PHYSICAL KINETICS[1]

辻 勇吹樹

2025 年 7 月 6 日

KINETIC THEORY OF GASES

19. Fluctuations of the distribution function in an equilibrium gas

本節では統計学的平衡のガスでの分布関数や数密度のゆらぎ $\delta f, \delta N$ について考える。そこでまず相関関数を導入する。

$$\langle \delta f(t_1, \boldsymbol{r}_1, \Gamma_1)\, \delta f(t_2, \boldsymbol{r}_2, \Gamma_2) \rangle \tag{19.1}$$

ここでガスは平衡状態にあるため始点や終点は存在せず、時間の差のみが重要になる。また一様とすると $\boldsymbol{r} = \boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2$ だけが重要になる。

$$\langle \delta f(t, \boldsymbol{r}, \Gamma_1)\, \delta f(0, 0, \Gamma_2) \rangle \tag{19.2}$$

(さらに等方とすると距離 $|\boldsymbol{r}|$ だけが重要になる。) またこの式を Γ で積分すると

$$\langle \delta N(t, \boldsymbol{r})\, \delta N(0, 0) \rangle = \int \langle \delta f(t, \boldsymbol{r}, \Gamma_1)\, \delta f(0, 0, \Gamma_2) \rangle \mathrm{d}\Gamma_1 \mathrm{d}\Gamma_2 \tag{19.3}$$

として粒子数密度ゆらぎの相関関数が得られる。

また相関を考える距離 r は平均自由行程 l よりも大きい場合は流体力学的に計算できて、そのような場合を今回は考える。l よりも小さい場合は運動学的な計算が必要になる。

次に対称性について考える。相関関数は時間差、距離 (のベクトル) だけに依存しているため、始点には依存しない。すなわち Γ_1 の方を原点にとって

$$\langle \delta f(t, \boldsymbol{r}, \Gamma_1)\, \delta f(0, 0, \Gamma_2) \rangle = \langle \delta f(-t, -\boldsymbol{r}, \Gamma_2)\, \delta f(0, 0, \Gamma_1) \rangle \tag{19.4}$$

とすることもできる。また平衡状態であるため時間反転で相関関数は変化しない。

$$\langle \delta f(t, \boldsymbol{r}, \Gamma_1)\, \delta f(0, 0, \Gamma_2) \rangle = \langle \delta f(-t, \boldsymbol{r}, \Gamma_1^T)\, \delta f(0, 0, \Gamma_2^T) \rangle \tag{19.5}$$

続いて (19.2) 式で $t = 0$ としたもの、すなわち同時刻での相関を考える。ゆらぎが起きた時刻にはそのゆらぎは繋がってる分子同士でだけ情報が伝わる。したがって分子間力の及ぶ範囲にのみ同時刻のゆらぎは相関し合えない。そのような距離 (分子半径 d くらい?) は今回の系では十分小さいため平衡状態での同時刻のゆらぎの相関はゼロである。一方 20 節で述べられるように、非平衡状態では必ずしもゼロにはならない。

このような分子間力の及ぶ距離よりも大きいスケールで同時刻の相関がないとき、相関関数はデルタ関となる。同じ位置、かつ同じ状態 (Γ) でなければ相関しない。このときの係数は位相空間の 1 点の分布関数の平均 2 乗ゆらぎであり、平衡状態の理想気体では分布関数の平均に一致する。(Appendix.12 参照)

$$\langle \delta f(0, \boldsymbol{r}, \Gamma_1)\, \delta f(0, 0, \Gamma_2) \rangle = \bar{f}(\Gamma_1)\delta(\boldsymbol{r})\delta(\Gamma_1 - \Gamma_2) \tag{19.6}$$

次に同時刻でない相関を考える。これは位相空間上でゆらぎにあった粒子は別時刻には別の位置にあるため、相関が生じうる。一般に解くことはできないが、準定常ゆらぎで次のように求めていく。準定常ゆらぎは、物理量 x の平衡値の成立する緩和時間が不完全平衡の成立する緩和時間よりも十分長い場合である。すなわちある平衡値からのゆらぎの平均よりも大きな値を x が持ったとき、その平衡状態への緩和過程は速やかにおこなわれ、x の値のみで決まる $\dot{x} = \dot{x}(x)$ とする。いくつかの成分があるときは係数 λ_{ab} を用いて

$$\dot{x}_a = -\sum_n \lambda_{ab} x_b \tag{19.7}$$

とする。相関関数も同様に

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle x_a(t) x_c(t) \rangle = -\sum_b \lambda_{ab} \langle x_b(t) x_c(t) \rangle \tag{19.8}$$

となる。$t = 0$ では先程述べたように解けないため、この微分方程式は $t > 0$ のみ解くことができる。$t < 0$ の場合は (19.5) 式で示した対称性より

$$\langle x_a(t) x_b(0) \rangle = \langle x_a(-t) x_b(0) \rangle \tag{19.9}$$

を用いればよい。

そして今回の場合 $x \to \delta f$ であり、線形化したボルツマン方程式より (19.8) 式の微分方程式は次の微積分方程式になる。

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \boldsymbol{v}_1 \cdot \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}} - \hat{I}_1 \right) \langle \delta f(t, \boldsymbol{r}, \Gamma_1)\, \delta f(0, 0, \Gamma_2) \rangle = 0 \tag{19.10}$$

$\hat{I}_1$ はボルツマン方程式右辺の衝突項 (6.5) 式に対応する成分の演算子で

$$\hat{I}_1 g(\Gamma_1) = \int w(\Gamma_1, \Gamma; \Gamma_1', \Gamma')[\bar{f}_1' g_1' + \bar{f}' g' - \bar{f}_1 g_1 - \bar{f} g]\mathrm{d}\Gamma \mathrm{d}\Gamma_1 \mathrm{d}\Gamma' \tag{19.11}$$

となる。(19.6) 式の $t=0$ におけるデルタ関数の式を初期条件に (19.10)(19.11) を解き、$-t$ 方向には (19.4) の対称性を用いることで相関関数の時間発展を完全に解くことができる。

また**ゆらぎのスペクトル関数**と呼ばれる、ゆらぎをフーリエ変換したものもよく用いられる。

$$(\delta f_1 \delta f_2)_{\omega \boldsymbol{k}} = \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}t \int \langle \delta f(t, \boldsymbol{r}, \Gamma_1)\, \delta f(0, 0, \Gamma_2) \rangle e^{-i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r} - \omega t)} \mathrm{d}^3 x \tag{19.12}$$

また上式とまぎらわしいが、各分布関数の摂動成分 δf をフーリエ変換したものどうしの相関関数も求めてみる。このとき簡単のために時間方向だけの逆フーリエ変換をすると

$$\varphi(t'-t) \equiv \langle \delta f(t') \delta f(t) \rangle = \int \langle \delta f_\omega \delta f_{\omega'} \rangle \exp[-i(\omega t + \omega' t)] \frac{\mathrm{d}\omega \mathrm{d}\omega'}{(2\pi)^2} \tag{1}$$

となる。相関関数が時間の差だけに依存する条件から、相関関数のフーリエ成分は $\omega - \omega' = 0$ のときのみ値を返す関数でなければならない。これは空間方向にも同様で距離 (のベクトル) だけに依存するためには

$$\langle \delta f_{\omega \boldsymbol{k}}(\Gamma_1)\, \delta f_{\omega \boldsymbol{k}}(\Gamma_2) \rangle = (2\pi)^4 \delta(\omega + \omega') \delta(\boldsymbol{k} + \boldsymbol{k}') (\delta f_1 \delta f_2)_{\omega \boldsymbol{k}} \tag{19.13}$$

と表される。これは $(\delta f_1 \delta f_2)_{\omega \boldsymbol{k}}$ の定義として考えることもできる。

それではこのスペクトル関数が満たす方程式を考える。その前に時間の範囲を $(-\infty, 0], [0, \infty)$ に分けて

$$(\delta f_1 \delta f_2)_{\omega \boldsymbol{k}} = (\delta f_1 \delta f_2)^{(+)}_{\omega \boldsymbol{k}} + (\delta f_1 \delta f_2)^{(+)}_{-\omega -\boldsymbol{k}} \tag{19.14}$$

$$(\delta f_1 \delta f_2)^{(+)}_{\omega \boldsymbol{k}} \equiv \int_0^{\infty} \mathrm{d}t \int \langle \delta f(t, \boldsymbol{r}, \Gamma_1)\, \delta f(0, 0, \Gamma_2) \rangle e^{-i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r} - \omega t)} \mathrm{d}^3 x \tag{19.15}$$

とする。(19.15) 式を逆フーリエ変換して (19.10) 式に代入するところであるが、(19.10) 式全体をフーリエ変換する。$\boldsymbol{r} \to \infty, t \to \infty$ で相関関数が 0 になるものとすると

$$\int_0^{\infty} \mathrm{d}t \int \frac{\partial \langle \delta f(t, \boldsymbol{r}, \Gamma_1)\, \delta f(0, 0, \Gamma_2) \rangle}{\partial t} e^{-i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r} - \omega t)} \mathrm{d}^3 x \tag{2}$$

$$= \int \left[\langle \delta f(t, \boldsymbol{r}, \Gamma_1)\, \delta f(0, 0, \Gamma_2) \rangle e^{-i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r} - \omega t)} \right]_{t=0}^{t=\infty} \mathrm{d}^3 x - i\omega (\delta f_1 \delta f_2)^{(+)}_{\omega \boldsymbol{k}} \tag{3}$$

$$= -\int \bar{f}(\Gamma_1) \delta(\boldsymbol{r}) \delta(\Gamma_1 - \Gamma_2) e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} \mathrm{d}^3 x - i\omega (\delta f_1 \delta f_2)^{(+)}_{\omega \boldsymbol{k}} \tag{4}$$

$$= -\bar{f}(\Gamma_1) \delta(\Gamma_1 - \Gamma_2) - i\omega (\delta f_1 \delta f_2)^{(+)}_{\omega \boldsymbol{k}} \tag{5}$$

同様に

$$\int_0^\infty \mathrm{d}t \int \boldsymbol{v_1} \cdot \frac{\partial \langle \delta f(t, \boldsymbol{r}, \Gamma_1)\, \delta f(0,0,\Gamma_2)\rangle}{\partial \boldsymbol{r}} e^{-i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)} \mathrm{d}^3 x \tag{6}$$

$$= \int_0^\infty \mathrm{d}t \int \boldsymbol{v_1} \cdot \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}} \left\{ \langle \delta f(t, \boldsymbol{r}, \Gamma_1)\, \delta f(0,0,\Gamma_2)\rangle e^{-i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)} \right\} \mathrm{d}^3 x + i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{v}_1)(\delta f_1 \delta f_2)^{(+)}_{\omega\boldsymbol{k}} \tag{7}$$

$$= i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{v}_1)(\delta f_1 \delta f_2)^{(+)}_{\omega\boldsymbol{k}} \tag{8}$$

となる。最後の式はスカラーとベクトルの積の発散の公式から第 1 項を表面積分に直すことができ、境界でゼロになるとして落とした。以上より

$$[i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{v}_1 - \omega) - \hat{I}_1](\delta f_1 \delta f_2)^{(+)}_{\omega\boldsymbol{k}} = \bar{f}(\Gamma_1)\delta(\Gamma_1 - \Gamma_2) \tag{19.16}$$

となる。両辺を Γ_2 で積分して $\Gamma_1 \to \Gamma$ とすると

$$[i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{v} - \omega) - \hat{I}](\delta f_1 \delta N)^{(+)}_{\omega\boldsymbol{k}} = \bar{f}(\Gamma) \tag{19.17}$$

となる。$(\delta N^2)_{\omega\boldsymbol{k}}$ を求めるには上式を Γ について 1 度積分することで解くことができる。

最後に別の方法で $(\delta N^2)_{\omega\boldsymbol{k}}$ を求める。弱い外場

$$U(t, \boldsymbol{r}) = U_{\omega\boldsymbol{k}} e^{i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)} \tag{19.18}$$

によって密度が

$$\delta N_{\omega\boldsymbol{k}} = \alpha(\omega, \boldsymbol{k}) U_{\omega\boldsymbol{k}} \tag{19.19}$$

と変化するとする。このとき揺動散逸定理より

$$(\delta N^2)_{\omega\boldsymbol{k}} = \hbar \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2T}\right) \operatorname{Im}\alpha(\omega, \boldsymbol{k}) \tag{9}$$

$$\approx \frac{2T}{\omega} \operatorname{Im}\alpha(\omega, \boldsymbol{k}) \quad (T \gg \hbar\omega) \tag{19.20}$$

と与えられる。詳しい導出はランダウの統計力学 1 の 122 節あたりを参照してほしい。このときボルツマン方程式は外場を考慮して

$$\frac{\partial}{\partial t}\delta f + \boldsymbol{v}\cdot\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}\delta f - \frac{\partial U}{\partial \boldsymbol{r}} \cdot \frac{\partial \bar{f}}{\partial \boldsymbol{v}} = \hat{I}\delta f \tag{10}$$

となる。数密度のゆらぎから分布関数も外場に線形に応答するので、フーリエ成分を次のように書く。

$$\delta f_{\omega\boldsymbol{k}}(\Gamma) = \chi_{\omega\boldsymbol{k}} U_{\omega\boldsymbol{k}} \tag{11}$$

先程のボルツマン方程式をフーリエ展開し、この式を代入する。$\bar{f}$ は平衡状態で時空間方向に一様であることと $U(t,\boldsymbol{r})$ は 1 つのモードであることを用いて

$$\int \mathrm{d}t \int \frac{\partial U}{\partial \boldsymbol{r}} \cdot \frac{\partial \bar{f}}{\partial \boldsymbol{v}} e^{-i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)} \mathrm{d}^3 x \tag{12}$$

$$= \int \mathrm{d}t \int iU_{\omega'\boldsymbol{k}'} \boldsymbol{k'} \cdot \frac{\partial \bar{f}}{\partial \boldsymbol{v}} e^{-i\left\{(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k'})\cdot\boldsymbol{r}-(\omega-\omega')t\right\}} \mathrm{d}^3 x \tag{13}$$

$$= iU_{\omega\boldsymbol{k}} \boldsymbol{k} \cdot \frac{\partial \bar{f}}{\partial \boldsymbol{v}} \delta(\omega-\omega')\delta(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k'})(2\pi)^2 \tag{14}$$

となる。残りの部分はさっきも求めたのと全く同様に求めることができる。式の後半に出てくるデルタ関数などは他の微分の式でも出てくるので落とすことができて

$$[i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{v}-\omega)-\hat{I}]\chi_{\omega\boldsymbol{k}}(\Gamma) = i\boldsymbol{k}\cdot\frac{\partial \bar{f}}{\partial \boldsymbol{v}} \tag{19.21}$$

となる。この式をまた揺動散逸定理を用いることでスペクトル相関関数は次のように求めることができる。

$$(\delta N^2)_{\omega\boldsymbol{k}} = \frac{2T}{\omega} \mathrm{Im} \int \chi_{\omega\boldsymbol{k}}(\Gamma)\mathrm{d}\Gamma \tag{19.22}$$

1 Problem 1

問: 平衡状態における単原子分子の密度の相関関数を求めよ。衝突は無視する。
解くべき方程式は (19.10) 式で $\hat{I}=0, \Gamma \to \boldsymbol{p}$ とした

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \boldsymbol{v}_1 \cdot \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}\right)\langle \delta f(t,\boldsymbol{r},\boldsymbol{p}_1)\,\delta f(0,0,\boldsymbol{p}_2)\rangle = 0 \tag{15}$$

である。この偏微分方程式の解は $F(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{v}_1 t)$ の形を持つ。初期条件

$$\langle \delta f(0,\boldsymbol{r},\boldsymbol{p}_1)\,\delta f(0,0,\boldsymbol{p}_2)\rangle = \bar{f}(\boldsymbol{p}_1)\delta(\boldsymbol{r})\delta(\boldsymbol{p}_1-\boldsymbol{p}_2) \tag{16}$$

を考えるとそのような解は

$$\langle \delta f(t,\boldsymbol{r},\boldsymbol{p}_1)\,\delta f(0,0,\boldsymbol{p}_2)\rangle = \bar{f}(\boldsymbol{p}_1)\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{v}_1 t)\delta(\boldsymbol{p}_1-\boldsymbol{p}_2) \tag{17}$$

と求められる。またフーリエ変換すると

$$\int \mathrm{d}t \int \delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{v}_1 t) e^{-i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)} \mathrm{d}^3 x = \int \mathrm{d}t e^{-i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{v}_1 t-\omega t)} \tag{18}$$

$$= 2\pi\delta(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{v}_1-\omega) \tag{19}$$

より

$$(\delta f_1 \delta f_2)_{\omega \boldsymbol{k}} = 2\pi \bar{f}(\boldsymbol{p}_1)\delta(\omega - \boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{v}_1)\delta(\boldsymbol{p}_1 - \boldsymbol{p}_2) \tag{20}$$

となる。数密度のゆらぎを計算するためには両辺を $\boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{p}_2$ で積分すればよい。まず実空間では

$$\begin{aligned}
\langle \delta N(t,\boldsymbol{r})\, \delta N(0,0)\rangle &= \int \bar{f}(\boldsymbol{p}_1)\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{v}_1 t)\delta(\boldsymbol{p}_1-\boldsymbol{p}_2)\mathrm{d}\boldsymbol{p}_1\mathrm{d}\boldsymbol{p}_2 &(21)\\
&= \int \bar{f}(\boldsymbol{p}_1)\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{v}_1 t)\mathrm{d}\boldsymbol{p}_1 &(22)\\
&= (m/t)^3 \times \bar{f}(\boldsymbol{p} = m\boldsymbol{r}/t) &(23)\\
&= \bar{N}\Big(\frac{m}{t}\Big)^3 \left(\frac{1}{2\pi mkT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mr^2}{2kTt^2}\right) &(24)
\end{aligned}$$

と求められる。一方位相空間でも同様に

$$\begin{aligned}
(\delta N^2)_{\omega \boldsymbol{k}} &= 2\pi \int \bar{f}(\boldsymbol{p}_1)\delta(\omega-\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{v}_1)\delta(\boldsymbol{p}_1-\boldsymbol{p}_2)\mathrm{d}\boldsymbol{p}_1\mathrm{d}\boldsymbol{p}_2 &(25)\\
&= 2\pi \int \bar{f}(\boldsymbol{p}_1)\delta(\omega-\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{v}_1)\mathrm{d}\boldsymbol{p}_1 &(26)
\end{aligned}$$

となる。ここで $\boldsymbol{p} = (p_{//}, \boldsymbol{p}_p erp)$ として波数に平行な 1 成分と垂直な 2 成分に分ける。すると

$$\begin{aligned}
(\delta N^2)_{\omega \boldsymbol{k}} &= 2\pi \int \bar{f}(\boldsymbol{p})\delta(\omega - kp_{//}/m)\mathrm{d}p_{//}\mathrm{d}\boldsymbol{p}_\perp &(27)\\
&= 2\pi(m/k)\int \bar{f}(p_{//} = m\omega/k, \boldsymbol{p}_\perp)\mathrm{d}\boldsymbol{p}_\perp &(28)\\
&= 2\pi\bar{N}\Big(\frac{m}{k}\Big)\frac{1}{(2\pi mk_BT)^{1/2}}\exp\left(-\frac{m\omega^2}{2k_BTk^2}\right) &(29)\\
&= \left(\frac{\bar{N}}{k}\right)\left(\frac{2\pi m}{k_BT}\right)^{1/2}\exp\left(-\frac{m\omega^2}{2k_BTk^2}\right) &(30)
\end{aligned}$$

となる。(24) 式をフーリエ変換しても求めることができるはずである。

2　Problem 2

問: 衝突積分を $\hat{I}_1 g = -g/\tau$,τ を定数として同様の計算をせよ。
(19.16) 式を問 1 と同様に単原子分子理想気体として変形すると

$$[i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{v}_1-\omega)+1/\tau](\delta f_1\delta f_2)^{(+)}_{\omega\boldsymbol{k}}=\bar{f}(\Gamma_1)\delta(\boldsymbol{p}_1-\boldsymbol{p}_2) \tag{31}$$

$$[-i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{v}_1-\omega)+1/\tau](\delta f_1\delta f_2)^{(-)}_{\omega\boldsymbol{k}}=\bar{f}(\Gamma_1)\delta(\boldsymbol{p}_1-\boldsymbol{p}_2) \tag{32}$$

となる。$(-)$ は (19.4) 式の対称性より (19.16) 式を求める過程で $t\to -t,\boldsymbol{r}\to -\boldsymbol{r}$ とすればよい。上式の [] は演算子ではないので割ることができて (19.14) 式より

$$(\delta f_1\delta f_2)_{\omega\boldsymbol{k}}=\frac{2\tau\bar{f}(\boldsymbol{p}_1)}{1+\tau^2(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{v_1}-\omega)^2}\delta(\boldsymbol{p}_1-\boldsymbol{p}_2) \tag{33}$$

と表すことができる。特に $\omega\gg k\bar{v}$ の極限では

$$\begin{aligned}(\delta N^2)_{\omega\boldsymbol{k}}&=\int\frac{2\tau\bar{f}(\boldsymbol{p}_1)}{1+\tau^2(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{v_1}-\omega)^2}\delta(\boldsymbol{p}_1-\boldsymbol{p}_2)\mathrm{d}\boldsymbol{p}_1\mathrm{d}\boldsymbol{p}_2 &(34)\\ &\approx\int\frac{2\tau\bar{f}(\boldsymbol{p}_1)}{1+\tau^2\omega^2}\mathrm{d}\boldsymbol{p}_1 &(35)\\ &\approx\frac{2\bar{N}}{\tau\omega^2}\quad(1\ll\tau^2\omega^2) &(36)\end{aligned}$$

となる。ゆらぎの位相速度が分子の熱速度よりも十分に速いとき、密度のスペクトル相関関数は振動数の増加に伴って exp ではなくべきで減少する。

Appendix.1 分布関数の平均 2 乗ゆらぎ

詳細はランダウの統計力学 1 の 113 節を参照してほしい。ここでは概略を述べる。
まず体積の平均 2 乗ゆらぎは統計力学の計算で

$$\langle(\Delta V)^2\rangle=-T\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N} \tag{37}$$

と与えられる。ここから

$$\left\langle\left(\Delta\frac{V}{N}\right)^2\right\rangle=-\frac{T}{N^2}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N} \tag{38}$$

となる。上式を一定体積の粒子数のゆらぎに読み換えると

$$\Delta \frac{V}{N} = -\frac{V}{N^2}\Delta N \tag{39}$$

となるので

$$\begin{aligned} \langle (\Delta V)^2 \rangle &= -\frac{TN^2}{V^2}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N} && (40) \\ &= NT\left(\frac{\partial}{\partial P}\frac{N}{V}\right)_{T,N} && (41) \\ &= \frac{NT}{V}\left(\frac{\partial N}{\partial P}\right)_{T,V} && (42) \end{aligned}$$

となる。最後に偏微分の固定を、左辺で変数を読み換えたことに合わせた。ここでグランドカノニカル分布について $\Omega = -PV$、また

$$\mathrm{d}\Omega = -P\mathrm{d}V - S\mathrm{d}T - N\mathrm{d}\mu \tag{43}$$

となるので

$$\begin{aligned} -V\mathrm{d}P &= -S\mathrm{d}T - N\mathrm{d}\mu && (44) \\ \frac{N}{V} &= \left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{T,V} && (45) \end{aligned}$$

これを 42 式に代入すると

$$\begin{aligned} \langle (\Delta N)^2 \rangle &= T\left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{T,V}\left(\frac{\partial N}{\partial P}\right)_{T,V} && (46) \\ &= T\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V} && (47) \end{aligned}$$

とまとめることができる。ここでボルツマン分布

$$N = \exp\left(\frac{\mu - \epsilon}{T}\right) \tag{48}$$

を代入すると

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = N \tag{49}$$

となる。したがって分布関数の 2 乗平均は平均の分布関数そのものとなる。

参考文献

[1] L.P. Pitaevskii and E.M. Lifshitz. *Physical Kinetics: Volume 10*. Number 第 10 巻. Butterworth-Heinemann, 2012.