PHYSICAL KINETICS[1]

辻 勇吹樹

2025 年 4 月 21 日

1 KINETIC THEORY OF GASES

1.1 The H theorem

本節ではボルツマン方程式に従う非平衡での分布関数の時間発展に伴って気体のエントロピーが増大することを示す。

行間 1

非平衡な巨視的状態にある理想気体のエントロピー

$$S = \int f \log(e/f) \mathrm{d}V \mathrm{d}\Gamma \tag{4.1}$$

情報 (シャノン) エントロピーのかたちである。ここではランダウの統計物理学 I よりこの情報エントロピーとボルツマンのエントロピーが一致することを示す。
閉じた系での気体の巨視的状態を考える。気体のエントロピーは統計的銃率 $\Delta\Gamma$ の対数として表示される。

$$S = \ln \Delta\Gamma = \sum_j \ln \Delta\Gamma_j \tag{1}$$

$\Delta\Gamma_j$ は各量子状態 j における統計的銃率 (微視的状態数) であり、N_j 個の同一粒子がそれぞれ G_j 個の状態を取ることができるとき、

$$\Delta\Gamma_j = \frac{G_j^{N_j}}{N_j!} \tag{2}$$

と表せる。Starling の公式 ($\ln N! \approx N\ln N - N$) を用いて

$$
\begin{aligned}
S &= \sum_j (N_j \ln G_j - \ln N_j!) && (3) \\
&= \sum_j N_j \ln \frac{eG_j}{N_j} && (4)
\end{aligned}
$$

となる。さらにここで $\bar{n}_j \equiv N_j/G_j$ を各量子状態の粒子の平均数として定義すると

$$
S = \sum_j G_j \bar{n}_j \ln \frac{e}{\bar{n}_j} \tag{5}
$$

となる。粒子の準古典的 (?) な運動では、量子状態の数 G_j は

$$
G_j = \frac{\Delta p^{(j)} \Delta q^{(j)}}{(2\pi\hbar)^r} \equiv \Delta\tau^{(j)} \tag{6}
$$

となる。多くの状態があり $\Delta\tau^{(j)}$ が小さいことから和を積分に置き換えることができて

$$
S = \int n \ln \frac{e}{n} \mathrm{d}\tau \tag{7}
$$

となる。本教科書では $n = f$ となり、分布関数 f についてのエントロピーの形が与えられる。

また、ミクロカノニカルの等重率の原理 $P_j = 1/\Delta\Gamma$ を用いると

$$
S = -\sum_j P_j \ln P_j = -\sum_{j=1}^{\Delta\Gamma} (1/\Delta\Gamma)\ln(1/\Delta\Gamma) = \ln \Delta\Gamma \tag{8}
$$

という解法もある [2]。今回は非平衡の系で考えているため等重率の原理は用いていない。

行間 2

エントロピーの時間微分の式

$$
\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t} = -\int \log f \frac{\partial f}{\partial t} \mathrm{d}V \mathrm{d}\Gamma \tag{4.2}
$$

エントロピーの表式が得られたので、時間で微分する。ただし $S = S(t)$ だが $f = f(t, \mathbf{r}, \mathbf{p})$ であり積分の中では各位置、各運動量ごとに積分される。すなわち f は時間

の**偏微分**になることに注意する。被積分関数も計算しておくと

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(f\log\frac{e}{f}\right) = \frac{\partial f}{\partial t}\log\frac{e}{f} - \frac{\partial f}{\partial t} \tag{9}$$

$$= -\log f\frac{\partial f}{\partial t} \tag{10}$$

となる。エントロピーの増加減少を調べたいので、(4.2) 式を変形していく。

気体のエントロピー変化に寄与するのは粒子の自由運動ではなく、衝突である。これは (3.3)(3.4) 式を組み合わせて

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\mathbf{v}\cdot f - \mathbf{F}\cdot\frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} + C(f) \tag{11}$$

となることを (4.2) 式に代入することで理解できる。また上式は f だけでなく f の関数 $g(f)$ でも成り立つので $g(f) = f\log(e/f)$ とすると

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(f\log\frac{e}{f}\right) = -\left[\mathbf{v}\cdot\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F}\cdot\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}}\right]\left(f\log\frac{e}{f}\right) + C(g) \tag{12}$$

となる。正確には

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(f\log\frac{e}{f}\right) = -\left[\mathbf{v}\cdot\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F}\cdot\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}}\right]\left(f\log\frac{e}{f}\right) + \frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}t} \tag{13}$$

である。最後の項以外を位相空間全体で積分するとガウスの定理より面積分に変換できる。領域を十分に大きく取れば 0 になるのでやはり衝突項 (ボルツマン方程式の右辺) だけを考慮すればよいことが確かめられる。

衝突項 $C(f)$ についての積分をするが、一般の関数 $\varphi(\Gamma)$ について

$$\int\varphi(\Gamma)C(f)\mathrm{d}\Gamma = \int\varphi w(\Gamma,\Gamma_1;\Gamma',\Gamma_1')f'f_1'\mathrm{d}^4\Gamma - \int\varphi w(\Gamma',\Gamma_1';\Gamma,\Gamma_1)ff_1\mathrm{d}^4\Gamma \tag{14}$$

をまず考える。$(\Gamma,\Gamma_1)\leftrightarrow(\Gamma',\Gamma_1')$、および。$(\Gamma,\Gamma')\leftrightarrow(\Gamma_1,\Gamma_1')$ の入れ替えを計算し足し合わせる。すると

$$\int\varphi(\Gamma)C(f)\mathrm{d}\Gamma = \frac{1}{2}\int(\varphi+\varphi_1-\varphi'-\varphi_1')w'f'f_1'\mathrm{d}^4\Gamma \tag{15}$$

が得られる。$\varphi = \log f$ とすれば

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t} = -\int\log f\cdot C(f)\mathrm{d}\Gamma\mathrm{d}V = \frac{1}{2}\int\log(f'f_1'/ff_1)w'f'f_1'\mathrm{d}^4\Gamma\mathrm{d}V \tag{16}$$

$$= \frac{1}{2}\int\log(x)w'ff_1x\mathrm{d}^4\Gamma\mathrm{d}V \tag{17}$$

$x = f'f'_1/ff_1$。となる。$x\log x$ は $0 < x < 1$ で負の値をとる。ただし次が成り立つ。

行間 3

$$\int C(f)\mathrm{d}\Gamma = 0 \tag{18}$$

3 節で述べられているように、$C(f)\mathrm{d}V\mathrm{d}\Gamma$ は位相空間 $\mathrm{d}V\mathrm{d}\Gamma$ 内の衝突による粒子数の変化量である。衝突によって粒子は別の $\mathrm{d}\Gamma$ に移動する (位置変化はない)。すなわちすべての運動量空間 (Γ 空間) で $C(f)$ を足し上げると移動したものを含めてすべて考慮することができて、閉じた系であるからその変化量は 0 である。$\varphi = 1$ としたものである。すなわち上式が与えられる。

したがって

$$\int C(f)\mathrm{d}\Gamma = \int w'(f'f'_1 - ff_1)\mathrm{d}^4\Gamma \tag{19}$$

$$= \int w'ff_1(x-1)\mathrm{d}^4\Gamma = 0 \tag{20}$$

となる。これを使うと

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{2}\int \quad w'ff_1(x\log(x) - x + 1)\mathrm{d}^4\Gamma\mathrm{d}V \tag{21}$$

となりカッコ内が非負になる。したがってエントロピー増大則が導かれる。閉じた系でなければエントロピーは減少もする。

ちなみにボルツマンの H 定理は

$$H = \int f\log f\mathrm{d}^4\Gamma \tag{22}$$

の時間微分が負になることを示す [2]。これは微分すれば素直に出てくる。また力学的に可逆な過程であるように思えるのにもかかわらず不可逆であることが導かれたのは置かれた仮定による。まず分布関数を用いている点、位置に相関がなくすべての衝突が独立に起きるとしている点など普通の力学問題とは異なる考えをしている。

参考文献

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

[2] 尚男 早川. **非平衡統計力学**. Number . SGC ライブラリ ; 54 in 臨時別冊・数理科学. サイエンス社, 2007.