# 不可逆過程の理論

森　　肇（京大基研）

（3月23日受理）

I. 二三の問題　　不可逆過程論はまず

(A) 外部的刺激に対して系がどんな応答を示すか

(B) 巨視的系はどんな集団運動を行うか

(C) 輸送係数の分子論的表式とその取扱い

を明らかにする任務をもつ。これらはいずれも、平衡状態への不可逆的近迫を的確に表現するという問題を内蔵している。ここでは線型散逸系に話を限るが、もう一度線型での問題を振りかえつてみて、それ自身の物理的構造を明確にすると共に、不安定系での非線型輸送現象への足掛りを見出したいという次第である。

① 力学的刺激に対する線型応答は Kubo formalism によつてその一般的表式が求められている[1]。driving forceを $X_\nu(t)$、それに対応した flux の平均値を $\overline{J_\nu}(t)$ とすれば、ある微視的な時間 $\tau_0$ 後に

$$\overline{J_\mu}(t) = \Sigma_\nu \int_0^\infty L_{\mu\nu}(s)\ X_\nu(t-s)\,ds \tag{1}$$

の線型関係が期待される。熱伝導など thermal な刺激の場合に応答関数 $L(t)$ を定めることは一つの問題である[2]。ここでは巨視的運動に現われる散逸項から、この問題を取扱つてみよう。

② 巨視的運動を記述する集団変数を $A=(A_1, \cdots A_n)$ とすれば、その平均値の時間変化を決める式は、ある微視的な時間 $\tau_0$ 後に

$$\frac{d}{dt}\overline{A}_j(t) = i\sum_{\ell}\omega_{j\ell}\overline{A}_{\ell}(t) - \sum_{\ell}\int_0^{\infty}\varphi_{j\ell}(s)\overline{A}_{\ell}(t-s)\,ds \tag{2}$$

の型をとると期待される。この第一項は集団振動を表わす。第二項は散逸項を表わし、一般に過去の状態に依存する。巨視的緩和時間 $\tau_r$ より非常に短い時間 $\tau_c$ に対して

$$\varphi_{j\ell}(s) = 0 \qquad \text{for} \qquad s > \tau_c \tag{3}$$

が成立つときは、$\overline{A}(t) \fallingdotseq \exp[(i\omega - \Gamma)t]\cdot\overline{A}(0)$ とかけ、巨視的運動の決定論的記述が可能となるわけである。[3] 積分核 $\varphi(t)$ の一般的表式を求めることが第二の問題である。

③　電気伝導度と拡散係数とは Einstein の関係で結びつき、ともに電流の緩和関数の時間積分で与えられる。このように、アドミツタンスと輸送係数とが一般に同じものであれば、応答関数 $L(t)$ と積分核 $\varphi(t)$ とは本質的に同じものであつて、ともに flux の緩和関数で与えられる筈である。しかし、後で具体的に示すように、実は両者は一般に異なつており、$\tau_c/\tau_r \to 0$ の極限だけで一致する。このことは flux の緩和関数につきまとう plateau value problem に既に如実に現われているとみれる。緩和関数 $(A(t), A^*)$ は一般に $t=\infty$ で 0 となるが、いま簡単のために $(\dot{A}, A^*) = \langle [A, A^*] \rangle / i\hbar = 0$ としよう。括弧記号 $(F, G)$ は(10) 式で定義されている。そのとき $(\dot{A}(t), \dot{A}^*)$ の 0 から $\infty$ までの時間積分は 0 となる。従つて例えば電荷密度と電流密度のフーリエ成分を $\rho_k$, $J_k$ とすれば $\dot{\rho}_k = ik\cdot J_k$ だから

$$\lim_{T\to\infty}\int_0^T (J_{xk}(t), J_{xk}^*)\,dt = 0, \qquad (k \neq 0) \tag{4}$$

この左辺は $k \to 0$ とした後で $T \to \infty$ とすれば一様な電場に対する電気伝導度 $\sigma$ を与える筈だから、簡単な場合には

$$(J_{xk}(t),\ J_{xk}^{*}) = \sigma_k \left[ \delta(t) - \gamma_k e^{-\gamma_k t} \right] \tag{5}$$

とおいてよかろう。$\gamma_k$ は電荷密度の緩和時間で、波数が小さいとき拡散係数をDとして $\gamma_k = k^2 D$ とかける。(5)の第一項は短い時間で減衰してしまう微視的過程を表わし、第二項は電荷密度の一様化という巨視的過程を表わす。熱伝導の場合エネルギー様について同じ性質がある。このように、flux の緩和関数には巨視的過程が現われるが、物理的描像からすれば、線型輸送係数は微視的過程だけから決まる筈である。従つて、アドミツタンスと輸送係数とは一般に異なると考えられる。例えば、波数が有限のとき、Einsteinの関数は成立しない。実際、積分核 $\varphi(t)$ は巨視的過程と直交する微視的過程を表かし、緩和関数が(5)の式をもつとき、$\varphi(t) = \gamma_k\ \delta(t)$ となる。輸送係数がは $\varphi(t)$ の、ラプラス変換で与えられるのである。

④　アドミツタンスは緩和関数のラプラス変換で与えられるが、その計算法を確立することが第四の問題である。この問題も、例えば緩和関数をそれが表わす物理的過程と直交する、より微視的な過程で表現するということならば、単なる計算技術であることを越えて、一般論の対象となりうる。この問題は初期条件が簡単なので②の問題より易く、例えば、磁気吸収や中性子線散乱のエネルギー分布の linewidth の厳密な表式が求まる。これは線巾が振動数依存性をもつときや散乱中性子の運動量損失が大きいときにも有効なものである。

⑤　Van Hove, Prigogine 等の欧州学派は平衡状態への近迫を表現するMaster eq. を見出さうとしているが、これは特に②③④の問題と深い関係にある。実際、彼等が導いた密度行列に対するMaster eq. は(2)式一正確に

は (17)，(18) 式一と類似の構造を持つている[4]。変数Aとして適当な物理量（例えば弱い相互作用系では $N_q(k) = a^*_{q-k/2}\ a_{q+k/2}$ の組）をとれば、彼等の結果を含みうるのではなかろうか。以下では判り易い物理的描像をうるために主に集団変数を考えていくが、このような拡張を積極的に念頭においてゆきたい。なお、緩和現象に対する二時間グリーン関数法は主に④の問題と関連しているが、不可逆過程論からみれば、まだ未開拓の段階にあるといえるのではなかろうか。

以上の問題提起が本稿の主旨であるが、それらが正しい問題ならば、他にもいろいろと問題が派生してくる。以下簡単に筆者の試みをのべて、御批判を仰ぎたい次第である。

## II. Subspace への射影と Secular な運動

不可逆過程は、classical で云えば、位相空間の適当な部分空間へ系を射影し、その most probable path を見つめるときに現われる。つまり(a)系を適当な部分空間へ射影し、(b)適当な time scale をとつて secular な運動を取出せるときに、その部分空間で閉じた集団運動が現われることになる。稀薄気体ではこのような運動として、Boltzmann eq. で記述される kinetic procoss と、smoothing が更に進んだ段階で現われる hydrodynamical process とが知られている。

$A_1, \cdots A_n$ を縦に並べた一列ベクトルをAとし、その Hermite 共軛を $A^*$ とする。平均値 $\overline{A}(t) \equiv \mathrm{Tr}\left[A\rho(t)\right]$ の運動を決める厳密な式を導き出したいわけだが、いま、密度行列を

$$\rho(t) = \rho_l(t) + \rho'(t), \tag{6}$$

$$\mathrm{Tr}\left[A\rho(t)\right] = \mathrm{Tr}\left[A\rho_l(t)\right], \qquad \mathrm{Tr}\left[A\rho'(t)\right] = 0 \tag{7}$$

と二つの部分に分ける。(7)だけではこの分離は決まらない。平衡から少しずれた線型散逸系では

$$\rho_t(t) = \left[ 1 + \int_0^\beta d\lambda \, e^{-\lambda\mathscr{H}} A^* e^{-\lambda\mathscr{H}} \cdot h(t) \right] \rho \tag{8}$$

ととつたが便利である。$\rho = e^{-\beta\mathscr{H}} / \mathrm{Tr}\left[ e^{-\beta\mathscr{H}} \right]$ は正準分布で、Aの平衡値は0ととる。Aが巨視的変数のときは、(8)は局所平衡分布であるが、例えば$N_q(k)$のような変数のときにも、それに共軛な熱力学的パラメター$h(t)$ を定義することができる。$h(t)$ は(7)を満すように定めて、

$$h(t) = (A, A^*)^{-1} \cdot \overline{A}(t) \tag{9}$$

ここに $(A, A^*)$ は $(A_i, A_j^*)$ を要素とする行列であつて、

$$(F, G) \equiv \int_0^\beta d\lambda \, \mathrm{Tr}\left[ \rho \, e^{-\lambda\mathscr{H}} F \, e^{-\lambda\mathscr{H}} G \right] \tag{10}$$

で括弧記号を定義した。$\rho_t(t)$として何をとるかによつて、そのおつり $\rho'(t)$ のの性質が異なつてくるわけだが、$\rho'(t)$ について何らの近似も使わずにある式をを厳密に導き、その上で $\rho'(t)$ の役割を調べるということにする。

(6)の分離に対応して、すべての物理量Gを二つの部分に分ける。その分離の仕方を見出すために、まず

$$\dot{A} \equiv iLA = i\omega \cdot A + K \tag{11}$$

を考える。ここにiLは系のハミルトニアン$\mathscr{H}$との交換演算子$i\left[\mathscr{H}, A\right]/\hbar$を表わし、classical ではLiouville 演算子と一致する。行列$\omega$を

$$i\omega \equiv (\dot{A}, A^*) \cdot (A, A^*)^{-1} \tag{12}$$

で定義すれば、$\mathrm{Tr}\left[\dot{A}\ \rho_{\ell}(t)\right] = i\omega \cdot \overline{A}(t)$ となり、従つて

$$\mathrm{Tr}\ K\ \rho_{\ell}(t) = 0\ , \qquad \therefore\ (K, A^{*}) = 0 \tag{13}$$

が得られる。(13) の第二式から、Kの各成分 $K_j$ はAのすべての成分 $A_j$ に直交していることが判る。このような量Kは、既に示したように、輸送係数を決めるときに本質的な役割をする。[3] (11) を一般化して、任意の量Gを

$$G = G_{\ell} + G' \tag{14}$$

where

$$G_{\ell} \equiv \mathcal{P}\,G \equiv (G, A^{*}) \cdot (A, A^{*})^{-1} \cdot A \tag{15}$$

$$G' \equiv (1 - \mathcal{P})\ G\ , \tag{16}$$

と分離する。Gの平衡値は0ととつてある。$\mathcal{P}$ は(15) で定義された projection operator で、classical で云えば、$A_1 \cdots A_n$ が張るn次元 subspace への射影をとる演算子である。(14)の第一項、第二項を それぞ secular part , non-secular part と呼ぶことにしよう。$A_j$ は secular な量で、$K_j$ は $\dot{A}_j$ の non-secular part である。non-secular な量はA-subspace と常に直交している。

(11)の平均値をとれば

$$d\dot{A}(t)/dt = i\omega \cdot \overline{A}(t) + \overline{K}(t)\ , \tag{17}$$

となる。第二項 $\overline{K}(t) = \mathrm{Tr}\left[\dot{K}(t)\ \rho(0)\right]$ には、K(t)が $t \neq 0$ のとき secular part をもつため、secular な変化と non-secular な変化とが含まれている。この secular な変化をくり出して、(2)式の第二項のようにかける部分とその残りとに纏め上げたいのである。これは実際に可能であつて、その

結果は

$$\overline{K}(t) = -\int_0^t \varphi(s)\cdot\overline{A}(t-s)\,ds + R(t)\,, \tag{18}$$

where

$$\varphi(t) = (K, [\mathcal{G}(-t)K])^{-1}\,, \tag{19}$$

$$R(t) = \mathrm{Tr}[\rho(0)\mathcal{G}(t)\,K] = \mathrm{Tr}[\rho'(0)\mathcal{G}(t)\,K]\,, \tag{20}$$

となる。ここに $\mathcal{G}(t)$ は

$$\mathcal{G}(t) \equiv \exp[\,t(1-\mathcal{P})\,iL\,] \tag{21}$$

で定義された modified propagator である。iLは (11) で定義された交換演算子であつて、projection $\mathcal{P}$ は iL を作用させた後で、(15) に従つて射影をとることを意味する。従つて、$\mathcal{G}(t)K$ は A−subspace と直交する。$\mathcal{P}$ 因子がなければ、(21) は力学量の時間変化を記述する通常の propagator 他ならない。従つて、積分核 $\varphi(t)$ は、この $\mathcal{P}$ 因子のために、non−secular force K の緩和関数とは異なつてくる。この差異のために、I の③ で述べたように、積分核 $\varphi(t)$ は巨視的過程と直交する微視的過程を表わすようになるのである。

(18) は厳密な恒等式であつて、先ず、その導き方を簡単に述べよう。$\overline{A}(t) = \mathrm{Tr}[A(t)\,\rho(0)]$ とかいて(6)を入れれば

$$\overline{A}(t) = \Xi(t)\cdot\overline{A}(0) + \mathrm{Tr}[A(t)\,\rho'(0)] \tag{22}$$

where

$$\Xi(t) \equiv (A(t), A^*)\cdot(A, A^*)^{-1} \tag{23}$$

が得られる。A(t)を(14)に従つて二つの部分にわけると

$$A(t) = \Xi(t)\cdot A + (1-\mathcal{P})A(t) \tag{24}$$

この第二項はZwanzig[5)]の方法で処理すると便利である。$(1-\mathcal{P})$を運動方程式に左から作用し、(24)と(11) とを使えば

$$\frac{d}{dt}(1-\mathcal{P})A(t) = (1-\mathcal{P})\,iLA(t)\,,$$

$$= \Xi(t)\cdot K + (1-\mathcal{P})\,iL\,(1-\mathcal{P})A(t)\,,$$

これを積分して積分変数をかえれば容易に

$$(1-\mathcal{P})A(t) = \int_0^t ds\ \Xi(t-s)\cdot\mathcal{G}(s)\,K \tag{25}$$

が得られる。(24)と(25) とを (22) の第二項に入れれば

$$\overline{A}(t) = \Xi(t)\cdot\overline{A}(0) + \int_0^t ds\ \Xi(t-s)\cdot R(s) \tag{26}$$

従つて$\overline{A}(t)$の時間変化を求めるには、規格化された緩和行列$\Xi(t)$を知ればよい。 (23)と(11)とから

$$d\,\Xi(t)/dt = i\omega\cdot\Xi(t) + (K(t),\,A^{*})^{-1}$$

第二項で$(K,\,A(-t)^{*})$とかいて、(24)を入れ(25)を使えば

$$d\,\Xi(t)/dt = i\omega\cdot\Xi(t) - \int_0^t ds\ \varphi(s)\cdot\Xi(t-s) \tag{27}$$

が得られる。従つて、(26)を微分して(27)を使い変形すれば((17)と較べて(18)が得られる。

## III. Discussions

1°) (17) (18) の議論に移るまえに、(19) で定義された積分核$\varphi(t)$の性質を見ておこう。$Y(t) = \mathcal{G}(-t)K$を微分して適当に変形し、時間について

積分すれば結局積分方程式

$$\varphi(t) = \Phi(t) + \int_0^t ds \int_0^s d\tau \ \Phi(\tau) \cdot e^{i\omega(s-\tau)} \cdot \varphi(t-s) \qquad (28)$$

where

$$\Phi(t) \equiv (K(t), K^*) \cdot (A, A^*)^{-1} \qquad (29)$$

が得られる。$\Phi(t)$ は(19)で $\mathfrak{g}(t)$に含まれた projection を無視したものに等しい。従つて(28)の第二項は、$\varphi(t)$とそれに対応した緩和関数との違いを表わす。(5)式で使つたモデルをとれば、$\Phi(t)$は(5)で $\sigma_k$ を $\tau_k$ で置換えたものになる。これを(28)に入れれば、積分方程式の解として $\varphi(t) \equiv \tau_k\ \delta(t)$ が得られる。つまり、積分核$\varphi(t)$には secular な過程は現われない。これは(19)が、A−space と直交する non−secular な量だけで決まることから当然期待されることである。従つてもし $A = (A_1, \cdots A_n)$ が良い集団変数の組であるならば、$\varphi(t)$および $R(t)$はある微視的な時間 $\tau_0$ 後に0となると期待され、(18)は $\tau_0$ 時間後には(2)式と一致する。逆に、もし $\varphi(t)$と $R(t)$とが微視的な時間 $\tau_0$ 後に0となるならば、集団変数Aによる閉ぢた記述が $\tau_0$ 後に可能となるわけである。このような条件が殆んどすべての初期条件に対して実際に満たされているかどうたは、個々の体系で調べるより他ない。通常の流体では、Aとして粒子密度、運動量密度、ハミルトニアン密度のフリーエ成分 $n_k, H_k, J_k$ をとる[3]。それらに対応した non−secular force Kはそれぞれ0、$ik \cdot J_{Tk}$、$ik \cdot J_{vk}$となる。ここに $J_{Tk}$, $J_{vk}$ はそれぞれ熱伝導 flux、粘性 flux であつて、その陽な表式は小さな波数のとき文献3に与えられている。そのとき、巨視的な緩和時間 $\tau_r$ は波数が小さいほど大きく、$\varphi(t)$ と $R(t)$との減衰時間 $\tau_0$ はkに殆んど依らない。従つて、巨視的な記述が可能なことが判明する。温度勾配と stress tensor のフリーエ成分を $X_{Tk}$, $X_{Vk}$

とすれば

$$K^{*}\cdot h(t)=-J^{*}_{Tk}\cdot X_{Tk}(t)-J^{*}_{vk}:X_{vk}(t) \tag{30}$$

とかける。従つて $\tau_0$ 時間後には (18), (19) ,(9)から、(1)の 線型関係が成立して
して、応答関数 L(t)は

$$L_{\mu\nu}(t)=(J_{\mu},[\mathcal{G}(-t)J_{\nu}]^{*}) \tag{31}$$

と求まる。輸送係数は(31)のラプラス変換で与えられるが、modified propagator であるため、上述のように、plateau value problem に伴う困難はない。$\tau_r/\tau_0\to\infty$（従つて $k\to0$）の極限では、(28) の第二項は無視できて (31) は緩和関数と一致し、輸送関数は通常の表式と一致する。以上のようにして、有限温度での集団運動および輸送係数を、今までよりも適用範囲が広い型でしかも厳密な基礎から理論的に調べる足掛りができたのではないかと思う。

2) (27) のラプラス変換をとれば

$$\Xi(z)=\int_0^{\infty}dt\ e^{-zt}\,\Xi(t)=\frac{1}{z-i\omega+\varphi(z)} \tag{32}$$

$\varphi(z)$ は $\varphi(t)$のラプラス変換である。アドミツタンスは緩和関数のラプラス変換で与えられているから、(32)をその計算に用いることができる。磁気吸収や中性子線の磁気的散乱は磁気密度のフリーエ成分 $M^{\alpha}_{k}$, ($\alpha=0,\pm$)、の緩和関数のラプラス変換できまる。従つて(32)を使えば、エネルギー吸収線の巾が求まることになる。巾が小さいときには、(32)の極を $z=i\omega$ で近似して巾は $\varphi(i\omega)$ で与えられローレンツ型となる。

以上、議論をつくしていない個所が多々あるがⅠであげた問題点の説明に

は充分であると思う。

## 文　　献


1) R. Kubo, J. Phys. Soc Japan 12 (1957) 570.

2) G.V. Chester, The Theory of Irreversible Processes (Cornell Univ., 1962).

3) H. Mori, Prog. Theor. Phys. 28 (1962) 763.

4) L. van Hove, Physica 21 (1955) 517; 23 (1957) 441.
R.L. Peterson & P.M. Quay, J. Math. Phys. 5 (1963) 85.

5) R. Zwanzig, Lectures in Theoretical Physics, vol. III (Interscience, New York, 1960).