PHYSICAL KINETICS[6]

辻 勇吹樹

2025 年 4 月 29 日

1　KINETIC THEORY OF GASES

1.1　Symmetry of the kinetic coefficients

7,8 節で見たように、熱伝導率や粘性係数は

$$\kappa_{\alpha\beta} = -\frac{1}{T}\int f_0 \epsilon v_\alpha g_\beta \mathrm{d}\Gamma \tag{1}$$

$$\eta_{\alpha\beta\gamma\delta} = -\frac{m}{T}\int f_0 v_\alpha v_\beta g_{\gamma\delta} \mathrm{d}\Gamma \tag{2}$$

で与えられ、$\delta f = f_0\chi/T$, $\chi = \mathbf{g}\cdot\nabla T$ より $\mathbf{g}$ が平衡状態からのずれを表している。このとき具体的な緩和の機構を議論することなしに Onsager の原理が成り立つ。平衡状態からの逸脱を記述する量 x_a とその熱力学的共役の変数 $X_a = -\frac{\partial S}{\partial x_a}$ を考える。例えば

$$\begin{cases} -\dfrac{1}{T} = -\left(\dfrac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} & (3) \\ -\dfrac{p}{T} = -\left(\dfrac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,U} & (4) \\ \quad\dfrac{\mu}{T} = -\left(\dfrac{\partial S}{\partial N}\right)_{V,U} & (5) \end{cases}$$

である。ここから Onsager(1931)[5] を参考にする。左辺の X_a は平衡状態から x_a がずれたときに働く”力”に相当する。x_a の流れを $J_a \equiv \dot{x}_a$ とすると、J_a はわずかな平衡状態のずれでは X_a の線形結合で表すことができる。

$$J_a = -\sum_b \gamma_{ab} X_b \tag{6}$$

熱伝導で J_a はエネルギーフラックス q'_a、粘性で粘性ストレステンソル σ'_{ab} に相当する。γ_{ab} は kinetic coefficients(輸送係数) とよばれ、熱伝導では $T^2\kappa_{\alpha\beta}$, 粘性では $T\eta_{\alpha\beta\gamma\delta}$ に相当する。線型結合で表せることは 7,8 節の (7.5)(8.7) 式でも用いたが、一般にいかなる 2 つの輸送過程 (e.g. 熱伝導と電気伝導) は互いに干渉し合うことが実験的に知られている。Onsager の例に則れば

$$\begin{cases} J_1 = L_{11}X_1 + L_{12}X_2 & (7) \\ J_2 = L_{21}X_1 + L_{22}X_2 & (8) \end{cases}$$

として J_1 は電流、J_2 は溶媒に対する溶質の量、X_1 が起電力、X_2 が溶質の熱力学ポテンシャル $-\nabla\mu$ である。このとき x_a, x_b がどちらも時間反転 (非) 対称であるならば

Onsager の原理

$$\gamma_{ab} = \gamma_{ba} \tag{9.2}$$

が成り立つ。証明は Appendix1 で述べる。またエントロピーの変化は $X_a = -\frac{\partial S}{\partial x_a}$ より

$$\dot{S} = -\sum_a X_a \dot{x}_a = \sum_{a,b} \gamma_{ab} X_a X_b \tag{9.3}$$

となる。熱伝導と粘性における X_a の形は Appendix2 で求めるが、熱伝導の場合は

$$X_a = \frac{1}{T^2}\frac{\partial T}{\partial x_a} \tag{9}$$

$$q'_a = -\kappa_{\alpha\beta}\frac{\partial T}{\partial x_\beta} \tag{10}$$

となる。粘性も同様にして

$$X_a = \frac{V_{\alpha\beta}}{T} \tag{11}$$

$$\sigma'_{\alpha\beta} = \eta_{\alpha\beta\gamma\delta}V_{\gamma\delta} \tag{12}$$

と表すことができる。したがって Onsager の定理より $\kappa_{\alpha\beta} = \kappa_{\beta\alpha}, \eta_{\alpha\beta\gamma\delta} = \eta_{\gamma\delta\alpha\beta}$ となる。

次に $\kappa_{\alpha\beta}, \eta_{\alpha\beta\gamma\delta}$ の対称性をガスの等方性ではなく輸送方程式から示す。平衡状態からわずかにずれているとき

$$\chi = \sum_a g_a(\Gamma)X_a \tag{9.4}$$

$$L_a = I(g_a) \tag{9.5}$$

という解を考える。L_a は熱伝導と粘性それぞれで

$$L_a \to T[\epsilon(\Gamma) - c_p T]v_a \quad (\text{熱伝導}) \tag{13}$$

$$\to -T[mv_\alpha v_\beta - \frac{\epsilon(\Gamma)}{c_v}\delta_{\alpha\beta}] \quad (\text{粘性}) \tag{14}$$

に対応する。(熱伝導では $I(\chi) = I(\mathbf{g})\nabla T$ となることに注意。) ここで (4.3),(9.3) 式を連立する。その前に変形しておく。$f = f_0(1+\chi/T), C(f) = (f_0/T)I(\chi)$ より

$$-\int \log f C(f)\mathrm{d}\Gamma = -\int \log f_0 C(f)\mathrm{d}\Gamma - \frac{1}{T}\int f_0 \log(1+\chi/T)I(\chi)\mathrm{d}\Gamma \tag{15}$$

$$\approx -\int f_0(\chi/T^2)I(\chi)\mathrm{d}\Gamma \tag{16}$$

$$= -\sum_{a,b}\int f_0(g_a(\Gamma)X_a/T^2)I(g_b)X_b\mathrm{d}\Gamma \tag{17}$$

この表式と (9.3) 式を比較すると

$$T^2\gamma_{ab} = -\int f_0 L_a g_b \mathrm{d}\Gamma \tag{9.6}$$

が得られる。右辺は次に示す手続きで ab 対称であることが示されるため、γ_{ab} の対称性を導くことができる。

一般の関数 $\psi(\Gamma), \varphi(\Gamma)$ について

$$\int f_0\varphi I(\psi)\mathrm{d}\Gamma = \int f_0 f_{01} w'\varphi(\psi' + \psi_1' - \psi - \psi_1)\mathrm{d}^4\Gamma \tag{18}$$

を考える。4 節で考えたように、$(\Gamma, \Gamma') \leftrightarrow (\Gamma_1, \Gamma_1')$ の置き換えを行った後にそれぞれ $(\Gamma, \Gamma_1) \leftrightarrow (\Gamma', \Gamma_1')$ の置き換えも行って 4 つの式を用意する。変化する部分だけを取り出すと

$$w'\varphi(\psi' + \psi_1' - \psi - \psi_1) \tag{19}$$

$$w'\varphi_1(\psi_1' + \psi' - \psi_1 - \psi) \tag{20}$$

$$w\varphi'(\psi + \psi_1 - \psi' - \psi_1') \tag{21}$$

$$w\varphi_1'(\psi_1 + \psi - \psi_1' - \psi') \tag{22}$$

となる。これらを 1/4 倍ずつ足し合わせると

$$\frac{1}{4}\int f_0 f_{01}[w'(\varphi + \varphi_1) - w(\varphi' + \varphi_1')][(\psi' + \psi_1') - (\psi + \psi_1)]\mathrm{d}^4\Gamma \tag{9.8}$$

となることが確かめられる。さらにここで $(\psi(\Gamma),\varphi(\Gamma)\leftrightarrow\varphi(\Gamma^T),\psi(\Gamma^T))$ も考える。、また右辺に $\Gamma^T\to\Gamma$ という変換を行う。エネルギーにだけ依存することから f_0 は時間反転対称だったこと、$w\to w'$ となることから

$$\int f_0\psi^T I(\psi^T)\mathrm{d}\Gamma=\frac{1}{4}\int f_0f_{01}[w(\psi+\psi_1)-w'(\psi'+\psi_1')][(\varphi'+\varphi_1')-(\varphi+\varphi_1)]\mathrm{d}^4\Gamma \tag{9.9}$$

となる。また (2.9) 式から $w\mathrm{d}\Gamma'\mathrm{d}\Gamma_1'=w'\mathrm{d}\Gamma'\mathrm{d}\Gamma_1'$ となることを用いると結果として (9.8) 式と (9.9) 式の右辺は等しい。したがって

$$\int f_0\varphi I(\psi)\mathrm{d}\Gamma=\int f_0\psi^T I(\psi^T)\mathrm{d}\Gamma \tag{9.10}$$

また単原子分子は (2.8) 式から $w=w'$ となるため、$(\psi(\Gamma),\varphi(\Gamma)\leftrightarrow\varphi(\Gamma),\psi(\Gamma))$ という入れ替えだけを考えても右辺どうしが等しくなる。したがって

$$\int f_0\varphi I(\psi)\mathrm{d}\Gamma=\int f_0\psi I(\psi)\mathrm{d}\Gamma \tag{9.11}$$

という自己共役の式が導かれる。

ここで (9.6) 式右辺の時間反転をとる。ただ v_a の符号が入れ替わることからし L_a は

$$L_a(\Gamma^T)=\pm L_a(\Gamma) \tag{9.12}$$

(正符号は粘性、負符号は熱伝導) となることに注意する。すると (Γ でも Γ^T で積分しても同じ)(9.5),(9.10) 式も用いて

$$\begin{aligned}\int f_0g_bL_a\mathrm{d}\Gamma&=\pm\int f_0g_b^TI(g_a)\mathrm{d}\Gamma^T\quad(\text{上式と時間反転}) &(23)\\&=\pm\int f_0g_a^TI(g_b)\mathrm{d}\Gamma^T\quad((9.10)\text{ 式}) &(24)\\&=\pm\int f_0g_a^TL_b\mathrm{d}\Gamma^T\quad((9.5)\text{ 式}) &(25)\\&=\int f_0g_aL_b\mathrm{d}\Gamma\quad(\text{時間反転と }(9.12)\text{ 式}) &(26)\end{aligned}$$

として目的の式が得られた。

最後に γ_{aa} が正であることを示す。(15)-(17) 式で , $\chi=g_a$ とする。両辺ともに S の時間微分を表しており、それが正であることから (9.7) 式より $\gamma_{aa}>0$ となる。

Appendix1.Onsager の定理の証明

Statistical Physics Part 1[2] を参考に、Onsager の定理を証明する。
一般にゆらぎ x に対する確率分布はガウス分布で与えられる。またエントロピーはゆらぎ x に対して

$$\left.\frac{\partial S}{\partial x}\right|_{x=0} = 0, \quad \left.\frac{\partial^2 S}{\partial x^2}\right|_{x=0} < 0 \tag{27}$$

という関係を持つ。したがって x_i が十分に小さければエントロピー $S(x_1, ..., x_n)$ は次の形に表される。

$$S - S_0 = -\frac{1}{2}\sum_{i,k=1}^{n} \beta_{ik} x_i x_k \tag{28}$$

このとき x_i とその熱力学的共役変数 $X_i = -\frac{\partial S}{\partial x_i} = \beta_{ik} x_k$ の積 $x_i X_k$ の平均をとる。

$$\langle x_i X_k \rangle = \frac{\sqrt{\beta}}{(2\pi)^{n/2}} \int \prod_{j=1}^{n} \mathrm{d}x_j \exp\left(-\frac{1}{2}\beta_{ik} x_i x_k\right) \beta_{kl} x_l x_i \tag{29}$$

また $\langle x_i \rangle = x_{i0}$ として平均をずらす $(x_i \to x_i - x_{i0})$ と

$$x_{i0} = \frac{\sqrt{\beta}}{(2\pi)^{n/2}} \int \prod_{j=1}^{n} \mathrm{d}x_j \exp\left(-\frac{1}{2}\beta_{ik}(x_i - x_{i0})(x_k - x_{k0})\right) x_i \tag{30}$$

なり、両辺を x_{k0} で微分し、すべての x_{i0} を 0 に戻すと

$$\delta_{ik} = \frac{\sqrt{\beta}}{(2\pi)^{n/2}} \int \prod_{j=1}^{n} \mathrm{d}x_j \exp\left(-\frac{1}{2}\beta_{ik}(x_i - x_{i0})(x_k - x_{k0})\right) x_i \left[\frac{1}{2}\beta_{ij}((x_i - x_{i0}) + (x_k - x_{k0})\delta_{ik})\right] \tag{31}$$

$$= \frac{\sqrt{\beta}}{(2\pi)^{n/2}} \int \prod_{j=1}^{n} \mathrm{d}x_j \exp\left(-\frac{1}{2}\beta_{ik} x_i x_k \,\mathrm{k}\right) \beta_{kl} x_l x_i \tag{32}$$

$$= \langle x_i X_k \rangle \tag{33}$$

が得られる。この関係を用いる。

ここで x_i, X_i の $t > 0$ における平均値をそれぞれ $\xi_i(t), \Xi_i(t)$ とする。先程は平均を 0 にとったが、今回は $t = 0$ で x の値がある値をもっていたという条件のもとで考えるため

一般に 0 ではなく、むしろ平衡状態に緩和していくため減少していく。このとき (9.1) 式から

$$\dot{\xi}_i = -\gamma_{ik}\Xi_k \tag{34}$$

となる。また相関関数 $\varphi(t';t) = \langle x(t')x(t)\rangle$ を導入する。力学系では時間反転対称であるため

$$\varphi(t) = \varphi(-t) \tag{35}$$

が成り立ち、時間の原点はどこでもよいので $t' = 0$ とする。すなわち

$$\langle \xi_i(t)x_k(0)\rangle = \langle x_i(0)\xi_k(t)\rangle \tag{36}$$

と書くことができる。両辺を時間で微分し、(34) 式を代入すると

$$-\gamma_{il}\langle \Xi_l(t)x_k(0)\rangle = -\gamma_{kl}\langle x_i(0)\Xi_l(t)\rangle \tag{37}$$

$t \to 0$ として先程の結果 $\langle x_i X_k\rangle = \delta_{ik}$ を代入すると

$$\gamma_{il}\delta_{lk} = \gamma_{kl}\delta_{il} \tag{38}$$

$$\gamma_{ik} = \gamma_{ki} \tag{39}$$

が導かれる。

Appendix2. 熱伝導と粘性における X_a

Fluid Mechanics[3],Statistical Physics Part2[4] を参考に、熱伝導と粘性で X_a の形を考える。エネルギー方程式は

$$\begin{cases} \rho T\left(\dfrac{\partial s}{\partial t} + \mathbf{v}\cdot\nabla s\right) = \dfrac{1}{2}\sigma'_{ik}\left(\dfrac{\partial v_i}{\partial x_k} + \dfrac{\partial v_k}{\partial x_i}\right) - \nabla\cdot\mathbf{q} & (40) \\ \sigma_{ik} = \eta\left(\dfrac{\partial v_i}{\partial x_k} + \dfrac{\partial v_k}{\partial x_i} - \dfrac{2}{3}\delta_{ik}\nabla\cdot\mathbf{v}\right) + \zeta\delta_{ik}\nabla\cdot\mathbf{v} + s_{ik} & (41) \\ \mathbf{q} = -\kappa\nabla T + \mathbf{g} & (42) \end{cases}$$

と表される。ここで σ'_{ik} は応力テンソル、$\mathbf{q}$ は熱流密度、$s_{ik}, \mathbf{g}$ は流体中に生じたゆらぎによる自発的な応力と熱流密度である。ちなみに Chandrasekhar の教科書で同じ式は

$$
\begin{cases}
\rho\left(\dfrac{\partial(c_V T)}{\partial t} + \mathbf{v}\cdot\nabla(c_V T)\right) = \nabla\cdot(k\nabla T) - p\nabla\cdot\mathbf{v} + \Phi & (43)\\
\Phi = 2\mu e_{ij}^2 - \dfrac{2}{3}\mu(e_{jj})^2 & (44)\\
e_{ij} = \dfrac{\partial u_i}{\partial x_j} & (45)
\end{cases}
$$

であった [1]。$\epsilon = c_V T$ であり、

$$\frac{\partial\epsilon}{\partial t} = T\frac{\partial s}{\partial t} + \frac{p}{\rho^2}\frac{\partial\rho}{\partial t} \tag{46}$$

であることを用いると自発的な応力と熱流密度以外は一致する (はずである)。エントロピーを全質量のエントロピーに置き換えると

$$\dot{S} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int\rho s\mathrm{d}V = \int\frac{\partial(\rho s)}{\partial t}\mathrm{d}V \tag{47}$$

となり、被積分関数は

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial(\rho s)}{\partial t} &= \rho\frac{\partial s}{\partial t} + s\frac{\partial\rho}{\partial t} && (48)\\
&= -\rho\mathbf{v}\cdot\nabla s + \frac{\sigma'_{ik}}{2T}\left(\frac{\partial v_i}{\partial x_k} + \frac{\partial v_k}{\partial x_i}\right) - \frac{\nabla\cdot\mathbf{q}}{T} - s\nabla\cdot(\rho\mathbf{v}) && (49)\\
&= -\nabla\cdot(\rho s\mathbf{v}) + \frac{\sigma'_{ik}}{2T}\left(\frac{\partial v_i}{\partial x_k} + \frac{\partial v_k}{\partial x_i}\right) - \frac{\nabla\cdot\mathbf{q}}{T} && (50)
\end{aligned}
$$

と書き直すことができる。右辺第 1 項を空間積分すると表面積分に直すことができて、無限遠にとれば 0 になる。同様に第 3 項も

$$
\begin{aligned}
\int\frac{\nabla\cdot\mathbf{q}}{T}\mathrm{d}V &= \int\frac{\nabla\cdot(\kappa\nabla T)}{T}\mathrm{d}V && (51)\\
&= \int\nabla\cdot\left(\frac{\kappa\nabla T}{T}\right) + \int\frac{\kappa(\nabla T)^2}{T^2}\mathrm{d}V && (52)\\
&= \int\nabla\cdot\left(\frac{\kappa\nabla T}{T}\right) + \int\frac{\mathbf{q}\cdot(\nabla T)}{T^2}\mathrm{d}V && (53)
\end{aligned}
$$

として第 1 項を落とせる。以上より

$$\dot{S} = \int\left\{\frac{\sigma'_{ik}}{2T}\left(\frac{\partial v_i}{\partial x_k} + \frac{\partial v_k}{\partial x_i}\right) - \frac{\mathbf{q}\cdot(\nabla T)}{T^2}\right\}\mathrm{d}V \tag{54}$$

となる。この式を (9.3) 式と比較すると

$$X_a = -\frac{1}{2T}\left(\frac{\partial v_i}{\partial x_k} + \frac{\partial v_k}{\partial x_i}\right)\Delta V, \frac{1}{T^2}\frac{\partial T}{\partial x_i}\Delta V \tag{55}$$

となる。したがって粘性と熱伝導それぞれに対応する X_a を導出することができた。

参考文献

[1] S. Chandrasekhar. *Hydrodynamic and Hydromagnetic Stability*. International series of monographs on physics. Clarendon Press, 1961.

[2] L. D. Landau and E. M. Lifshitz. *Statistical Physics*. Reading, MA: Addison-Wesley, 1958.

[3] L.D. Landau and E.M. Lifshitz. *Fluid Mechanics: Volume 6*. Number 第 6 巻. Pergamon, 2013.

[4] E.M. Lifshitz and L.P. Pitaevskii. *Statistical Physics: Theory of the Condensed State*. Number 第 9 巻 in Course of Theoretical Physics. Butterworth-Heinemann, 2013.

[5] Lars Onsager. Reciprocal relations in irreversible processes. i. *Phys. Rev.*, 37:405–426, Feb 1931.

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