

二次相転移・不可逆過程

後者は有限である。orderd state では二つの order parameters の緩和は独立でない。定性的な結果は、exchange mechanism の場合の結果に同じ。

Prigogine 学派の理論について

橋 爪 夏 樹

1950年代後半より最近まで約10年間に van Hove, Prigogine を中心とする二学派により運動学的方法がかなり前進した。van Hove 学派の理論は、ハミルトニアンを $\mathcal{H}$ とするとき、変換函数 $\exp(\pm i t \mathcal{H} / \hbar)$ を damping theory によつて処理するため、transition probability 自身に対してではなく、その spectral component に対してしか、master equation を与えることができなかった。これらに対し、Prigogian 学派の理論は変換関数 $\exp(-i t \mathcal{H}^* / \hbar)$ を damping theory によつて処理するものである。ここに $\mathcal{H}^*$ は $\mathcal{H}$ との交換子を作る演算を示す。系の密度行列 ρ の要素のうちから適当なものを拾い出す projection operator を $\mathcal{D}$ とすると、 $\rho_0 \equiv \mathcal{D}\rho$ および $\rho_1 \equiv (1 - \mathcal{D})\rho$ は

$$\frac{\partial \rho_0(t)}{\partial t} - \mathcal{D}[\frac{\mathcal{H}}{i\hbar}; \rho_0(t)] = \int_0^t dt' \mathcal{S}(t') \rho_0(t-t') + D_0[t; \rho_1(0)], \quad (1)$$

$$\rho_1(t) = \int_0^t dt' \mathcal{C}(t') \rho_0(t-t') + D_1[t; \rho_1(0)] \quad (2)$$

の形の方程式を満す。適当なる初期値 $\rho_1(0)$ をとれば、十分短い時間の後に destruction term D_0, D_1 は落せるものと仮定して、第一式から master equation を得、第二式にその解を代入して、 $\rho_1(t)$ が定められる。このとき $\rho(t) = \rho_0(t) + \rho_1(t)$ は $\rho_0(t)$ の functional になつているわけで、これは Bogolioubov の idea の一般化になつている。積分核 $\mathcal{S}(t)$ が消える時間 t_0 より長い時間を問題とするときには、時間積分の上限を $+\infty$ で近似するこ

とにより、master equation は Morkov 型となる：

$$\frac{\partial \rho_0(t)}{\partial t} - \mathcal{D}\left[\frac{\mathcal{H}}{i\hbar}, \rho_0(t)\right] = \Psi\left(i\frac{\partial}{\partial t} + i0\right) \rho_0(t) . \quad (3)$$

右辺の演算子 Ψ の中に $\partial/\partial t$ が入っていることは、時間 t_0 の間に $\rho_0(t)$ が変化するとき生ずる効果を表わす。(2)式と同様に変形される。これらの式から $t \gg t_0$ のときの $\rho(t)$ が求められる。

Prigogine 学派の理論から、輸送係数を求めるには、上記の long time equations を Chapman-Enskog 流の方法によつて解き、得られた $\rho(t)$ から輸送係数を計算すればよい。その結果は、相関函数を使う久保氏等の公式から得られた結果と一致することが、古典気体等の場合、bulk viscosity を除いては、示されている。したがつて Onsager の相反定理も破られない。

最近の森氏の仕事は、音波の存在による影響を流れから差引けば bulk viscosity に対して、久保の公式は正しいことを示し、また磁場下の伝導電子（量子論）に対する一昔前の中島氏の仕事は、反磁性電流を差引けば拡散係数に対しても久保の公式は正しいことを示しているようである。したがつて Prigogine 学派の long time equations から、森氏、中島氏の結果を導くことには演習問題的興味しか残っていないようである。

文 献

R. Zwanzig: Physica 30 (1964), 1109.

P. Résibois: Physica 27 (1961) 541; 29 (1963) 721.

I. Prigogine & P. Résibois: Physica 27 (1961) 629.