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。

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

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。

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

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。

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

ここで、$\mathbf{v}$ は運動量 p の粒子の速度である。結局、

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

*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、

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

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。

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

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、$f(r,p,t) \propto \exp\bigl(Ap + Bp^2\bigr)$ 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。