

統計力学第二 まとめ

ガオゾウ

2019 年 1 月 17 日

1 Boltzmann の H 定理

エントロピーの最大の特徴は不可逆な時間変化をするという点である。エントロピーが増加することを、ミクロな視点から考察したものとして、以下に述べる Boltzmann の H 定理と呼ばれるものがある。

以下では古典系で考える。古典粒子の体積当たりの分布関数 $f(r, p, t)$ ^{*1}について、次のような量 H 関数を考える。

$$H = \int dr dp f(r, p, t) \log f(r, p, t) \quad (1)$$

この関数が時間に伴いどのように変化するかを考えよう。H を時間微分すると、

$$\frac{dH}{dt} = \int dr dp \frac{df}{dt} (1 + \log f(r, p, t)) \quad (2)$$

と書ける。そこで、 df/dt について考えよう。

まず、粒子間に相互作用がなく、各粒子は互いに独立に運動している場合を考える。このとき、各粒子の運動量は保存する。今考えたいのは $f(r, p, t)$ の時間発展、すなわち状態が (r, p) であるような粒子の数がどのように変化していくかであるが、運動量保存であることから、 $f(r, p, t)$ の変化を追うには、同じ運動量 p を持つ粒子のみを考えればよい。

そこで、運動量 p を一つ固定する。このとき、 $f(r, p, t)$ の微小時間 dt の間の時間変化は、連続の式 (粒子数の保存) より次のように書くことができる。

$$\frac{df}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{j}(r, p) \quad (3)$$

ここで、 $\mathbf{j}(r, p)$ は位置 r 、運動量 p である粒子の流れを表す。さらに、 $\mathbf{j}(r, p)$ は次のように書くことができる。

$$\mathbf{j}(r, p) = \mathbf{v} f(r, p, t) \quad (4)$$

ここで、 \mathbf{v} は運動量 p の粒子の速度である。結局、

$$\frac{df}{dt} = -\nabla \cdot [\mathbf{v} f(r, p, t)] \quad (5)$$

^{*1} この節ではたびたびベクトル \mathbf{r} や \mathbf{p} を太字などにせず表記する。

であることがわかる。以上の議論は、各粒子の運動量が保存しているために、 $f(r, p, t)$ の変化を考えるうえで $f(r', p, t)$ のような同じ p についてのみ考えればよいことから成り立つことに注意せよ。

さて、求まった df/dt を H 関数の微分の式に代入すると、

$$\begin{aligned}\frac{dH}{dt} &= - \int dr dp \nabla \cdot [\mathbf{v} f(r, p, t)] (1 + \log f(r, p, t)) \\ &= - \int dr dp \nabla \cdot [\mathbf{v} f(r, p, t)] (1 + \log f(r, p, t)) \\ &= - \int dr dp \frac{1}{m} \nabla \cdot [\mathbf{p} f(r, p, t) \log f(r, p, t)] \\ &= - \int dS dp \frac{1}{m} \mathbf{p} f(r, p, t) \log f(r, p, t)\end{aligned}$$

最後の行では、ガウスの発散定理を用いた。

さて、最後の表面積分で、積分範囲を十分大きく取り、表面 S 付近には粒子がないような状況を考えれば、これはゼロになる。したがって、相互作用がまったくない場合には、 $\frac{dH}{dt} = 0$ であることがわかる。

次に、粒子間の相互作用がある場合を考えよう。この場合、以上までの議論とはことなり、各粒子の運動量は一般に保存せず、粒子間で運動量のやり取りが生じる。この場合には、 df/dt は上記式 5 から次のような変更を受ける。

$$\frac{df(r, p, t)}{dt} = -\nabla \cdot [\mathbf{v} f(r, p, t)] + \int dp_1 dp_2 dp_3 \sigma(p_1, p_2, p_3, p) \{f(r, p_1, t) f(r, p_2, t) - f(r, p_3, t) f(r, p, t)\} \quad (6)$$

ここで、 $\sigma(p_1, p_2, p_3, p)$ は運動量 p_1, p_2 を持つ二つの粒子が相互作用（衝突）し、運動量がそれぞれ p_3, p となる散乱の衝突断面積である。散乱は可逆だから、この逆過程（すなわち運動量 p_3, p を持つ二つの粒子が相互作用（衝突）し、運動量がそれぞれ p_1, p_2 となる散乱）も同じ散乱断面積を持つことを用いている。さらに、 $\sigma(p_1, p_2, p_3, p) \propto \delta((p_1 + p_2) - (p_3 + p))$ (運動量保存) であることや、同様にしてエネルギー保存則を用いるともう一つ変数が減らせることを用い、式 2 に代入すると、

$$\begin{aligned}\frac{dH}{dt} &= \int dr dp \frac{df}{dt} (1 + \log f(r, p, t)) \\ &= \int dr dp \int dp_3 \{ \sigma(p_1, p_2, p_3, p) \{f(r, p_1, t) f(r, p_2, t) - f(r, p_3, t) f(r, p, t)\} (1 + \log f(r, p, t)) \} \quad (8)\end{aligned}$$

が得られる。ただし、前述のようにガウスの発散定理を用いて 1 つ項を落としてある。

ここで系の対称性より、式 8 において積分変数 p, p_3 の入れ替えを行っても値は変わらないはずである。また、 p_1, p_2 の組と p, p_3 の組を入れ替えても、やはり式 8 の値は変わらないはずである。さらに、 p_1, p_2 の組と p, p_3 の組を入れ替えたのち、 p, p_3 を入れ替えたものも同じ値である。よって、

$$\frac{dH}{dt} = \int dr dp \int dp_3 \sigma(p_1, p_2, p_3, p) \{f(r, p_1, t) f(r, p_2, t) - f(r, p_3, t) f(r, p, t)\} (1 + \log f(r, p, t)) \quad (9)$$

$$= \int dr dp \int dp_3 \sigma(p_1, p_2, p, p_3) \{f(r, p_1, t) f(r, p_2, t) - f(r, p, t) f(r, p_3, t)\} (1 + \log f(r, p_3, t)) \quad (10)$$

$$= \int dr dp \int dp_3 \sigma(p_3, p, p_1, p_2) \{f(r, p_3, t) f(r, p, t) - f(r, p_1, t) f(r, p_2, t)\} (1 + \log f(r, p_2, t)) \quad (11)$$

$$= \int dr dp \int dp_3 \sigma(p, p_3, p_1, p_2) \{f(r, p_3, t) f(r, p, t) - f(r, p_2, t) f(r, p_1, t)\} (1 + \log f(r, p_1, t)) \quad (12)$$

$$= \frac{1}{4} \int dr dp dp_3 \sigma(p, p_3, p_1, p_2) \{f(r, p, t) f(r, p_3, t) - f(r, p_1, t) f(r, p_2, t)\} (1 + \log f(r, p_1, t)) \quad (13)$$