述する変数  $\sigma_{12}$  および  $\sigma_{21}$ 、それからフォトンを生じまたは消滅させるオペレーター  $b^+$ 、 $b$  をとることができる。外界との接触はポンピングの強さはパラメーターとして、壁等との相互作用はダンピング常数として現象論的に取入れる。一ばん徹視的な立場からのアプローチは、上記の変数の時間変化をきめる Master equation を立て、統計的操作を施しながら、求めたい物理量の平均値の挙動をきめる方法である。その一つに一般化した Langevin 方程式の方法があるが、レーザーの問題の場合幸いなことに、原子の自由度は断熱近似の精神で消去できて、フォトン場の統計の問題に帰着させることができる。その結果  $\langle b \rangle = \beta$  に対する Langevin 方程式は

$$\frac{d\beta}{dt} = \left( \frac{\text{const}}{A + |\beta|^2} - \text{const} \right) \beta + F \quad (5.1)$$

$$\approx \frac{1}{2} r \beta [\pi - R |\beta|^2] + F$$

の形になる。Fはゆらぎの力，右辺のカッコの中の第一項は原子の自由度を断熱近似によって消去したために現われた $\beta$ についての非線型の項である。最後の式の第一項にはポンピングの強さとダンピング定数の競合を表わすパラメータが係数として現われている。(5.1)式を無次元化するために適当に scaling をして $\beta/\xi = a$ ， $t/P = T$  ( $\xi$ ， $T$ は scaling の定数)に対する方程式

$$\frac{da}{dT} = (P - |a|^2) a + h(T) \quad (5.2)$$

の形に変形する。 $h(T)$ はゆらぎの項， $P$ はパラメータで $P < 0$ のとき $a$ は減衰的 $P > 0$ で生長的となり $P = 0$ が異った二種の振舞のしきい値を与える。(5.2)はよく知られた非線型振動に現われる方程式に類似している。

もう一つのアプローチとして(5.2)に同等な Fokker-Planck の方程式を  $a$  の値の分布関数に対して立てる方法である。分布関数を  $P(a)$  とすると Fokker-Planck の方程式は

$$\frac{\partial P}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial a} [(P - |a|^2) a P] - \frac{\partial}{\partial a^+} [(P - |a|^2) a^+ P] + 4 \frac{\partial^2 P}{\partial a \partial a^+} \quad (5.3)$$

となる。これを適当な初期条件の下にとけば， $P(a, t)$  からフォトン場の統計的振舞がきめられる。(5.3)の解は $P$ の正負によって質的に異なっている。例えば(5.3)の定常状態の解を調べると， $P < 0$ の場合分布関数は $a=0$ にピークをもつが， $P > 0$ の場合は $|a|$ の有限値のところにピークをもった分布になる。すなわち $P=0$ を境としてフォトン場は多量のフォトンがコヒーレ

ントに存在した状態に変わる。詳しくは文献(10)を参照されたい。

## § 6 結 び

以上非平衡定常状態で物理的に興味あるいくつかの現象を例にあげて、従来のそれらの理論的な取扱い方を簡単にのべてきた。このように並べて見ると、何か共通の問題意識が浮んでくるように思えるが、同時に現象によって理解の度合が大変ちがっていることにも気づく。それ故一度統一の見地に立って、これら異なる現象を見直し、整理することは統計力学の新しい発展のきつかけを作ることになるかも知れないと考えられる。

## 参 考 文 献

- 1) 文献として発表されたものがあるかどうか不詳であるが、京大物理学教室の談話会その他で富田和久氏は久しくこのことを強調してこられた。最近筆者の目にとまったものとして、プラズマの不安定性と関連して Ichimaru 氏ははっきり相転移という言葉を使っている：

S. Ichimaru: Instabilities in Solid-State Plasmas.

Fluctuation Phenomena in Solids ed. by Burgess

(1965) Chap. 4

- 2) 例えば

R. Graham & H. Haken: Z. Physik 46(1970)31

D. C. Mattis & L. F. Landovitz: New Aspects of Polyconductivity SEAS Symposium, New York (1969)

H. Haken: Laser Light as Example of Phase Transitions From thermal Equilibrium.

Invited Paper at (97) American Meeting of the American Physical Society, New York.

- 3) この節で述べる話は次の書に詳しい

I. Prigogine: Introduction to Thermodynamics of Irreversible

rsible Processes. 3rd Edition (1967)

- 4) Chemical Oscillation の重要さを最初に指摘したのは有名な数学者 Turing である。  
A. M. Turing. Phil. Trans. Roy. Soc. London B 237  
(1952), 37.
- 5) Y. Kobatake & H. Fujita, J. Chem. Phys. 40(1964)2212.
- 6) Y. Kobatake, Physica 48(1970). 301.
- 7) 例えば最近のレビューとして  
A. F. Volkov & S. M. Kogan, Soviet Physics UPSEKHI  
11(1969)881
- 8) D. Pines & J. R. Schrieffer, Phys. Rev. 125(1962)804
- 9) S. Ichimaru, D. Pines & N. Rostoker, Phys. Rev. Letters  
8(1962). 231
- 10) M. Lax, Brandeis. Univ. Summer School Note (1966)  
Vol II 271.  
Proceeding of 1967 Varenna Summer School of Quantum  
Optics (Ed. R. J. Glauber, Academic Press)
- 11) 種々の方法の関連についてのレビューは10)の二番目の文献中の  
Haken の論文にくわしい。