

## 二次相転移・不可逆過程

物濃度で展開すると、展開の各項が転移点で発散することを示し、Landau 自由エネルギーを order parameter で展開することは許されないかもしれないと示唆し、そう考えた場合、比熱，帯磁率，自発磁化の異常性を正しく与えるような自由エネルギーの（複雑ではあるが）1つの形を示した。これらの考え方は出席者各人の好みによる差もあり、いずれも全ての人の納得を得るまでには到らなかつたように思われるが、こういう議論は確かに1つの前進であり、今までの研究会での議論から比べると、暗中模索の中から、手探りで少しはい出した感じがする。

全体として、まだ他にもいろいろと多くの discussion があつたが、中でもにつまつた形の議論をとくにとり上げたつもりであるが、1人よがりであるかもしれないことをお断りしておく。

## 2. 不可逆過程の discussions に関して

森 肇

3. 4日目および“まとめ”で現われた議論を書くようにと、かなり急に世話人から仰せつかつたので、適当な人選ではないと思いをながらも、忘れかけた記憶をたどることにした。

最終日の久保先生のコメントは、熱的乱れがあるときの取扱いについてであった。その前に、それまでの経緯を簡単にみってみる。熱的輸送係数に対する揺動散逸定理に対して、2つの疑問が提出されていた。一つはPrigogine 一派およびCohen 一派によるもので、濃圧気体の粘性係数を時間相関表式から計算してみると、彼等の分布関数による計算と、密度展開の1次の項で合わないということである。しかし、これは計算間違いであることが昨年判明して、この立場からの疑問は一応解消した。しかし、この2つの方法の関係がそれで明らかになつたわけではない。例えば圧力や温度の定義の仕方が2つの方法では違

つているが、その関係が一般な体系ではつきりしてはいるわけではない。

第二の疑問は、古くはKirkwoodのBrown運動の理論にも既に現われていたのであるが、Rice-FrischおよびChesterによつて陽に提出された。この問題は見かけ上2種の問題を含む。一つは、例えば、液体中のコロイド粒子のBrown運動で、抵抗係数 $r$ がrandomを $f(t)$ とするとき

$$r = \int_0^{\infty} dt \langle f(t) f \rangle / Mk_B T \quad (1)$$

で与えられるが、この $f(t)$ を粒子に実際に働く力 $F(t)$ で置換えられるかどうかということである。Kirkwoodによれば

$$r = \int_0^{\tau} dt \langle F(t) F \rangle / Mk_B T \quad (2)$$

でここに $\tau$ は緩和時間 $\tau_T \equiv 1/\gamma$ より遙かに短く、その短い領域で $\langle F(t) F \rangle$ が相関時間 $\tau_0$ をもつとして、 $\tau$ はまた $\tau_0$ より遙かに長い時間である。つまり、(2)の右辺が、 $\tau$ の関数として、このような中間領域でplateau valueを持つと仮定したわけである。実際、(2)は $\tau$ が $\tau_T$ の程度の時間となるとき0となる。熱的輸送係数の取扱いは、いろいろの型の理論があるけれども、本質的にはKirkwoodの理論に溯のぼると考えてよいだろう。従つて、この微妙な関係が、理論によつては、formulationの早い段階で現われたり、また、理論によつてはかなり旨く辻つまが合つたように見えたりするが、Rice-FrischおよびChesterによつて出された疑問はこの種の具体例である。

久保先生のコメントは、先ず、Kadanoff-Martin, Luttinger, Zubarev, McLennan, Bergman-Lebowitz等の仕事が有用な結果および考えを含んでいるというご指摘から始まつた。しかし、それらの考えが、不可逆過程論の発展に具体的にどのような形で寄与してゆくとお考えなのかは、現在の所、筆者の忖度を超えているようである。次にBoltzmann方程式をとくEnskog-Chapmanの方法の基礎が不明なことを指摘された。その基礎を明確にすればLiouville方程式から熱的乱れを議論するとき参考となる筈である。これは次のように考えてよいと思われる。 $f(r, p; t) = f_0 [1 + \psi_1 + \psi_2]$ とおく。ここに $f_0$ はBoltzmannの平衡分布、 $\psi_1$ は局所平衡分布の平衡からのズレ、

## 二次相転移・不可逆過程

$\psi$  はそれらからのズレである。そのとき、平衡からのズレについての線型近似で、Boltzmann 方程式は

$$\frac{\partial}{\partial t} \psi(r, p; t) + [D + B] \psi = \frac{1}{k_B T} \sum_{\nu} J_{\nu} X_{\nu} \quad (3)$$

とかける。ここに  $D$  は衝突演算子、 $B$  は不均一のために現われる積分演算子、 $X_{\nu}$  は熱力学的力、 $J_{\nu}$  はそれに共役な flux である。(3)はとけて

$$\psi(t) = e^{-(t-t_0)(D+B)} \psi(t_0) + \frac{1}{k_B T} \sum_{\nu} \int_0^{t-t_0} e^{-S(D+B)J_{\nu} \cdot X_{\nu}}(t-s) ds,$$

となる。ところで、局所平衡分布の定義から  $\psi(t)$  は collisional invariants と直交していなければならぬ。空間的に緩やかに変化しているときには  $B$  を無視でき、しかも、上の直交条件および  $J_{\nu}$  も衝突不変量と直交していることから第一項および  $e^{tD} J_{\nu}$  は mean free time の程度の時間で消え去る。従つて、mean free time の程度の時間が経てば、この解は Enskog-Chapman の解と一致する。つまり、波数が小さくて流体力学的緩和時間が十分に長いときには、どんな初期条件から出発しても、mean free time の程度の時間が経てば、分布  $\psi(t)$  の時間変化は熱力学的力  $X_{\nu}$  を通じて現われる。この Bogolyubov の idea が Boltzmann 方程式から線型近似の範囲ででてくることになる。上式の構造は Liouville 方程式から kinetic な式を導くときの参考になる筈であるが、実際 Prigogine 派の理論にはこれと類似な logic が見られる。なお、上の型の解が超音波のように波数を大きくしていくときにどうなるかは実際的な興味がある。と思われる。

Enskog-Chapman の解に関連して、中嶋氏の熱的乱れの取り扱いについての Chester のコメントを批判された。中嶋氏の取り扱いでは heat bath との相互作用が微妙な役目をしている。この heat bath の役目を無視して、Chester のように馬鹿正直に考えては矛盾したことになるから注意せよ、とのことだと思ふ。なお、この場合と Enskog-Chapman の解とは性格が異なる点もあると思われる。それは Boltzmann 方程式は "local" な量を記述し、drift term によつて、その点の周りの影響が自然に這入っているからである。

次に conductivity

$$\sigma_{11}(k, \omega) = \frac{1}{k^2} \int_0^{\infty} dt e^{-i\omega t} \int_0^{\beta} d\lambda \langle \dot{n}_k(t) \dot{n}_{-k}(i\lambda) \rangle$$

で、 $k$ をまとめて、 $\omega \rightarrow 0$ とすればこれは0となる、ということに注意された。これはMartinやLuttingerの論文でも強調されているとのことである。なお、この問題は(2)で $\tau \rightarrow \infty$ とすれば0となること、つまりplateauと問題と同種のことだと思われる。

最後にZubarevの方法について、その統計力学的基礎について言及された。定常状態の密度行列を作るときに、運動の常数を指数関数の肩にのせるが、といて、Zubarevのように連続方程式

$$\frac{d}{dt} [n + \int dt \operatorname{div} J] = 0$$

の〔 〕を肩に載せるのはどうか、ということである。

その他、3, 4日目にも多くの発言をされたが、その主なものはコメント“ブラウン運動と揺動散逸定理”にまとめてあるので、この程度にさせて戴くことにする。なお、他の方の発言で主なものは、それぞれ報告の中にまとめてあるので、それを参照して戴くことにしたい。

### 3. 不安定性の discussions に関して

西川 恭 治

不安定性を伴う輸送現象は最近数多く調べられているが、その統計力学的取扱いはまだ極めて初歩的段階にある。もともと統計力学的取扱いがどこまで意味があるのか疑問視される向きもあると思うが、一応問題を整理してみると次のようになる。