

臨界溶液における nonlinear shear viscosity

山 田 知 司 (京大理)

川 崎 恭 治 (九大理)

(2月16日受理)

Abstract

この論文では臨界溶液の shear viscosity の非線型効果について述べる。一般に速度勾配が小さくない時、shear viscosity は速度勾配 d に依つて居り、この事から流体力学の方程式には余分の非線型項がつく。ここではこの effective shear viscosity $\eta(d)$ を d のべきに展開した時の非線型項を線型項 (通常の shear viscosity) について Kawasaki 及び Zwanzig が用いた方法を拡張して調べた。対称性から

$$\eta(d) = \eta_0 + \eta_1 d^2 + \eta_2 d^4 + \dots$$

と展開すると、臨界点近くで η_1 は κ^{-9} の様に増大する。ここで κ^{-1} は濃度のゆらぎの相関が Ornstein-Zernike の型になるとしたときの相関の range をあらわすパラメーター。これは η_0 が κ^{-1} のように増大するのにくらべて大変大きく、臨界点のごく近くでは非線型効果を考えることが本質的であることを示す。この結果は Botch-Fixman のものと、数係数の僅かなちがいを除いて一致する。次に η_2 を同じように計算するとこれは $\kappa \neq 0$ においても η_2 に含まれる波数 k についての積分が k の小さい所で k^{-3} のように発散する。同様な発散は系を2次元にしてもあらわれ、このときは既に η_1 が $\log k$ のように発散する。同様にして2次元の線型 bulk viscosity も $\log k$ で発散する。これらの発散が本物であるか ghost であるかは現在の所不明であるが、もし本物であればこれは例えば $\eta(d)$ が $d=0$ の近傍で non-analytic になることも考えられる。

§ 1 Introduction

critical point 近傍においては macro な fluctuation が増大し nonlinear な効果が起ることが期待される。

W. Botch と M. Fixman は binary mixture の critical pt. 近傍において shear viscosity が nonlinear に velocity gradient によつてくることを見出した。⁽¹⁾ 彼等は、Fixman の方法⁽²⁾を nonlinear まで計算してこの結果を得た。

Fixman は binary mixture における shear viscosity の異常が concentration fluctuation の critical pt. 近傍における異常から起ることを示した。⁽²⁾ 彼の方法は stationary state における entropy production rate を計算し、velocity gradient の 2 乗の係数を viscosity としている。しかし、彼の出した viscosity と Navier-Stokes 方程式に入ってくるそれとの結びつきは直ちに明らかではない。

一方、Kawasaki⁽³⁾や Zwanzig⁽⁴⁾は viscosity に対する flux の相関で書かれた式を採用した。彼等は anomalous な振まいが concentration fluctuation の異常から起るといふ Fixman の考えをとり入れ、なおかつ、flux の運動を現象論的に記述することになり、Fixman と同じ結果が得られることを示した。この correlation function approach によれば stress tensor との関連も明らかであるし、non-local への拡張も容易である。⁽³⁾

この論文においては、stationary な場合の stress tensor への nonlinear な寄与を計算した。そのために correlation function approach を採用した。これは、linear な場合の自然な拡張として nonlinear な場合を行うのに適していると考えられる。そのため、stress tensor を velocity gradient のべきで展開し、それぞれの係数を correlation function で表わす必要がある。

Thermal disturbance における輸送係数を correlation function で表わした表式の求め方としては、(i) local equilibrium の方法⁽⁵⁾ (ii) Fokker-Planck の方法⁽⁶⁾ (iii) indirect-Kubo method⁽⁷⁾⁽⁸⁾⁽⁹⁾ (iv) reg-

山田・川崎

ression hypothesis⁽¹⁰⁾などがあるが、ここでは、(i)のMoriによる formulation を nonlinear にまでおしすすめてみた。§2はこれについて述べられる。

結果として得られた表式は、Kawasakiの方法⁽³⁾をいくらか拡張して計算され、そしてBetch-Fixmanの結果および、それに対する少しの補正を得た。

§3では、この具体的計算を遂行する。

なお、現象論を用いた結果、或る種の発散の困難が見出されるが§4ではそれを述べる。

§2 Stress tensor に対する nonlinear な寄与

問題にしている系を記述する分布函数を知れば、すべてのmacroな性質は平均の操作によつて知ることが出来る。すべての系はあるtransientな時間の後にはmacroな変数だけで記述できるようになるということから、ここでは、local equilibrium distribution から出発する。⁽⁵⁾そして問題を限定するために温度および粒子密度は一様としその変化は考えない。

local equilibrium distribution は次のように書ける。⁽⁵⁾

$$f_l^N(\mathbf{r}) = e^{-\beta U^{-1}H} / \int e^{-\beta U^{-1}H} d\mathbf{x}^N \quad (1)$$

ただし $d\mathbf{x}^N = d\mathbf{x}_1 \cdots d\mathbf{x}_N$, $\mathbf{x}_i$ ($i=1, 2, \dots, N$) は位相空間における粒子の座標、 N はその個数、 H は系のHamiltonianで u_{jl} を particle間の2体 potential として

$$H = \sum_{j=1}^N \frac{p_j^2}{2m_j} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq l} u_{jl}$$

また U は "cannonical 変換" の operator で次のような性質を持つ。

①任意の G に対して

$$\langle G \rangle_l \equiv \int G f_l^N d\mathbf{x}^N = \int (UG) f_0^N d\mathbf{x}^N = \langle UG \rangle_0 \quad (2)$$

ただし $\langle \cdots \rangle_l$ は、local equilibrium average, $\langle \cdots \rangle_0$ は equili-

brum average である。ここでは(1)より

$$f_l^N = U^{-1} f_0^N, \quad f_0^N = e^{-\beta H} / \int e^{-\beta H} dx^N \text{ (equilibrium distribution function)} \quad (3)$$

となることおよび dx^N が "cannonical 変換" のもとでは不変となることを用いた。

②また f_l^N は local velocity のみが平衡と異なるように定義されている。すなわち、

$$\begin{aligned} \langle j(r) \rangle_l &= \langle U j(r) \rangle_0 = \rho_0 v(r) \\ \langle \rho(r) \rangle_l &= \langle U \rho(r) \rangle_0 = \rho_0 \\ \langle H(r) \rangle_l &= \langle U H(r) \rangle_0 = \langle H(r) \rangle_0 + \frac{1}{2} \rho_0 v(r)^2 \end{aligned} \quad (4)$$

$j(r)$, $\rho(r)$, $H(r)$ は次のような operator である。⁽⁵⁾

$$\begin{aligned} j(r) &= \sum_j P_j \delta(r_j - r) \text{ (mass flow density)} \\ \rho(r) &= \sum_j m_j \delta(r_j - r) \text{ (mass density)} \\ H(r) &= \sum_j \frac{P_j^2}{2m_j} \delta(r_j - r) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq l} u_{jl} \delta(r_j - r) \text{ (energy density)} \end{aligned} \quad (5)$$

このような性質をもつ U として次のようなものを選ぶことができる。

$$U P_j = P_j + m_j v(r_j), \quad U r_j = r_j \quad (*) \quad (6)$$

それで次のような式を得る。

(*)この変換は exact な cannonical 変換ではないが、それと同じく位相空間の体積を変化させないので以上の議論はそのままでよい。

山田・川崎

$$U^{-1}H = H + R$$

$$R \equiv -\int \mathbf{j}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{v}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \rho(\mathbf{r}) \mathbf{v}(\mathbf{r})^2 d\mathbf{r} \quad (7)$$

また Liouville operator は

$$iL = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} - \sum_{i,j} \frac{\partial u_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{ij}} \cdot \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_j} \right) \quad (8)$$

任意の力学変数 G に対して

$$e^{itL} G(0) = G(t)$$

したがって

$$f_l^N(t) = e^{-itL} f_l^N = e^{-\beta R(-t)} f_0^N \quad (9)$$

$$\frac{\partial f_l^N(t)}{\partial t} = \beta \dot{R}(-t) f_l^N(t)$$

これを interaction で解くと

$$f_l^N(t) = f_l^N + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\beta^n}{n!} \int_0^t ds_1 \cdots \int_0^t ds_n \dot{R}(-s_1) \dot{R}(-s_2) \cdots \dot{R}(-s_n) f_l^N \quad (10)$$

この式の右辺の和で $n=1$ の term だけを取り f_l^N を f_0^N でおきかえて stress tensor に対する平均を実行してやれば通常の Nairer-Stokes law が得られる。

local stress tensor に対応する力学変数 $J(\mathbf{r})$ を考える。

すなわち

$$\begin{aligned} J(\mathbf{r}) &= \sum_j \frac{1}{m_j} \mathbf{p}_j \mathbf{p}_j \delta(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}) - \frac{1}{2} \sum_{j \neq l} \sum_l \mathbf{r}_{jl} \frac{\partial u_{jl}}{\partial \mathbf{r}_{jl}} \delta(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}) \\ &= \mathbf{P} \mathbf{1} + \mathbf{j}(\mathbf{r}) \mathbf{v}(\mathbf{r}) + \mathbf{v}(\mathbf{r}) \mathbf{j}(\mathbf{r}) - \rho(\mathbf{r}) \mathbf{v}(\mathbf{r}) \mathbf{v}(\mathbf{r}) \\ &\quad + J_v^*(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (11)$$

ただし $\mathbf{1}$ は unit dyadic

$$P = \langle J_{XX}(\mathbf{r}) \rangle_0 \quad (\text{equilibrium pressure})$$

$$J_V^*(\mathbf{r}) \equiv \sum_j \frac{1}{m_j} [P_j - m_j \mathbf{v}(\mathbf{r}_j)] [P_j - m_j \mathbf{v}(\mathbf{r}_j)] \delta(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}) \\ - \frac{1}{2} \sum_{j \neq l} \sum_l r_{jl} \frac{\partial u_{jl}}{\partial r_{jl}} \delta(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}) - p \mathbf{1} \quad (12)$$

ここで $UJ_V^*(\mathbf{r}) = J(\mathbf{r}) - p \mathbf{1}$,

$$U^{-1}J(\mathbf{r}) = J_V^*(\mathbf{r}) + p \mathbf{1} \quad (13)$$

なる関係がある。

流体力学に入ってくる stress tensor を計算するときには $J_V^*(\mathbf{r})$ を $f^N(t)$ について平均すればよい。

このようにして stress tensor の viscosity に関する部分 $P^*(\mathbf{r})$ は (10) 式を用いて次のようになる。

$$P^*(\mathbf{r}) = \int J_V^*(\mathbf{r}) f^N(t) d\mathbf{x}^N \\ = \langle J_V^*(\mathbf{r}) \rangle_t + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\beta^n}{n!} \int_0^t ds_1 \cdots \int_0^t ds_n \langle J_V^*(\mathbf{r}) \dot{R}(-s_1) \cdots \dot{R}(-s_n) \rangle_t \quad (14)$$

ここで t は、 $\tau_h \gg t \gg \tau_{\text{micro}}$ (τ_h は hydrodynamic scale での relaxation time, τ_{micro} は microscopic scale での relaxation time) なる cut-off である。このような cut off は、local equilibrium をとり、flux の時間変化を exact dynamics で追ったことから生じた。これについては Appendix A でもふれる。

(13) 式より

$$\langle J_V^*(\mathbf{r}) \rangle_t = \langle UJ_V^*(\mathbf{r}) \rangle_0 = \langle J(\mathbf{r}) \rangle_0 - p \mathbf{1} = 0 \quad (15)$$

また (7) 式と (11) 式より

$$\dot{R} = - \sum_{\alpha\beta} \int d\mathbf{r} [j_{\alpha}(\mathbf{r}) - \rho(\mathbf{r}) v_{\alpha}(\mathbf{r})] v_{\beta}(\mathbf{r}) \frac{\partial v_{\alpha}(\mathbf{r})}{\partial r_{\beta}} - \int d\mathbf{r} J_V^*(\mathbf{r}) : \nabla v(\mathbf{r}) \quad (16)$$

ここで次の関係を用いた。

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \rho(\mathbf{r}, t) &= -\nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \\ \frac{d}{dt} \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) &= -\nabla \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) \end{aligned} \quad (17)$$

ここで Fixman⁽²⁾ と同じく shear flow として次のようなものが実現したと考える。

$$v_x = v_z = 0, v_y(\mathbf{r}) = x d, \quad (\text{ただし } d \text{ は velocity gradient}) \quad (18)$$

この場合には (16) 式は簡単になつて

$$\dot{R} = - \int J_V^{xy}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} d \quad (19)$$

$$\therefore J_V^{xy*} = J_V^{xy}$$

そして (11) 式を使つて (14) 式は次のようになる。

$$P^{*xy}(\mathbf{r}) \cong \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-d)^n}{n!} \int_0^{\infty} dt_1 \int d\mathbf{r}_1 \cdots \int_0^{\infty} dt_n \int d\mathbf{r}_n < J_V^{xy}(\mathbf{r}, 0) J_V^{xy}(\mathbf{r}_1, -t_1) \cdots J_V^{xy}(\mathbf{r}_n, -t_n) > \quad (20)$$

ここで cut off を無限大にしたのは後に J^{xy} の時間変化を考えると、implicit に projection に相当することを行つてゐるからである。(Appendix A 参照)

このようにして stress tensor に対する表式を得た。この式を d でわつておけば、nonlinear viscosity $\eta(d)$ に対するべき展開になる。

ここで (20) 式は (2) 式と (13) 式を使つて書き直せる。($\because J^{xy} = U J_V^{xy}$)

$$P^{xy*} \cong \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-\beta d)^n}{n!} \int_0^{\infty} dt_1 \int d\mathbf{r}_1 \cdots \int_0^{\infty} dt_n \int d\mathbf{r}_n < J^{xy}(\mathbf{r}, 0) [U J_V^{xy}(\mathbf{r}_1, -t_1) \cdots$$

nonlinear shear viscosity

$$\begin{aligned} & \times [UJ_V^{xy}(\mathbf{r}_n, -t_n)] >_0 \\ & = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-\beta d)^n}{n!} \int_0^{\infty} dt_1 \int d\mathbf{r}_1 \cdots \int_0^{\infty} dt_n \int d\mathbf{r}_n \langle J^{xy}(\mathbf{r}, 0) \tilde{J}^{xy}(\mathbf{r}_1, -t_1) \cdots \tilde{J}^{xy}(\mathbf{r}_n, -t_n) \rangle_0 \end{aligned} \quad (21)$$

ただし2行目の $\tilde{J}^{xy}(\mathbf{r}_i, -t_i)$ は、 $J^{xy}(\mathbf{r}_i, -t_i)$ の時間発展で Liouville operator iL を $i(L + dL')$ で変えたものである。

ここで L' は

$$iL' = \sum_i \left(x_i \frac{\partial}{\partial y_i} - p_i^x \frac{\partial}{\partial p_i^y} \right) \quad (22)$$

証明および op. iL' の性質は Appendix B において示される。

さらに (21) 式は次のようになる。

$$\begin{aligned} P^{xy*}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{V} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-\beta d)^n}{n!} \int d\mathbf{r} \int_0^{\infty} dt_1 \int d\mathbf{r}_1 \cdots \int_0^{\infty} dt_n \int d\mathbf{r}_n \langle J^{xy}(\mathbf{r}, 0) \tilde{J}^{xy}(\mathbf{r}_1, -t_1) \cdots \\ & \quad \times \tilde{J}^{xy}(\mathbf{r}_n, -t_n) \rangle_0 \\ &= \frac{1}{V} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-\beta d)^n}{n!} \int_0^{\infty} dt_1 \cdots \int_0^{\infty} dt_n \langle I^{xy}(0) \tilde{I}^{xy}(-t_1) \cdots \tilde{I}^{xy}(-t_n) \rangle_0 \end{aligned} \quad (23)$$

ただし、 $I^{xy} = \int d\mathbf{r} J^{xy}(\mathbf{r})$

ここで V は考えている macroscopic な体積であるが今の場合は system の volume としてよい。

§ 3 Non-linear Viscosity の計算

Kawasaki は binary mixture における shear viscosity の異常は long range concentration fluctuation の critical pt. における増大とその緩和時間の増大から起るとした。そして flux を concentration fluctuation のべきで展開し、その時間発展を現象論で追った。(Reference 3, 以下これを Ref.I と名づける)

ここでは Ref. I と同じく flux として次の形を仮定する。

$$J^{xy}(\mathbf{r}) = f \frac{\partial C(\mathbf{r})}{\partial x} \frac{\partial C(\mathbf{r})}{\partial y} \quad (24)$$

ここで C ; concentration, f ; Ref. I で定義された const.

(23) 式の I^{xy} は

$$I^{xy} = f \int d\mathbf{r} \frac{\partial C}{\partial x} \frac{\partial C}{\partial y} = \frac{(2\pi)^6}{U} f \sum_{\mathbf{k}} k_x k_y [C_{\mathbf{k}} C_{-\mathbf{k}} - \langle C_{\mathbf{k}} C_{-\mathbf{k}} \rangle] \quad (25)$$

また $\mathbf{k}$ -space における concentration $C_{\mathbf{k}}(t)$ の時間変化は Appendix B における結果を使つて Ref. I のそれを拡張し次のように仮定する。

$$\frac{\partial C_{\mathbf{k}}}{\partial t} - dk_x \frac{\partial}{\partial k_y} C_{\mathbf{k}} = -rk^2(k^2 + \kappa^2) C_{\mathbf{k}} \quad (26)^*$$

ここで κ は critical pt. で 0 になる定数で correlation length の逆数である。

(26) 式を用いて (25) 式に入ってくる $C_{\mathbf{k}} C_{-\mathbf{k}} (\equiv A_{\mathbf{k}}; \text{definition})$ の時間変化を考えると

$$\frac{\partial A_{\mathbf{k}}(t)}{\partial t} - dk_y \frac{\partial}{\partial k_x} A_{\mathbf{k}}(t) = -2rk^2(k^2 + \kappa^2) A_{\mathbf{k}}(t) \quad (t > 0) \quad (27)$$

またここで時間の符号を変えたとき変るのは dissipation を表わす項、即ち (27) の右辺であることに留意すれば結局

$$\frac{\partial}{\partial t} A_{\mathbf{k}}(-t) + dk_y \frac{\partial}{\partial k_x} A_{\mathbf{k}}(-t) = -2r(k^2 + \kappa^2)k^2 A_{\mathbf{k}}(-t) \quad (t > 0) \quad (27')$$

(23) 式には $A_{\mathbf{k}}(t)$ は次のように時間積分された形で入ってくる。その式は (27') を用いて計算すると

(*)以下では Liouville op. $i(L + dL)$ で変化する量を $\tilde{A}(t)$ とかく代りに簡単のために $A(t)$ と記すことにしよう。

$$\begin{aligned} \int_0^\infty dt A_{\mathbf{k}}(-t) &= \left(\frac{1}{\mathcal{D}} - d \frac{1}{\mathcal{D}} S \frac{1}{\mathcal{D}} + d^2 \frac{1}{\mathcal{D}} S \frac{1}{\mathcal{D}} S \frac{1}{\mathcal{D}} - \dots \right) A_{\mathbf{k}}(0) \\ &\equiv O_p^{-d}(\mathbf{k}) A_{\mathbf{k}}(0) \end{aligned} \quad (28)$$

ただし $\mathcal{D} = 2r(k^2 + \kappa^2)k^2$

$$\dot{S} = k_y \frac{\partial}{\partial k_x}$$

ここでよく使われる operator A, B に関する展開を用いた。すなわち

$$\frac{1}{A+B} = \frac{1}{A} - \frac{1}{A} B \frac{1}{A} + \frac{1}{A} B \frac{1}{A} B \frac{1}{A} - \dots$$

(23) 式を書きかえて次のようにしておく。

$$P^{XY*} = - \left(\sum_{n=1}^{\infty} \eta_n(d) \right) d = -\eta(d) d \quad (29)$$

ここで

$$\eta_n(d) = \frac{\beta n (-d)^{n-1}}{n! V} \int_0^\infty dt_1 \dots \int_0^\infty dt_n \langle I^{XY}(0) I^{XY}(-t_1) \dots I^{XY}(-t_n) \rangle_0 \quad (30)$$

また (29) それ自身は d についてのべき展開になっていない。それは $\eta_n(d)$ の $I^{XY}(-t_i)$ の時間発展が d を含んでいるからである。

以下 Ref. I と同様に、R.P.A. を用いて $\eta_n(d)$ を計算していくが、その前に (30) 式に入ってくる平均 $\langle \dots \rangle_0$ は、connected average $\langle \dots \rangle_{0c}$ で置きかえるべきであるということに注意しておく。connected average とは (30) に入ってくる I^{XY} がすべて統計的に (R.P.A. において) 非独立なものに対する平均のみ 0 でないようなものである (cumulant average)。これについては、Appendix C において述べる。

以下の計算では、R.P.A. を用い concentration fluctuation の 2 乗平均は、Orstein-Zernike type にとる。すなわち (Ref. I)

$$\langle |C_{\mathbf{k}}|^2 \rangle = \frac{V \xi_1}{k^2 + \kappa^2} \quad (31)$$

Appendix D において示されるごとく $\eta_n(d)$ は次のようになる。

$$\eta_1(d) = \frac{2\beta}{V} \left\{ \frac{(2\pi)^6}{V} f \right\}^2 \sum_{\mathbf{k}} k_x k_y O_p^{-d} \{ k_x k_y < |C_{\mathbf{k}}|^2 >^2 \} \quad (32)$$

$n \geq 2$ に対しては

$$\begin{aligned} \eta_n(d) = & \frac{2^{n-1} \beta^n (-d)^{n-1}}{V} \left\{ \frac{(2\pi)^6}{V} f \right\}^{n+1} \sum_{\mathbf{k}} k_x k_y O_p^{-d} \{ k_x k_y \\ & \times < |C_{\mathbf{k}}|^2 >^{n+1} [O_p^d k_x k_y]^{n-1} \} \end{aligned} \quad (33)$$

ただし

$$O_p^d = \frac{1}{\mathcal{D}} + d \frac{1}{\mathcal{D}} S \frac{1}{\mathcal{D}} + d^2 \frac{1}{\mathcal{D}} S \frac{1}{\mathcal{D}} S \frac{1}{\mathcal{D}} + \dots$$

(32) (33) 式に (31) 式を代入し、さらに $(2\pi)^6 f = (\beta \xi_1)^{-1}$ なる関係 (Ref. I) を使つて $\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_n$ が計算できる。(32), (33) はそれ自体 d についてべき展開できるから η_i から nonlinear viscosity に d^k の寄与を与えるものを η_{ik} と書いておく。

$$\begin{aligned} \eta_{10} &= \frac{k_B T}{rV} \sum_{\mathbf{k}} \frac{(k_x k_y)^2}{k^2 (k^2 + \kappa^2)^3} = \frac{k_B T}{r(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \frac{(k_x k_y)^2}{k^2 (k^2 + \kappa^2)^3} \\ &= \frac{k_B T}{160\pi r \kappa} \end{aligned} \quad (34)$$

(これは Ref. I に与えられたものと同じである。)

次に η_{11} は対称性から落ち、最初の零でない項は η_{12} である。これは (32) から得られるが次のようになる。

$$\begin{aligned} \eta_{12} &= \frac{2k_B T}{(2\pi)^3} \frac{d^2}{(2r)^3} \int d\mathbf{k} k_x k_y \frac{1}{k^2 (k^2 + \kappa^2)} k_x \frac{\partial}{\partial k_y} \frac{1}{k^2 (k^2 + \kappa^2)} k_x \frac{\partial}{\partial k_y} \frac{k_x k_y}{k^2 (k^2 + \kappa^2)^3} \\ &= -\frac{2k_B T d^2}{(2\pi)^3 (2r)^3} \int d\mathbf{k} k_x^4 \left\{ \frac{1}{k^2 (k^2 + \kappa^2)} - \frac{4k^2 + 2\kappa^2}{k^4 (k^2 + \kappa^2)^2} k_y^2 \right\} \\ &\quad \times \frac{1}{k^2 (k^2 + \kappa^2)} \times \left\{ \frac{1}{k^2 (k^2 + \kappa^2)} - \frac{8k^2 + 2\kappa^2}{k^4 (k^2 + \kappa^2)^4} k_y^2 \right\} \end{aligned}$$

$$= -\frac{25k_B T d^2}{3 \times 2^{12} \pi r^3 \kappa^9} \quad (35)$$

(35)式は (34)によつて次のようになる。

$$\begin{aligned} \eta_{12} &= -\frac{125}{384} \times \frac{d^2}{r^2 \kappa^8} \eta_{10} \\ &\cong -0.3255 \times \frac{d^2}{r^2 \kappa^8} \eta_{10} \end{aligned} \quad (36)$$

(36)式は Botch-Fixman の与えた結果と同じである。^{(1)(*)}

これにつけ加えて、 η_2 、 η_3 からも nonlinear viscosity の d についてのべき展開で d^2 の係数に寄与する部分がある。即ち対称性から $\eta_{20}=0$ で

$$\begin{aligned} \eta_{21} &= -\frac{k_B T d^2}{2^4 \pi^3 r^3} \int dk \frac{(k_x k_y)^2}{(k^2 + \kappa^2)^3} \times \frac{1}{k^4 (k^2 + \kappa^2)^2} k_x \frac{\partial}{\partial k_y} \frac{k_x k_y}{k^2 (k^2 + \kappa^2)} \\ &= -\frac{k_B T d^2}{2^4 \pi^3 r^3} \int dk \frac{k_x^4 k_y^2}{k^4 (k^2 + \kappa^2)^5} \left\{ \frac{1}{k^2 (k^2 + \kappa^2)} - k_y^2 \frac{4k^2 + 2\kappa^2}{k^4 (k^2 + \kappa^2)^2} \right\} \\ &= -\frac{k_B T d^2}{15 \times 2^{12} \pi r^3 \kappa^9} \end{aligned} \quad (37)$$

$$\begin{aligned} \eta_{30} &= -\frac{k_B T d^2}{2^4 \pi^3 r^3} \int dk \frac{(k_x k_y)^4}{k^6 (k^2 + \kappa^2)^7} \\ &= -\frac{k_B T d^2}{15 \times 2^{13} \pi r^3 \kappa^9} \end{aligned} \quad (38)$$

(37) , (38)は η_{12} に対する補正を与えるがそれは非常に小さい。(約 0.3 %) 結局 nonlinear viscosity のべき展開として d^2 の order までは次のよ

(*) Botch-Fixman では k の小さいところで発散する積分が表われた。彼等はこれを distribution の方法で (或いは、発散を避けるような k 積分の path をとつて) 消去した。しかしこの事の妥当性は我々の計算をみて始めて理解され得るもので、一般にこの種の発散がでてきた時に常にこれを超函数的な処法で消去してよいかどうか疑問である。§ 4 を参照。

山田・川崎

うになる。

$$\eta(d) = \frac{k_B T}{160 \pi r \kappa} \left(1 - 0.3268 \frac{d^2}{r^2 \kappa^8} + \dots \right) \quad (39)$$

このように nonlinear な項 d^2 の係数は κ^{-9} で critical pt. の近傍で発散するために nonlinear な効果が critical pt. の近傍で効いてくることが期待される。

d について高次の項がより κ^{-1} について高いべきを含むことは簡単な dimensional analysis から理解される。即ち、 d は時間の逆数の次元を持つから、 d についてのべき展開にあらわれる dimensionless な展開 parameter は $(d/r\kappa^4)$ となり、 d^2 のべきが一つ増すことに κ^{-8} の因子が余計に加わる。物理的には、これも T_c 近傍で concentration fluctuation の相関が時間的にも空間的にも大きく伸びるためで、高次になるほど、この効果が大きくなることを示している。しかし実は次節でのべるように $\eta(d)$ は d^4 より高次の係数は κ が有限のときでもすべて発散してしまう困難があらわれる。

§ 4 d について higher order の計算

$\eta(d)$ の d について d^2 の order までの寄与を § 3 で求めた。次の order の寄与は d^4 の order であるがそれは臨界点以外でも k 積分の下限で発散してしまう。実際、それは次のようにして示すことができる。

(32) 式の η_1 の d^4 の order でのつとも divergent な寄与 η_{14}^{MD} は

$$\begin{aligned} \eta_{14}^{MD} &= \frac{k_B T d^4}{V \times 2^4 r^5 \kappa^{10}} \sum_{\mathbf{k}} \frac{k_x^6 k_y}{(k^2 + \kappa^2)^2} \frac{1}{k^2} \frac{\partial}{\partial k_y} \frac{1}{k^2} \frac{\partial}{\partial k_y} \frac{1}{k^2} \frac{\partial}{\partial k_y} \frac{1}{k^2} \frac{\partial}{\partial k_y} \frac{k_y}{k^2} \\ &= \frac{k_B T d^4}{2^4 r^5 (2\pi)^3 \kappa^{17}} \times \left(-\frac{160\pi}{1287} \right) \times \int_0^\infty \frac{dm}{m^4 (m^2 + 1)^2} \end{aligned} \quad (40)$$

このように k -積分 (m -積分) の下限で k^{-3} のように発散してしまう。
 η_2 から発散する寄与があるが発散の度合はこれに比べると小さい。さらに η_1 の d^6 の係数は k^{-7} のように発散する。このような発散がもし real な発散で d のべき展開にもとづくものであれば、これらの most divergent な寄与

ひろいあつめて $\eta(d)$ に対して $d^{\frac{5}{2}}$ のような order の寄与を得るだろう。すなわち $\eta(d)$ は $d=0$ で analytic でなくなることも考えられる。

2次元の binary mixture においては、shear viscosity は d^2 の order で積分の下限について $\log$ で発散する。実際に

$$\begin{aligned}\eta_{12} &= -\frac{2k_B T d^2}{(2\pi)^2 (2r)^3 \kappa^{10}} \int dm \frac{1}{m^2(m^2+1)} m_X^4 \left\{ \frac{1}{m^4(m^2+1)^4} \right. \\ &\quad \left. - \frac{4(3m^2+1)}{m^6(m^2+1)^5} m_Y^2 + \frac{4(2m^2+1)(4m^2+1)}{m^8(m^2+1)^6} m_Y^4 \right\} \\ &= -\frac{2k_B T d^2}{(2\pi)(2r)^3 \kappa^{10}} \frac{7}{32} \ell n m_0.\end{aligned}\quad (41)$$

ただし m_0 は積分の下限。

このタイプの発散は nonlinear に附随して起るというよりも、むしろ、輸送係数の計算に際して、(26)式のような diffusion type の現象論を用いたことにある。実際、2次元の臨界溶液の bulk viscosity [bulk viscosity の計算については、reference 4 及び 11 参照] d^0 の order すなわち linear の範囲でも $\log$ で発散してしまう。このことは、今の現象論的取扱いでは相関函数に現われる flux の time correlation の中に臨界点以外でも時間の或る逆べきで減少するような長い life time を持つような部分があることによるようで、R.P.A. の近似にはよらない。こういう長い life time を持つ部分は 3次元の linear な輸送係数には臨界点以外では negligible contribution を与える。

このように現象論を用いた場合に、この種の発散がつねに付きまとつてくるのであるが、一方 continued fraction⁽¹²⁾ を用いて 2次元の bulk viscosity を計算するとこの発散は生じてこない。^{(13)(*)} ところが、3次元の

(*) continued fraction を用いた計算では、いわばそれを有限なところでうち切つて論じているので、continued fraction の収束性が保証されない限りこの問題について確実なことをいうことはできない。

山田・川崎

binary mixture における linear な shear viscosity の計算において continued fraction を適用すると、critical anomaly が存在しなくなる。しかし、現象論を用いると shear viscosity は ϵ^{-1} で、臨界点で anomaly を示す。実験は後者を支持するようと思われる。

(40), (41) 式において示されるその種の発散が実際の体系において真のものか否かはこの論文の範囲では、いうことができないように見える。この問題は将来のものとして残しておく。

終りに、常々御討論、御指導戴いている森教授に厚く感謝の意を表わしたい。

Appendix A

ここでは § 2 で導びいた stress tensor に対する表現 [(23)式] を、Mori の projection op.⁽¹⁴⁾ を使つてもう一度導びき、また、その結果に若干の comment をつけ加えておく。

時刻 $t=0$ において local equilibrium ensemble を仮定する。(平衡からずつと離れていてもかまわない)

$$f_i^N(t=0) = f_i^N = \frac{1}{Z} e^{-\beta [H+R(0)]} \quad (\text{A-1})$$

そして、 $t > 0$ に対しては次の式を得る。

$$f_i^N(t) = \frac{1}{Z} e^{-\beta [H+R(-t)]} \quad (\text{A-2})$$

ここで、Mori の方法⁽¹⁴⁾ を適用する。ここにおける困難は nonlinear problem においては、macroscopic parameter (velocity gradient etc.) の変化を consistent にみつけることができないということにある。

しかし、macroscopic parameter の変化が非常にゆつくりであるような quasi-stationary condition を考えることができれば、 f_0^N のかわりに f_i^N をとつて Mori の理論を使うことができる。

それゆえ

$$R(-t) = R_{-t} + R'(-t) \quad (A-3)$$

$$R_{-t} = \tilde{\mathcal{P}}_l R(-t), \quad R'(-t) = (1 - \tilde{\mathcal{P}}_l) R(-t) \quad (A-4)$$

$\tilde{\mathcal{P}}_l$ は (A-7) で定義される projection op.

$t=0$ に対しては

$$R_{-t} = R(0), \quad R'(0) = 0_0 \quad (A-5)$$

Mori に従つて

$$R'(-t) = -i \int_0^t ds e^{-i(t-s)(1-\tilde{\mathcal{P}}_l)L} (1-\tilde{\mathcal{P}}_l)L \tilde{\mathcal{P}}_l R(-s) \quad (A-6)$$

ここで

$$\tilde{\mathcal{P}}_l G \equiv A^* \cdot \langle AA^* \rangle_l^{-1} \langle AG \rangle_{l_0} \quad (A-7)$$

$\langle \rangle_l$ は $R_{-t} \cong R(0)$ なる quasi stationary なもとで f_l^N に関する平均である。また、 A はすべての macrovariables の組で作られた column matrix で A^* はその conjugate matrix。

ゆえに $f^N(t)$ は

$$f^N(t) = f_l^N \exp \left[\beta \int_0^t e^{-i(t-s)(1-\tilde{\mathcal{P}}_l)L} (1-\tilde{\mathcal{P}}_l) iL \tilde{\mathcal{P}}_l R(-s) ds \right] \quad (A-8)$$

ここで次のように R をおく。

$$R \equiv -\int \mathbf{j}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{v}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \rho(\mathbf{r}) v^2(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (A-9)$$

$$\therefore \dot{R} \equiv -\int \mathbf{J}_V^*(\mathbf{r}) : \nabla \mathbf{v}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \sum_{\alpha\beta} [\mathbf{j}_\alpha(\mathbf{r}) - \mathbf{v}_\alpha(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r})]$$

$$\times \mathbf{v}_\beta(\mathbf{r}) \frac{\partial \mathbf{v}_\alpha(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}_\beta} d\mathbf{r} \quad (A-10)$$

Projection operator $\tilde{\mathcal{P}}_l$ を定義するとき、同等なものであれば A と

山田・川崎

して何をとつてもかまわないはずである。それで A, A^* のかわりに、 $U^{-1}A, U^{-1}A^*$ をとろう。(Uは §22 で導入した "cannonical 変換" の op. である)

それで

$$\begin{aligned}\tilde{\mathcal{Q}}_I G &= U^{-1} A^* \langle (U^{-1} A) (U^{-1} A^*) \rangle_I^{-1} \langle (U^{-1} A) G \rangle_I \\ &= U^{-1} A^* \langle A A^* \rangle_0^{-1} \langle A U G \rangle_0 = U^{-1} \tilde{\mathcal{Q}}_0 U G\end{aligned}\quad (A-11)$$

ここで § 2(2)式を用いた。 $\tilde{\mathcal{Q}}_0$ は平衡 ensemble における projection op. である。

quasi-stationary state においては

$$\tilde{\mathcal{Q}}_I R(-s) = R_{-s} \cong R(0) \quad (A-12)$$

それ故 (A-8) は次のようになる。

$$f^N(t) = f_I^N \exp \left[\beta \int_0^t e^{-i(t-s)(1-\tilde{\mathcal{Q}}_I)L} (1-\tilde{\mathcal{Q}}_I) \dot{R}(0) ds \right] \quad (A-13)$$

$$(1-\tilde{\mathcal{Q}}_I) \dot{R} = -f(1-\tilde{\mathcal{Q}}_I) J_V^*(r) : \nabla v(r) dr$$

$$[\because \tilde{\mathcal{Q}}_I j\alpha = j\alpha, \tilde{\mathcal{Q}}_I \rho(r) = \rho(r)]$$

$$= -f(1-\tilde{\mathcal{Q}}_I) U^{-1} J^*(r) : \nabla v(r) dr$$

$$= -U^{-1} f(1-\tilde{\mathcal{Q}}_0) J^*(r) : \nabla v(r) dr \quad (A-14)$$

それ故、 J_V^* の平均は

$$\begin{aligned}\overline{J_V^*} &= \langle J_V^* \exp \left[-\beta \int_0^t ds e^{-i(t-s)(1-\tilde{\mathcal{Q}}_I)L} U^{-1} (1-\tilde{\mathcal{Q}}_0) f J_V^*(r) : \nabla v(r) dr \right] \rangle_I \\ &= \langle J^* \exp \left[-\beta \int_0^t ds e^{-i(t-s)(1-\tilde{\mathcal{Q}}_0)(L+dL')} (1-\tilde{\mathcal{Q}}_0) f J^*(r) : \nabla v(r) dr \right] \rangle_0\end{aligned}\quad (A-15)$$

もし $\nabla v \equiv d = \text{constant tensor}$ とすると

$$\overline{J_V^*} = \frac{1}{V} \langle I^* \exp \left[-\beta \int_0^t ds \exp \{ -i(t-s)(1-\tilde{\mathcal{Q}}_0)(L+dL') \} (1-\tilde{\mathcal{Q}}_0) I^* : d \right] \rangle_0 \quad (A-16)$$

(ここで $I^* \equiv \int J^*(r) dr$)

さらに、 $\partial v_y / \partial x = d$ 以外の d の成分がないとすると

$$\overline{J^{xy}} = \frac{1}{V} \langle I^{xy} \exp \left[-\beta \int_0^t ds \exp \{ -i(t-s)(1-\tilde{\mathcal{T}}_0)(L+dL') \} I^{xy} d \right] \rangle_0 \quad (A-17)$$

$$(I^{xy} \equiv \int J^{xy} dr)$$

$$iL' = \sum_i (x_i \frac{\partial}{\partial y_i} - p_i^x \frac{\partial}{\partial p_i^y})_0$$

または

$$\overline{J^{xy}} = \frac{1}{V} \langle I^{xy} \exp \left[-\beta \int_0^t ds \exp \{ -is(1-\tilde{\mathcal{T}}_0)(L+dL') \} I^{xy} d \right] \rangle_0$$

$$\cong \frac{1}{V} \langle I^{xy} \exp \left[-\beta \int_0^\infty ds \exp \{ -is(1-\tilde{\mathcal{T}}_0)(L+dL') \} I^{xy} d \right] \rangle_0$$

$$= -\eta(d) d \quad (A-18)$$

ここで

$$\begin{aligned} \eta(d) &= \frac{1}{Vd} \langle I^{xy} \{ 1 - \exp \{ -\beta d \int_0^\infty ds (\exp -is(1-\tilde{\mathcal{T}}_0)(L+dL')) I^{xy} \} \} \rangle_0 \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\beta^n (-d)^{n-1}}{Vn!} \langle I^{xy} \left[\int_0^\infty ds \exp \{ -is(1-\tilde{\mathcal{T}}_0)(L+dL') \} I^{xy} \right]^n \rangle_0 \end{aligned} \quad (A-19)$$

ここで $\tilde{\mathcal{T}}_0$ の効果を考えよう。

I^{xy} は translational invariance の性質をもっている。即ち

$$I^{xy}(\mathbf{r}_i \rightarrow \mathbf{r}_i + \mathbf{a}) = I^{xy}(\mathbf{r}_i) \quad (A-20)$$

同じことは次のような量についてもいえる。

$$(iL)^n (iL')^m (iL)^l (iL')^o \dots I^{xy} \quad (A-21)$$

translational invariance な任意な量 G に対して次の式を得る。

$$\tilde{\mathcal{T}}_0 G = A_0^* \langle A_0 A_0^* \rangle^{-1} \langle A_0 G \rangle$$

山田・川崎

ここで A_0, A_0^* は波数 q を持つ macro な変数 A_q, A_q^* の $q \rightarrow 0$ の limit である。

それ故

$$\tilde{\mathcal{D}}_0 iL G = A_0^* \langle A_0 A_0^* \rangle^{-1} \langle A_0 \dot{G} \rangle = -A_0^* \langle A_0 A_0^* \rangle^{-1} \langle \dot{A}_0 G \rangle = 0^{(*)}$$

なぜならば、運動の定数と結びつく macro な変数 A_q に対しては $\dot{A}_0 = 0$ である。それ故 (A-18) 式で $(1 - \tilde{\mathcal{D}}_0) L$ は L でおきかえてよい。

次に $(1 - \tilde{\mathcal{D}}_0) L'$ における $\tilde{\mathcal{D}}_0$ の効果をみてみよう。(A-18) で dL' について展開すると次の形の項があらわれる。

$$\langle F(t_1) (1 - \tilde{\mathcal{D}}_0) iL' G(t_2) \rangle_0 \quad t_2 < 0, t_1 > 0 \quad (A-22)$$

$t_1 \rightarrow \infty$ に対して

$$\langle F(t_1) (1 - \tilde{\mathcal{D}}_0) iL' G(t_2) \rangle_0 \rightarrow \langle F(t_1) \rangle_0 \langle (1 - \tilde{\mathcal{D}}_0) iL' G(t_2) \rangle_0 \quad (A-23)$$

これは $(1 - \tilde{\mathcal{D}}_0)$ があることによつて保証されている。それで

$$\begin{aligned} \langle F(t_1) \tilde{\mathcal{D}}_0 iL' G(t_2) \rangle_0 &= \langle F(t_1) A_0^* \rangle_0 \cdot \langle A_0 A_0^* \rangle^{-1} \cdot \langle A_0 iL' G(t_2) \rangle_0 \\ &= \langle F(0) A_0^* \rangle_0 \cdot \langle A_0 A_0^* \rangle^{-1} \cdot \langle A_0 iL' G(t_2) \rangle_0 \end{aligned} \quad (A-24)$$

$$\therefore \langle F(t_1) A_0^* \rangle_0 = \langle F(0) A_0^* (-t_1) \rangle_0 = \langle F(0) A_0^* \rangle_0$$

(A-24) は t_1 によらないから $t_1 \rightarrow \infty$ に対しては必ずしも消えない。だからもし $\langle F(t_1) iL' G(t_2) \rangle_0$ が $t_1 \rightarrow \infty$ で消えないとすると $\langle F(t_1) iL' G(t_2) \rangle_0$ のこの部分は (A-23) 式の $\langle F(t_1) \tilde{\mathcal{D}}_0 iL' G(t_2) \rangle_0$ と cancel しなくてはならない。しかし、もし、 $\langle F(t_1) iL' G(t_2) \rangle_0$ が $t_1 \rightarrow \infty$ で消えるとすると $(1 - \tilde{\mathcal{D}}_0) iL'$ における $\tilde{\mathcal{D}}_0$ を無視することができる。この論文で扱っている

(*)これ以後この Appendix では任意の量 $G(t)$ の時間発展は Liouville op. iL に支配されるとした。

$\eta(d)$ の計算は後者の場合であると考えることができる。(実際に diffusion eq. を考えたことによつてそうなつていように見える)

Appendix B

(21) の 2 行目の証明

$$U i L G(\mathbf{r}_i \mathbf{p}_i; \mathbf{r}) = \left\{ \sum_i \frac{\mathbf{p}_i + m_i \mathbf{v}(\mathbf{r}_i)}{m_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} + \sum \mathbf{F}_i \cdot \frac{\partial}{\partial [\mathbf{p}_i + m_i \mathbf{v}(\mathbf{r}_i)]} \right\} \\ \times G(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i + m_i \mathbf{v}(\mathbf{r}_i)) \quad (\text{B-1})$$

(B-1) の右辺の $\partial/\partial \mathbf{r}_i$ は、 G 中の $\mathbf{v}$ には、operate しない。これを、それにも operate するようにすると、右辺は

$$\left\{ \sum_i \frac{\mathbf{p}_i + m_i \mathbf{v}(\mathbf{r}_i)}{m_i} \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} - m_i \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \mathbf{v}(\mathbf{r}_i) \cdot \right) \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \right) + \sum \mathbf{F}_i \frac{\partial}{\partial [\mathbf{p}_i + m_i \mathbf{v}(\mathbf{r}_i)]} \right\} \\ \times G(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i + m_i \mathbf{v}(\mathbf{r}_i)) = i(L + dL') U G \quad (\text{B-2})$$

ただし、 $\mathbf{F}_i$ は、 i 番目の particle に働く力である。

ここで $v_y(\mathbf{r}_i) = x_i d$ を使うと

$$iL' = \sum_j \left(x_j \frac{\partial}{\partial y_j} - p_j^x \frac{\partial}{\partial p_j^y} \right)$$

次に density function $G(\mathbf{r}, t)$ を考える。その形は

$$G(\mathbf{r}) = \sum_i g_i \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) \quad (\text{B-3})$$

但し、 g_i は、 i 番目に粒子に関する量で、 $\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i$ によらない定数 (mass, charge, etc.)。

Lioville op. 中の $\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i$ を時刻 t (この時間発展は、Lioville op. $i(L + dL')$ によつて支配されと考える) の $\mathbf{r}_i(t), \mathbf{p}_i(t)$ でおきかえた

山田・川崎

ものを、 L^t, L'^t と記すことにする。 G の $i(L+dL')$ で記述される時間変化は

$$\begin{aligned}\frac{\partial G(\mathbf{r}, t)}{\partial t} &= i(L+dL')G(\mathbf{r}, t) = i(L^t+dL'^t)G(\mathbf{r}, t) \\ &= iL^t G(\mathbf{r}, t) - dx \frac{\partial}{\partial y} G(\mathbf{r}, t)\end{aligned}\quad (\text{B-4})$$

書き直して

$$\frac{\partial G(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + dx \frac{\partial}{\partial y} G(\mathbf{r}, t) = iL^t G(\mathbf{r}, t) \quad (\text{B-4})'$$

ここで (B-4) の 1 行目から 2 行目に行くには次のようにすればよい。

$$\begin{aligned}iL'^t G(\mathbf{r}, t) &= iL'^t \sum_i g_i \delta(\mathbf{r}_i^t - \mathbf{r}) \\ &= \sum_i x_i^t \frac{\partial}{\partial y_i^t} g_i \delta(\mathbf{r}_i^t - \mathbf{r}) \\ &= - \sum_i x \frac{\partial}{\partial y} g_i \delta(\mathbf{r}_i^t - \mathbf{r}) \\ &= -x \frac{\partial}{\partial y} G(\mathbf{r}, t)\end{aligned}\quad (\text{B-5})$$

(B-4)' 式より分るとく、 idL' による時間変化は、流体方程式にでてくる drift term による変化を与える。

Appendix C

Connected average (Cumulant average)

local equilibrium distribution と真の分布とはもともとの定義からも明らかごとく

$$\int d\mathbf{x}^N r^N(t) = \int d\mathbf{x}^N f_l^N \quad (\text{C-1})$$

これは (10) を用いて書き直すと

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\beta n}{n!} \int_0^t ds_1 \cdots \int_0^t ds_n \langle \dot{R}(-s_1) \cdots \dot{R}(-s_n) \rangle_t \quad (C-2)$$

(C-2) は (23) 式を導いたと同様にして次のようになる。

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-\beta d)^n}{n!} \int_0^{\infty} ds_1 \cdots \int_0^{\infty} ds_n \langle \tilde{I}^{xy}(-s_1) \cdots \tilde{I}^{xy}(-s_n) \rangle_0 = 0 \quad (C-3)$$

また (23) 式は connected average の定義により書き直して

$$\begin{aligned} & \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-\beta d)^n}{n!} \int_0^{\infty} ds_1 \cdots \int_0^{\infty} ds_n \langle I^{xy} \tilde{I}^{xy}(-s_1) \cdots \tilde{I}^{xy}(-s_n) \rangle_0 \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-\beta d)^n}{n!} \int ds_1 \cdots ds_n \{ n \langle I^{xy} \tilde{I}^{xy}(-s_1) \rangle_{0C} \langle \tilde{I}^{xy}(-s_2) \cdots \tilde{I}^{xy}(-s_n) \rangle_0 \\ &+ \frac{n(n-1)}{2} \langle I^{xy} \tilde{I}^{xy}(-s_1) \tilde{I}^{xy}(-s_2) \rangle_{0C} \langle \tilde{I}^{xy}(-s_3) \cdots \tilde{I}^{xy}(-s_n) \rangle_0 \\ &+ \cdots + n C_i \langle I^{xy} \tilde{I}^{xy}(-s_1) \cdots \tilde{I}^{xy}(-s_i) \rangle_{0C} \langle \tilde{I}^{xy}(-s_{i+1}) \cdots \tilde{I}^{xy}(-s_n) \rangle_0 \\ &+ \cdots \} \end{aligned}$$

(和をならべ変えると)

$$\begin{aligned} &= (-\beta d) \int ds_1 \langle I^{xy} \tilde{I}^{xy}(-s_1) \rangle_{0C} \left(1 + \sum_{n=2}^{\infty} \frac{(-\beta d)^{n-1}}{(n-1)!} \int ds_2 \cdots ds_n \langle \tilde{I}^{xy}(-s_2) \cdots \right. \\ &\quad \left. \cdots \tilde{I}^{xy}(-s_n) \rangle_0 \right) \\ &+ \cdots + (-\beta d)^i \int ds_1 \cdots ds_i \langle I^{xy} \tilde{I}^{xy}(-s_1) \cdots \tilde{I}^{xy}(-s_i) \rangle_{0C} \times \{ 1 + \\ &\quad \sum_{n=i+1}^{\infty} \frac{(-\beta d)^{n-i}}{(n-i)! i!} \langle \tilde{I}^{xy}(-s_{i+1}) \cdots \tilde{I}^{xy}(-s_n) \rangle_0 \} + \cdots \\ &= \frac{(-\beta d)}{1!} \int ds_1 \underbrace{\langle I^{xy} \tilde{I}^{xy}(-s_1) \rangle_{0C}}_{\langle I^{xy} \tilde{I}^{xy}(-s_1) \rangle_{0C}} \times \left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-\beta d)^n}{n!} \int ds_1 \cdots ds_n \langle \tilde{I}^{xy}(-s_1) \cdots \tilde{I}^{xy}(-s_n) \rangle_0 \right) \end{aligned}$$

山田・川崎

$$+ \dots + \frac{(-\beta d)^i}{i!} \int ds_1 \dots ds_i \langle I^{xy} \tilde{I}^{xy}(-s_1) \dots \tilde{I}^{xy}(-s_i) \rangle_{0C} (1 + \dots + \frac{(-\beta d)^n}{n!} \int ds_1 \dots ds_n \langle \tilde{I}^{xy}(-s_1) \dots \tilde{I}^{xy}(-s_n) \rangle_0) + \dots \quad (C-4)$$

(C-3) より (C-4) は

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-\beta d)^n}{n!} \int ds_1 \dots ds_n \langle I^{xy} \tilde{I}^{xy}(-s_1) \dots \tilde{I}^{xy}(-s_n) \rangle_{0C}$$

ここで $\langle I^{xy} \tilde{I}^{xy}(-s_1) \dots \tilde{I}^{xy}(-s_n) \rangle_{0C}$ は互に統計的に独立でない $\tilde{I}^{xy}(-s_i)$ の部分の積の平均、即ち cumulant average である。

Appendix D

以下の計算を行う際必要な δ -fn. の性質を書いておくと任意の函数 $f(x)$ に対して

$$\textcircled{1} \quad f(x') \delta(x-x') = f(x) \delta(x-x')$$

$$\textcircled{2} \quad \frac{\partial}{\partial x'} \{ f(x') \delta(x-x') \} = -f(x) \frac{\partial}{\partial x} \delta(x-x')$$

(32) 式の計算

(30) 式に (25) 式 (28) 式を入れると

$$\eta_1(d) = \frac{1}{V} \left(\frac{(2\pi)^6}{V} f \right)^2 \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} k'_x k'_y k_x k_y O_p^d(\mathbf{k}) \langle c_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}} - \langle c_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}} \rangle_0 \rangle \times (c_{\mathbf{k}'} c_{-\mathbf{k}'} - \langle c_{\mathbf{k}'} c_{-\mathbf{k}'} \rangle_0) \rangle_{0C} \quad (D-1)$$

ところで右辺の平均に R.P.A. を用いると

$$\begin{aligned} & \langle (c_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}} - \langle c_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}} \rangle_0) (c_{\mathbf{k}'} c_{-\mathbf{k}'} - \langle c_{\mathbf{k}'} c_{-\mathbf{k}'} \rangle_0) \rangle_{0C} \\ &= \langle |c_{\mathbf{k}}|^2 \rangle^2 \{ \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}') + \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \} \end{aligned} \quad (D-2)$$

よつて (D-1) は

$$\eta_1(d) = \frac{2}{V} \left(\frac{(2\pi)^6}{V} f \right)^2 \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} k_x' k_y' k_x k_y O_p^{-d}(\mathbf{k}) \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \times \langle |c_{\mathbf{k}}|^2 \rangle^2 \quad (\text{D-3})$$

factor 2 は (D-2) 式で分るように R.P.A. で平均をとるときに、 $\mathbf{k}$ と $\mathbf{k}'$ を結ぶか、 $\mathbf{k}$ と $-\mathbf{k}'$ を結ぶかの 2 通りあるところからきている。

δ -fn. の性質①を使うと (D-3) は

$$\begin{aligned} \eta_1(d) &= \frac{2}{V} \left(\frac{(2\pi)^6}{V} f \right)^2 \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} k_x k_y O_p^{-d}(\mathbf{k}) k_x' k_y' \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \langle |c_{\mathbf{k}}|^2 \rangle^2 \\ &= \frac{2}{V} \left(\frac{(2\pi)^6}{V} f \right)^2 \sum_{\mathbf{k}} k_x k_y O_p^{-d}(\mathbf{k}) k_x k_y \langle |c_{\mathbf{k}}|^2 \rangle^2 \end{aligned} \quad (\text{D-4})$$

Q.E.D.

(33) 式の計算

$$\eta_n(d) = \frac{\beta^n (-d)^{n-1}}{n! V} \int_0^\infty dt_1 \cdots \int_0^\infty dt_n \langle I^{xy} I^{xy}(-t_1) \cdots I^{xy}(-t_n) \rangle_{0c} \quad (\text{D-5})$$

先に進む前に δ -fn. の性質を用いて次のことが証明できる。特にここでは $n=2$ の場合にでてくる形をやるが一般のときも同様である。

$$\begin{aligned} & \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{k}''} k_x k_y k_x' k_y' k_x'' k_y'' O_p^{-d}(\mathbf{k}) O_p^{-d}(\mathbf{k}') \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \delta(\mathbf{k}' - \mathbf{k}'') f(\mathbf{k}) \\ &= \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{k}''} k_x k_y k_x' k_y' O_p^{-d}(\mathbf{k}') k_x'' k_y'' \delta(\mathbf{k}' - \mathbf{k}'') \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') f(\mathbf{k}) \\ &= \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} k_x k_y k_x' k_y' O_p^{-d}(\mathbf{k}) O_p^{-d}(\mathbf{k}') k_x' k_y' \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') f(\mathbf{k}) \end{aligned}$$

($\because$ 性質①より)

$$= \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} k_x k_y O_p^{-d}(\mathbf{k}) f(\mathbf{k}) k_x' k_y' O_p^{-d}(\mathbf{k}') k_x k_y \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$$

($\because$ 性質①より)

$$= \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} k_x k_y O_p^{-d}(\mathbf{k}) f(\mathbf{k}) k_x k_y k_x' k_y' O_p^{-d}(\mathbf{k}') \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \quad (\text{D-6})$$

山田・川崎

ここで特に次のことを示すことができる。

$$\begin{aligned}
 & k'_x k'_y \frac{1}{\mathcal{D}_{k'}} S_{k'} \frac{1}{\mathcal{D}_k} \delta(k-k') \\
 &= k'_x k'_y \frac{1}{\mathcal{D}_{k'}} S_{k'} \frac{1}{\mathcal{D}_k} \delta(k-k') \quad (\because \text{性質①より}) \\
 &= -k'_x k'_y \frac{1}{\mathcal{D}_{k'}} \frac{1}{\mathcal{D}_k} S_k \delta(k-k') \quad (\because \text{性質②より}) \\
 &= -\frac{1}{\mathcal{D}_k} S_k k'_x k'_y \frac{1}{\mathcal{D}_{k'}} \delta(k-k') \\
 &= -\frac{1}{\mathcal{D}_k} S_k \frac{1}{\mathcal{D}_k} k_x k_y \delta(k-k') \quad (\because \text{性質①より}) \quad \text{(D-7)}
 \end{aligned}$$

一般に

$$\begin{aligned}
 & k'_x k'_y O_p^{-d}(k') \delta(k-k') \\
 &= O_p^d(k) k_x k_y \delta(k-k') \quad \text{(D-8)}
 \end{aligned}$$

(D-8)を用いると(D-6)は

$$\begin{aligned}
 & \sum_{k, k'} k_x k_y O_p^{-d}(k) f(k) k_x k_y O_p^d(k) k_x k_y \delta(k-k') \\
 &= \sum_k k_x k_y O_p^{-d}(k) [f(k) k_x k_y \{O_p^d(k) k_x k_y\}] \quad \text{(D-9)}
 \end{aligned}$$

(D-9) 進はもつと沢山の変数があるときも同じ操作のくりかえしで同様のことが証明できる。

次に (33) 式の計算を行なう。(D-5) 式は、(25) と (28) を用いて

$$\begin{aligned}
 \eta_n(d) &= \frac{\beta^n (-d)^{n-1}}{n! V} \left\{ \frac{(2\pi)^6}{V} f \right\}^{n+1} \sum_{k_1, k_2, \dots, k_{n+1}} k_{1x} k_{1y} k_{2x} k_{2y} \dots k_{n+1,x} k_{n+1,y} \\
 &\times O_p^{-d}(k_1) \dots O_p^{-d}(k_{n+1}) < (c_{k_1} c_{-k_1} - < c_{k_1} c_{-k_1} >_0) \dots (c_{k_{n+1}} c_{-k_{n+1}} - \\
 &\quad - < c_{k_{n+1}} c_{-k_{n+1}} >_0) >_0
 \end{aligned}$$

$$= \frac{\beta^n (-d)^{n-1}}{n! V} \left\{ \frac{(2\pi)^6}{V} f \right\}^{n+1} S_n \sum_{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_{n+1}} k_{1x} k_{1y} \dots k_{n+1x} k_{n+1y} O_p^{-d}(\mathbf{k}_1) \dots O_p^{-d}(\mathbf{k}_{n+1}) \delta(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \delta(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3) \dots \delta(\mathbf{k}_n - \mathbf{k}_{n+1}) < |c_{\mathbf{k}}|^2 >^{n+1} \quad (\text{D-10})$$

ここで S_n は "対称数" で R.P.A. では多変数の平均を2変数の積の平均でおきかえ、しかも平均が connected average であるために2つの変数を片はしから $< |c_{\mathbf{k}}|^2 >$ でおきかえていくときに、部分的に閉じずに全体で1つの輪を作することを要請されているために生じた。

だから S_n は次のようにして計算できる。(n+1)個のものを環状にならべる仕方は $n!$ 通り。うらがえしは同じものとして数えるから、それは結局 $n!/2$ 通り。そして、(n+1)個の環を成している部分のうちの1つの $\mathbf{k}$ あるいは $-\mathbf{k}$ のどちらからか出発していつて、2体ずつの pair を全体として1つの輪を成すようにする仕方は 2^n 通り。(環の各頂点に + or - のいずれかがあ

るから)

$$S_n = \frac{n!}{2} \times 2^n = 2^{n-1} n! \quad (\text{D-11})$$

(D-9) を一般化したものと (D-11) を用いて (D-10) は

$$\eta_n(d) = \frac{2^{n-1} \beta^n (-d)^{n-1}}{V} \left\{ \frac{(2\pi)^6}{V} f \right\}^{n+1} \sum_{\mathbf{k}} k_x k_y O_p^{-d} [k_x k_y < |c_{\mathbf{k}}|^2 >^{n+1} \times \{ O_p^d k_x k_y \}^{n-1}] \quad (\text{D-12})$$

Reference

- 1) W. Botch & M. Fixman, J. Chem. Phys. 36 3100 (62')
- 2) M. Fixman, J. Chem. Phys. 36 310 (62')
- 3) K. Kawasaki, Phys. Rev. 150 291 (66')
- 4) J. Deutch and R. Zwanzig, (to be published)
- 5) H. Mori, Phys. Rev. 112 1829 (58')

山田・川崎

- 6) J. G. Kirkwood, J. Chem. Phys. 14 180 (46')
M. S. Green, J. Chem. Phys. 20 1281 (52'); *ibid.* 22 398 (54')
- 7) J. M. Luttinger, Phys. Rev. 135A 1505 (64')
- 8) J. L. Jackson & P. Mazur, Physica 30 2295 (64')
- 9) E. W. Montroll, Rendiconti Della Scuola Internazionale Di Fisica Enrico Fermi X 217 (Societa Italiana Di Fisica, Bologna, 1960)
- 10) Kubo, Yokota & Nakajima, J. Phys. Soc. Japan 12 1203 (57')
- 11) K. Kawasaki & M. Tanaka, J. Phys. Soc. London (to published)
- 12) H. Mori, Prog. Theo. Phys 34 399 (65')
- 13) 福山豊 (私信)
- 14) H. Mori, Prog. Theor. Phys. 33 423 (1965)