統計力学第二 まとめ

ガオゾウ

2019 年 1 月 21 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。

$$H = \int drdpf(r,p,t)\log f(r,p,t) \tag{1}$$

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、

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

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。

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

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

$$\boldsymbol{j}(r,p) = \boldsymbol{v}f(r,p,t) \tag{4}$$

ここで、$\boldsymbol{v}$ は運動量 p の粒子の速度である。結局、

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

*1 この節ではたびたびベクトル r や p を太字などにせずに表記する。

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は $f(r',p,t)$ 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、

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

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 付近には粒子がい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。

$$
\frac{df(r,p,t)}{dt} = -\boldsymbol{\nabla}\cdot[\boldsymbol{v}f(r,p,t)] + \int dp_1dp_2dp_3\sigma(p_1,p_2,p_3,p)\{f(r,p_1,t)f(r,p_2,t)-f(r,p_3,t)f(r,p,t)\} \tag{6}
$$

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、

$$
\frac{dH}{dt} = \int drdp\frac{df}{dt}(1+\log f(r,p,t)) \tag{7}
$$

$$
= \int drdp\int dp_3\{\sigma(p_1,p_2,p_3,p)\{f(r,p_1,t)f(r,p_2,t)-f(r,p_3,t)f(r,p,t)\}(1+\log f(r,p,t))\} \tag{8}
$$

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、

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

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

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

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

$$= \frac{1}{4} \int drdpdp_3 \sigma(p, p_3, p_1, p_2)\{f(r, p_1, t)f(r, p_2, t) - f(r, p_3, t)f(r, p, t)\} \tag{13}$$

$$\times \{\log f(r, p, t)f(r, p_3, t) - \log f(r, p_1, t)f(r, p_2, t)\} \tag{14}$$

最後の行は、上の四式を足し合わせて 4 で割ったものを整理することで得られる。この最後の式の被積分関数は、

$$(a - b)(\log a - \log b) \geq 0$$

であることと σ が正であることから、結局

$$\frac{dH}{dt} \leq 0 \tag{15}$$

がわかる。すなわち、$H(t)$ は単調減少である。これが Boltzmann の H 定理と呼ばれるものである。

エントロピーは $S = -H$ で表されるから、エントロピーが単調増加であることもわかる。

また、定常状態に落ち着く $(dH/dt = 0)$ となるための十分条件は、$f(r, p_1, t)f(r, p_2, t) - f(r, p_3, t)f(r, p, t) = 0$ となることであるが、運動量保存 $p_1 + p_2 = p_3 + p$ と同種粒子の場合のエネルギー保存則 $p_1^2 + p_2^2 = p_3^2 + p^2$ を用いると、$f(r, p, t) \propto \exp\left(Ap + Bp^2\right)$ の形の分布関数は $dH/dt = 0$ を満たしていることがわかる。さらに空間反転対称性も課せば、$A = 0$ もわかる。これは Maxwell-Boltzmann 分布の形と一致している。

2 Wiener - Khinchin の定理

一般の確率過程を考えよう。例えば、次のようなランジュバン方程式で記述されるブラウン運動のような確率過程である。

$$M\frac{d\boldsymbol{v}}{dt} = -\frac{1}{\mu_m}\boldsymbol{v} + \boldsymbol{F}_{ext} + \boldsymbol{R(t)} \tag{16}$$

ここで $\boldsymbol{R(t)}$ はランダム力である。

さて、一般の確率過程 $v(t)$ について、実時間相関関数 $C_v(t) = \langle v(t + t_0)v(t_0)\rangle$ を考えよう。$C_v(t)$ が t_0 によらないときこの確率過程は定常的であると呼ばれるが、以下では定常的であるような場合のみを考えることにする。

$v(t), C_v(t)$ のフーリエ変換を $v(\omega), C_v(\omega)$ とする。

$$v(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} v(t) dt \tag{17}$$

$$C_v(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} C_v(t) dt \tag{18}$$

このとき、突然ではあるが $\langle v(\omega)v(\omega')^*\rangle$ を計算してみよう。

$$\langle v(\omega)v(\omega')^*\rangle = \int dtdt' e^{-i\omega t}e^{i\omega' t'}\langle v(t)v(t')\rangle \tag{19}$$
$$= \int dtdt' e^{-i(\omega-\omega')t}e^{i\omega'(t'-t)}\langle v(t)v(t'-t+t)\rangle \tag{20}$$
$$= \int dtdt' e^{-i(\omega-\omega')t}e^{i\omega'(t'-t)}C_v(t'-t) \tag{21}$$
$$= \int dte^{-i(\omega-\omega')t}C_v(\omega') \tag{22}$$
$$= 2\pi C_v(\omega)\delta(\omega-\omega') \tag{23}$$

ここで、系が定常的であることを用いた。

以上の計算から、$\langle v(\omega)v(\omega')^*\rangle$ はデルタ関数の定数倍であることがわかる。そこで、この定数を $I_v(\omega)$ と置き、v のスペクトル強度と呼ぶことにしよう。すなわち、

$$\langle v(\omega)v(\omega')^*\rangle = I_v(\omega)\delta(\omega-\omega') \tag{24}$$
$$= 2\pi C_v(\omega)\delta(\omega-\omega') \tag{25}$$

これより直ちに、

$$I_v(\omega) = 2\pi C_v(\omega) \tag{26}$$

がわかる。これが Wiener - Khinchin の定理と呼ばれる等式である。

この等式のありがたみは、$C_v(\omega)$ の計算を、$\langle v(\omega)v(\omega')^*\rangle$ に代えることができるという点である。次は、これを用いて実際に Langevin 方程式を解析し、Einstein の関係式などを導いてみよう。

3 Langevin 方程式の解析

Langevin 方程式を再掲する。

$$M\frac{d\boldsymbol{v}}{dt} = -\frac{1}{\mu_m}\boldsymbol{v} + \boldsymbol{F}_{ext} + \boldsymbol{R(t)} \tag{27}$$

さて、この Langevin 方程式をフーリエ変換し、$\boldsymbol{v}(\omega)$ について解くと、

$$\boldsymbol{v}(\omega) = \frac{\boldsymbol{F}_{ext} + \boldsymbol{R(t)}}{M(-i\omega+\gamma)} \tag{28}$$

ここで $\gamma = 1/M\mu_m$ は減衰率である。さて、まず $\boldsymbol{v}(\omega)$ の期待値をとると、$\langle R(t)\rangle = 0$ とすれば、

$$\langle \boldsymbol{v}(\omega)\rangle = \frac{\boldsymbol{F}_{ext}}{M(-i\omega+\gamma)} \tag{29}$$

がわかる。したがって、振動数に依存する移動度 $\mu(\omega)$ を $\langle \boldsymbol{v}(\omega)\rangle = \mu(\omega)\boldsymbol{F}_{ext}$ で定義すれば、

$$\mu(\omega) = \frac{1}{M(-i\omega+\gamma)} \tag{30}$$

がわかる。

次に、外力 $\boldsymbol{F}_{ext} = 0$ の場合に、$\boldsymbol{v(t)}$ がランダム力 $\boldsymbol{R(t)}$ とどのような関係にあるかを調べよう。式 28 から、

$$\langle v(\omega)v(\omega')^* \rangle = \frac{\langle \boldsymbol{R(t)R(t)^*} \rangle}{|M(-i\omega + \gamma)|^2} \tag{31}$$

$$\therefore C_v(\omega) = \frac{C_R(\omega)}{M^2(\omega^2 + \gamma^2)} \tag{32}$$

ここで、Wiener - Khinchin の定理を $\boldsymbol{v}$ と $\boldsymbol{R}$ について用いた。