第5話　ボルツマン方程式

マクスウェル[1]が 1859 年に速度分布則を発表してからその理論の正しさが実験的に証明されるまでには約 100 年の歳月がかかったそうです。ボルツマン[2]は非平衡状態にある気体の分子は衝突を繰り返していくことにより徐々に平衡状態に近づいていくだろうと考え，1872 年に熱平衡状態に向かう過程を記述する方程式を導き，熱平衡時の速度分布がマクスウェルの速度分布式に一致することを見いだしました。その方程式をボルツマン方程式と呼んでいます。

5.1　ボルツマン方程式

熱平衡状態から少し外れた気体が分子間の衝突により速度分布を変化させながら時間的に熱平衡状態に推移していく過程を考えます。非平衡状態のある N 個の分子からなる気体において，時間 t に速度が $\boldsymbol{v}$ と $\boldsymbol{v}+d\boldsymbol{v}$，位置が $\boldsymbol{r}$ と $\boldsymbol{r}+d\boldsymbol{r}$ の間にある分子の数が

$$f(x,y,z,v_x,v_y,v_z,t)dxdydzdv_xdv_ydv_z = f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{v},t)d^3\boldsymbol{r}d^3\boldsymbol{v} \tag{5.1.1}$$

で与えられる**新しい分布関数**$f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{v},t)d^3\boldsymbol{r}d^3\boldsymbol{v}$ を導入します。f に対する規格化の条件は

$$\int d^3\boldsymbol{r}\int d^3\boldsymbol{v}f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{v},t) = N \tag{5.1.2}$$

となります。新しい分布関数とマクスウェルの分布関数の関連を見るために，気体が熱平衡状態にある場合を考えます。新しい分布関数は $f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{v},t)\to f_0(\boldsymbol{v})$ となり，上の位置積分は直ちに実行できて

$$V\int f_0(\boldsymbol{v})d^3\boldsymbol{v} = N, \quad \therefore \int f_0(\boldsymbol{v})d^3\boldsymbol{v} = \frac{N}{V} = n \tag{5.1.3}$$

したがって，マクスウェル分布関数 $f(\boldsymbol{v})$ との関係は

$$f_0(\boldsymbol{v}) = nf(\boldsymbol{v}) \tag{5.1.4}$$

となります。

さて，新しい分布関数の具体的な形はまだ分かりませんが，f を使って 2，3 の物理量を定義しておきます。

(1) 分子数密度：f を速度で積分し

$$n(\boldsymbol{r},t) = \int_{-\infty}^{\infty} f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{v},t)d^3\boldsymbol{v} \tag{5.1.5}$$

という量を定義すると，(5.1.2) より

$$\int_{-\infty}^{\infty} n(\boldsymbol{r},t)d^3\boldsymbol{r} = N$$

[1] James Clerk Maxwell，1831 年 6 月 13 日 - 1879 年 11 月 5 日
[2] Ludwig Eduard Boltzmann, 1844 年 2 月 20 日 - 1906 年 9 月 5 日

$n(\boldsymbol{r},t)$ は単位体積中の分子の数，つまり数密度となります。これに分子の質量 m を乗じれば

$$\rho(\boldsymbol{r},t) = mn(\boldsymbol{r},t) = m\int_{-\infty}^{\infty} f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{v},t)d^3\boldsymbol{v} \tag{5.1.6}$$

気体の質量密度となります。

(2) ドリフト速度： 熱平衡状態では気体の巨視的な流れはないですが，平衡状態からずれた非平衡状態では巨視的な流れが生じます。この速度を

$$\boldsymbol{\mathcal{V}}(\boldsymbol{r},t) \equiv \frac{\displaystyle\int_{-\infty}^{\infty}\boldsymbol{v}f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{v},t)d^3\boldsymbol{v}}{\displaystyle\int_{-\infty}^{\infty}f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{v},t)d^3\boldsymbol{v}} = \frac{\displaystyle\int_{-\infty}^{\infty}\boldsymbol{v}f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{v},t)d^3\boldsymbol{v}}{n(\boldsymbol{r},t)} \tag{5.1.7}$$

と定義し，$\boldsymbol{\mathcal{V}}(\boldsymbol{r},t)$ を**ドリフト速度**と呼んでいます。また，

$$\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r},t) \equiv n(\boldsymbol{r},t)\boldsymbol{\mathcal{V}}(\boldsymbol{r},t) \tag{5.1.8}$$

という量を定義すれば，$\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r},t)$ は空間座標点 $\boldsymbol{r}$ に考えたある平面に対して垂直に通過する単位時間あたりの分子数密度を表します。

(3) エネルギー密度： エネルギー密度を

$$\varepsilon(\boldsymbol{r},t) \equiv \int_{-\infty}^{\infty}\frac{1}{2}m\boldsymbol{v}^2 f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{v},t)d^3\boldsymbol{v} \tag{5.1.9}$$

で定義します。

5.1.1　無衝突ボルツマン方程式

さて，新しい分布関数が満たすべき方程式を求めていきます。分子には外力 $\boldsymbol{F}$（ただし，衝突による力は含まないものとし，衝突の影響は別に考えていく）が働いているとすると，時間 $t \to t+dt$ の経過に伴い，位置と速度は

$$t \to t+dt \qquad \begin{cases} \text{位置} & \boldsymbol{r} \to \boldsymbol{r}' = \boldsymbol{r} + \boldsymbol{v}dt \\ \text{速度} & \boldsymbol{v} \to \boldsymbol{v}' = \boldsymbol{v} + (d\boldsymbol{v}/dt)dt = \boldsymbol{v} + (1/m)\boldsymbol{F}dt \end{cases} \tag{5.1.10}$$

に変わります。t における体積素片 $d^3\boldsymbol{r}d^3\boldsymbol{v}$ は $t+dt$ 時間後に $d^3\boldsymbol{r}'d^3\boldsymbol{v}'$ に移り，その形状は変化しますが，リウビルの定理[3]により体積は変化しないことが知られています。

$$d^3\boldsymbol{r}'d^3\boldsymbol{v}' = d^3\boldsymbol{r}d^3\boldsymbol{v} \tag{5.1.11}$$

さて，**分子間の衝突がない**とすると，速度 $\boldsymbol{v}$ と位置 $\boldsymbol{r}$ は dt の間に $(\boldsymbol{v}+\boldsymbol{F}/m)dt$, $\boldsymbol{r}+\boldsymbol{v}dt$ の位置に移動し，移動前後での数の変化はないので

$$\begin{aligned} f\left(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{v}dt, \boldsymbol{v}+\frac{\boldsymbol{F}}{m}dt, t+dt\right)d^3\boldsymbol{r}'d^3\boldsymbol{v}' &= f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{v},t)d^3\boldsymbol{r}d^3\boldsymbol{v} \\ \therefore\ f\left(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{v}dt, \boldsymbol{v}+\frac{\boldsymbol{F}}{m}dt, t+dt\right) - f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{v},t) &= 0 \end{aligned} \tag{5.1.12}$$

[3] リウビルの定理：運動方程式に従う粒子の位相空間 ($p-q$ 空間) における体積素片 $d^3\boldsymbol{q}d^3\boldsymbol{p}$ は時間の経過と共に動いて形が変わったとしても体積は不変に保たれる。

左辺第 1 項をテイラー展開し，$(dt)^2$ 以上の項を無視すると

$$
\begin{aligned}
&f(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{v}dt, \boldsymbol{v}+\frac{\boldsymbol{F}}{m}dt, t+dt) \\
&= f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{v},t) + \left(v_x \frac{\partial f}{\partial x} + v_y \frac{\partial f}{\partial y} + v_z \frac{\partial f}{\partial z} + \frac{F_x}{m}\frac{\partial f}{\partial v_x} + \frac{F_y}{m}\frac{\partial f}{\partial v_y} + \frac{F_z}{m}\frac{\partial f}{\partial v_z} \right) dt + \frac{\partial f}{\partial t}dt \\
&= f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{v},t) + \left(\boldsymbol{v}\cdot\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{r}} + \frac{\boldsymbol{F}}{m}\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{v}} \right) dt + \frac{\partial f}{\partial t}dt
\end{aligned}
\tag{5.1.13}
$$

これを (5.1.12) に入れて整理すると

$$
\frac{\partial f}{\partial t} + \boldsymbol{v}\cdot\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{r}} + \frac{\boldsymbol{F}}{m}\cdot\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{v}} = 0, \quad \therefore \frac{\partial f}{\partial t} = -\boldsymbol{v}\cdot\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{r}} - \frac{\boldsymbol{F}}{m}\cdot\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{v}} \tag{5.1.14}
$$

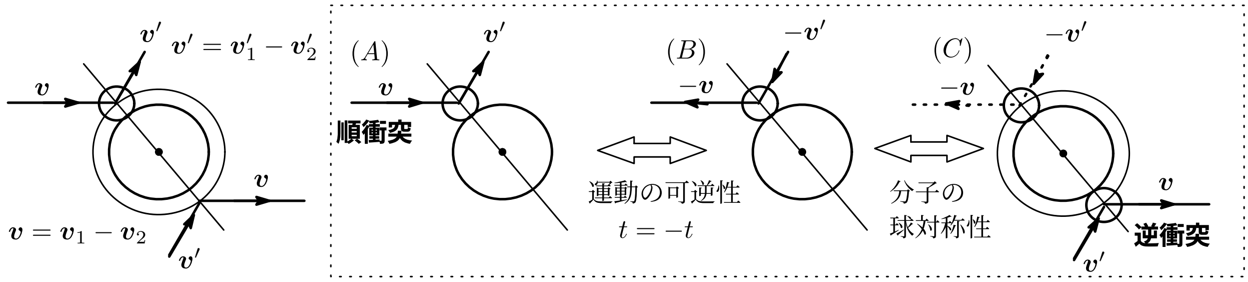
が得られます。この式を**無衝突ボルツマン方程式**[4]と呼んでいます。外力 $\boldsymbol{F}$ が働かない場合，無衝突ボルツマン方程式は $\boldsymbol{F}=0$ とおいて

$$
\frac{\partial f}{\partial t} = -\boldsymbol{v}\cdot\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{r}} \tag{5.1.15}
$$

となります。

5.1.2　衝突の影響を考慮したボルツマン方程式

次に，分子衝突の影響を考えたボルツマン方程式を考えます。速度 $\boldsymbol{v}_1, \boldsymbol{v}_2$ を持った 2 つの分子が衝突し衝突後の速度 $\boldsymbol{v}'_1, \boldsymbol{v}'_2$ になったとし，これを $(\boldsymbol{v}_1, \boldsymbol{v}_2) \to (\boldsymbol{v}'_1, \boldsymbol{v}'_2)$ と書くと，$(\boldsymbol{v}'_1, \boldsymbol{v}'_2) \to (\boldsymbol{v}_1, \boldsymbol{v}_2)$ となる衝突も必ず存在すると考えられます[5]。前者を**順衝突**，後者を**逆衝突**といいます。



さて，速度 $\boldsymbol{v}$ の分子と速度 $\boldsymbol{v}_1$ の分子が順衝突して $(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}_1) \to (\boldsymbol{v}', \boldsymbol{v}'_1)$ となったとします。ただし，$\boldsymbol{v}_1$ は任意。これにより速度 $\boldsymbol{v}$ の分子は 1 個少なくなります。また，この逆衝突 $(\boldsymbol{v}', \boldsymbol{v}'_1) \to (\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}_1)$ では速度 $\boldsymbol{v}$ の分子は 1 個増加します。ただし，$\boldsymbol{v}'_1$ は任意。位置は $\boldsymbol{r}$ とし，dt 時間による位置の変化は無視します。時間 dt の間の順・逆衝突により，体積素片 $d^3\boldsymbol{r}d^3\boldsymbol{v}$ にある速度 $\boldsymbol{v}$ の分子の数はこの差し引き勘定により Δ（つまり逆衝突の数から順衝突の数を差し引いた値）だけ変化するとします。(4.2.3) のボルツマンの衝突数の仮定を参考にして衝突数を求めると，速度 $\boldsymbol{v}$ の分子が増える逆衝突の数 (Δ_1) は

$$
\begin{gathered}
v_{rel}\sigma_d d\Omega f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}', t) d^3\boldsymbol{v}' f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}'_1, t) d^3\boldsymbol{v}'_1 \\
v_{rel} = |\boldsymbol{v}_1 - \boldsymbol{v}| = |\boldsymbol{v}' - \boldsymbol{v}'_1|
\end{gathered}
\tag{5.1.16}
$$

[4] $\dfrac{\partial f}{\partial t} + \boldsymbol{v}\cdot\nabla f + \dfrac{\boldsymbol{F}}{m}\cdot\nabla_v f = 0$, $\nabla_v = \left(\dfrac{\partial}{\partial v_x}, \dfrac{\partial}{\partial v_y}, \dfrac{\partial}{\partial v_z}\right)$ とも書かれます。

[5] 運動方程式は時間反転に対して不変なので (A) があれば (B) もあることがいえ，また分子の球対称性を考慮すれば (B) を 180° 回転した (C) の逆衝突も可能で，(A) があれば必ず (C) もあることになります。ただし，順・逆衝突の回数は必ずしも同じではないことに注意。

とおいて，$\boldsymbol{v}_1'$ と全立体角で積分したものに dt を掛けたものになります。ただし，$d^3\boldsymbol{v}'d^3\boldsymbol{v}_1' = d^3\boldsymbol{v}d^3\boldsymbol{v}_1$ で，便宜上積分変数名 $\boldsymbol{v}_1'$ を $\boldsymbol{v}_1$ に変更しています[6]。

$$\Delta_1 = \left(\int d^3\boldsymbol{v}_1 \int d\Omega v_{rel}\sigma_d f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}', t) f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}_1', t)\right) d^3\boldsymbol{v}\, d^3\boldsymbol{v}_1\, dt \tag{5.1.17}$$

速度 $\boldsymbol{v}$ の分子が減る順衝突の数 (Δ_2) も同様にして

$$\Delta_2 = \left(\int d^3\boldsymbol{v}_1 \int d\Omega v_{rel}\sigma_d f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}, t) f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}_1, t)\right) d^3\boldsymbol{v} d^3\boldsymbol{v}_1 dt \tag{5.1.18}$$

したがって，時間 dt の間に衝突によって速度 $\boldsymbol{v}$ の分子が Δ 個変化したとすると

$$\Delta = \Delta_1 - \Delta_2 = \left(\int d^3\boldsymbol{v}_1 \int d\Omega v_{rel}\sigma_d (f'f_1' - f f_1)\right) d^3\boldsymbol{v}\, d^3\boldsymbol{v}_1\, dt \tag{5.1.19}$$

となります。ただし，

$$f \equiv f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}, t),\ f' \equiv f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}', t),\ f_1 \equiv f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}_1, t),\ f_1' \equiv f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}_1', t)$$

したがって，衝突を考慮すれば

$$f\left(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{v}dt, \boldsymbol{v} + \frac{\boldsymbol{F}}{m}dt, t + dt\right) - f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}, t) = \left(\int d^3\boldsymbol{v}_1 \int d\Omega v_{rel}\sigma_d (f'f_1' - f f_1)\right) dt$$

となり，左辺をテイラー展開して $(dt)^2$ 以上を無視すると

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \boldsymbol{v}\cdot\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{r}} + \frac{\boldsymbol{F}}{m}\cdot\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{v}} = \int d^3\boldsymbol{v}_1 \int d\Omega v_{rel}\sigma_d (f'f_1' - f f_1) \tag{5.1.20}$$

が得られます。これが**衝突の影響を考慮したボルツマン方程式**です。右辺カッコ内の第 1 項 $f'f_1'$ は衝突によって速度 $\boldsymbol{v}$ の粒子が増える過程を、第 2 項 ff_1 は衝突によって速度 $\boldsymbol{v}$ の粒子が減る過程を表します。上式を

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\texttt{drift}} + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\texttt{coll}} \qquad \begin{cases} \left(\dfrac{\partial f}{\partial t}\right)_{\texttt{drift}} = -\boldsymbol{v}\cdot\dfrac{\partial f}{\partial \boldsymbol{r}} - \dfrac{\boldsymbol{F}}{m}\cdot\dfrac{\partial f}{\partial \boldsymbol{v}} \\ \left(\dfrac{\partial f}{\partial t}\right)_{\texttt{coll}} = \displaystyle\int d^3\boldsymbol{v}_1 \int d\Omega v_{rel}\sigma_d (f'f_1' - f f_1) \end{cases} \tag{5.1.21}$$

と書き，$(\partial f/\partial t)_{\texttt{drift}}$ を**流動項**，$(\partial f/\partial t)_{\texttt{coll}}$ を**衝突項**と呼んでいます。

さて，(5.1.20) を速度 $\boldsymbol{v}$ について積分すると

$$\text{左辺} = \int_{-\infty}^{\infty} d^3\boldsymbol{v} \left\{\frac{\partial f}{\partial t} + \boldsymbol{v}\cdot\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{r}} + \frac{\boldsymbol{F}}{m}\cdot\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{v}}\right\} \tag{5.1.22}$$

微分と積分の順序を交換して第 1 項は

$$\int_{-\infty}^{\infty} d^3\boldsymbol{v}\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t}\int_{-\infty}^{\infty} f d^3\boldsymbol{v} = \frac{\partial}{\partial t} n(\boldsymbol{r}, t) \tag{5.1.23}$$

[6] 積分結果には影響がない。

第 2 項は

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{\infty} d^3\boldsymbol{v}\left(\boldsymbol{v}\cdot\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{r}}\right) &= \int_{-\infty}^{\infty} d^3\boldsymbol{v}\left(v_x\frac{\partial f}{\partial x}+v_y\frac{\partial f}{\partial y}+v_z\frac{\partial f}{\partial z}\right)\\ &= \frac{\partial}{\partial x}\int_{-\infty}^{\infty} d^3\boldsymbol{v}(v_x f)+\frac{\partial}{\partial y}\int_{-\infty}^{\infty} d^3\boldsymbol{v}(v_y f)+\frac{\partial}{\partial z}\int_{-\infty}^{\infty} d^3\boldsymbol{v}(v_z f)\\ &= \frac{\partial}{\partial x}(n\mathcal{V}_x)+\frac{\partial}{\partial y}(n\mathcal{V}_y)+\frac{\partial}{\partial z}(n\mathcal{V}_z)=\nabla\cdot(n\boldsymbol{\mathcal{V}})\end{aligned} \tag{5.1.24}$$

左辺第 3 項は

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{\infty} d^3\boldsymbol{v}\left(\frac{\boldsymbol{F}}{m}\cdot\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{v}}\right) &= \frac{1}{m}\int_{-\infty}^{\infty} d^3\boldsymbol{v}\left(F_x\frac{\partial f}{\partial v_x}+F_y\frac{\partial f}{\partial v_y}+F_z\frac{\partial f}{\partial v_z}\right)\\ &= \frac{F_x}{m}\iint_{-\infty}^{\infty} dv_y dv_z\big[f\big]_{v_x=-\infty}^{v_x=\infty}+\frac{F_y}{m}\iint_{-\infty}^{\infty} dv_x dv_z\big[f\big]_{v_y=-\infty}^{v_y=\infty}\\ &\quad+\frac{F_z}{m}\iint_{-\infty}^{\infty} dv_x dv_y\big[f\big]_{v_z=-\infty}^{v_z=\infty}=0\end{aligned} \tag{5.1.25}$$

ただし，速度成分の両極端での分布関数の値は 0 としました。以上，得られた結果から (5.1.22) は

$$\int_{-\infty}^{\infty} d^3\boldsymbol{v}\left\{\frac{\partial f}{\partial t}+\boldsymbol{v}\cdot\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{r}}+\frac{\boldsymbol{F}}{m}\cdot\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{v}}\right\}=\frac{\partial}{\partial t}n(\boldsymbol{r},t)+\nabla\cdot\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r},t) \tag{5.1.26}$$

となります。一方，(5.1.20) の右辺を速度 $\boldsymbol{v}$ のすべての値について積分すると衝突項は $d^3\boldsymbol{v}d^3\boldsymbol{v}_1 = d^3\boldsymbol{v}'d^3\boldsymbol{v}_1'$ であることから

$$\begin{aligned}\int d^3\boldsymbol{v}\int d^3\boldsymbol{v}_1\int d\Omega v_{rel}\sigma_d(f'f_1'-f\,f_1) &= \int d\Omega\int d^3\boldsymbol{v}'\int d^3\boldsymbol{v}_1' v_{rel}\sigma_d f'f_1'\\ &\quad-\int d\Omega\int d^3\boldsymbol{v}\int d^3\boldsymbol{v}_1 v_{rel}\sigma_d f f_1=0\end{aligned} \tag{5.1.27}$$

となります。以上の結果から

$$\frac{\partial}{\partial t}n(\boldsymbol{r},t)+\nabla\cdot\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r},t)=0$$

となり，**連続の式**が得られます。これは衝突は完全弾性衝突としており分子の数に変化がないことからきています[7]。両辺に m を両辺に掛けると

$$\frac{\partial \rho}{\partial t}+\nabla\cdot\boldsymbol{j}_m=0,\qquad(\,\rho=mn,\,\boldsymbol{j}_m=m\boldsymbol{j}\,) \tag{5.1.28}$$

となり，これは**質量保存則**を表します。

さて，マクスウェルの速度分布関数との関係ですが，外力が働いていないボルツマン方程式は

$$\frac{\partial f}{\partial t}=-\boldsymbol{v}\cdot\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{r}}+\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\texttt{coll}} \tag{5.1.29}$$

系が熱平衡状態にあれば $\partial f/\partial t=0$ かつ $\partial f/\partial \boldsymbol{r}=0$ なので，方程式の (5.1.29) が成り立つには

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\texttt{coll}}=0\quad\therefore\ f'f_1'-ff_1=0 \tag{5.1.30}$$

でなければなりません。この等式は第 3 話「その 3」で登場した**個別つりあい条件**で，マクスウエルの速度分布則はこれから導かれることはすでにやった通りです。

[7]分子の解離，電離，結合や付着など非弾性衝突を考慮する場合はこの限りではありません。

ボルツマン方程式は見るからに難しそうな格好をしています。数学的には非線形積分方程式と呼ばれ，この厳密解を求めるのは至難のことで，ボルツマンが発表して45年後の『1917年になってエンスコグが学位論文を提出し、そこで初めてボルツマン方程式を解いて粘性係数などの輸送係数を定める実行可能な方法が提起された。そしてそれを用いて得られた輸送係数が他の方法でチャップマンが得たものと一致することが示されて、その方法が広く受け入れられることになった。』（Wiki）とのことです。

5.2　緩和時間近似

ボルツマン方程式

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \boldsymbol{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{r}} + \frac{\boldsymbol{F}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{v}} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{coll.} \tag{5.2.1}$$

で，衝突項をあらわに書くことはせず，緩和時間 τ を導入して

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{coll.} = -\frac{1}{\tau}(f - f_0) \tag{5.2.2}$$

とすることがよく行われます。f_0 は平衡状態のときの分布関数で，この近似を**緩和時間近似**と呼んでいます。この近似ではボルツマン方程式は

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \boldsymbol{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{r}} + \frac{\boldsymbol{F}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{v}} = -\frac{1}{\tau}(f - f_0) \tag{5.2.3}$$

となり，あのいかめつらしい姿から比較的穏やかな姿にもってくることができます。さて， 外力の作用のもとで系が f_0 から少しずれた f という状態にあったとき，$t = 0$ において外力を切ったとします。f は空間的に等方的とすると，f の時間的変化は

$$\frac{\partial}{\partial t} f(\boldsymbol{v}, t) = -\frac{1}{\tau}\{f(\boldsymbol{v}, t) - f_0(\boldsymbol{v})\}$$

で表されます。この式を少し変形して

$$\frac{\partial}{\partial t} f(\boldsymbol{v}, t) = \frac{d}{dt}\{f(\boldsymbol{v}, t) - f_0(\boldsymbol{v})\} = -\frac{1}{\tau}\{f(\boldsymbol{v}, t) - f_0(\boldsymbol{v})\} \tag{5.2.4}$$

とおけば，これから

$$f(\boldsymbol{v}, t) - f_0(\boldsymbol{v}) = Ce^{-t/\tau}$$

が得られ，積分定数 C は $t = 0$ とおいて

$$C = (f(\boldsymbol{v}, t) - f_0(\boldsymbol{v}))_{t=0}$$

となります。したがって

$$f(\boldsymbol{v}, t) - f_0(\boldsymbol{v}) = (f(\boldsymbol{v}, t) - f_0(\boldsymbol{v}))_{t=0} \exp(-t/\tau) \tag{5.2.5}$$

これは平衡状態からのずれ $f - f_0$ は時間と共に指数関数的に減少していくことを示しています。緩和時間の逆数 $1/\tau$ は平衡に近づく速さの程度の指標ですね。

ボルツマン方程式の衝突項に緩和近似を使い，他はそのままにすると

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} + \boldsymbol{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{r}} + \frac{\boldsymbol{F}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{v}} &= -\frac{1}{\tau}\{f(\boldsymbol{v}, t) - f_0(\boldsymbol{v})\} \\ \therefore\ f + \tau(\boldsymbol{v}) \frac{\partial f}{\partial t} &= f_0 - \tau(\boldsymbol{v}) \left(\boldsymbol{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{r}} + \frac{\boldsymbol{F}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{v}} \right) \end{aligned} \tag{5.2.6}$$

(5.2.6) で $f = f_0$ とすれば系は熱平衡状態にあるので $\partial f/\partial t = 0$，したがって

$$\boldsymbol{v} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \boldsymbol{r}} + \frac{\boldsymbol{F}}{m} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \boldsymbol{v}} = 0 \tag{5.2.7}$$

外力 $\boldsymbol{F}$ はポテンシャル $\phi(\boldsymbol{r})$ から導かれる保存力とすると $\boldsymbol{F} = -\partial\phi/\partial\boldsymbol{r}$ で，これを上式に入れて

$$\boldsymbol{v} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \boldsymbol{r}} - \frac{1}{m}\frac{\partial \phi}{\partial \boldsymbol{r}} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \boldsymbol{v}} = 0 \tag{5.2.8}$$

となります。ここで f_0 として

$$f_0 \propto \exp\left\{-\frac{1}{k_BT}\left(\frac{mv^2}{2} + \phi(\boldsymbol{r})\right)\right\} = \exp\left\{-\frac{\varepsilon(\boldsymbol{r},\boldsymbol{v})}{k_BT}\right\}, \quad \varepsilon(\boldsymbol{r},\boldsymbol{v}) = (1/2)mv^2 + \phi(\boldsymbol{r}) \tag{5.2.9}$$

とおけば，これは (5.2.8) を満たします。$\varepsilon(\boldsymbol{r},\boldsymbol{v})$ は分子のもつ全エネルギーで，(5.2.9) の形の平衡分布は**マクスウェル・ボルツマン分布**と呼ばれます。

最後にボルツマン方程式を使って電気伝導度を求める問題をやっておきます。

• **EX：**正電荷 e を持ったイオン気体に x 方向に一様な電場 E_x をかけたときの移動度 μ，電気伝導度 σ を求めよ。ただし，電場 E_x は十分弱く加速の影響は小さくて分布関数の熱平衡状態からのズレはわずかで，ボルツマン方程式の $\partial f/\partial t$ の項と $\boldsymbol{v}\cdot\partial f/\partial \boldsymbol{r}$ の項は無視できるものとし，衝突項は緩和時間近似を使え。

• **Ans：**ボルツマン方程式は (5.2.6) より

$$f = f_0 - \tau\frac{eE_x}{m}\frac{\partial f}{\partial v_x} \tag{5.2.10}$$

この式の右辺の f に f 全体を入れて E の 2 次以上の項を無視すると

$$f = f_0 - \tau\frac{eE_x}{m}\frac{\partial}{\partial v_x}\left(f_0 - \tau\frac{eE_x}{m}\frac{\partial f}{\partial v_x}\right) \simeq f_0 - \tau\frac{eE_x}{m}\frac{\partial f_0}{\partial v_x}$$

となります。

$$f_0 \propto \exp(-mv^2/2k_BT) \longrightarrow \frac{\partial f_0}{\partial v_x} \propto -\frac{mv_x}{k_BT}f_0$$

を上式に入れて整理すると

$$f \simeq \left(1 + \frac{\tau eE_xv_x}{k_BT}\right)f_0 \tag{5.2.11}$$

が得られます。ここで (5.1.7) のドリフト速度を求めると

$$\mathcal{V}_x = \frac{\displaystyle\int_{-\infty}^{\infty} v_xfd^3\boldsymbol{v}}{\displaystyle\int_{-\infty}^{\infty} fd^3\boldsymbol{v}} = \frac{1}{n}\int_{-\infty}^{\infty} v_xfd^3\boldsymbol{v} = \frac{1}{n}\int_{-\infty}^{\infty} v_x\left(1 + \frac{\tau eE_xv_x}{k_BT}\right)f_0d^3\boldsymbol{v} = \frac{\tau eE_x}{m} \tag{5.2.12}$$

これから，移動度 $\mu = \mathcal{V}_x/E_x = e\tau/m$，電気伝導度 $\sigma = j_x/E = ne\mathcal{V}_x/E_x = n\tau e^2/m$ となります。

5.3　ボルツマンの H 定理

第 5 話の締めくくりとしてボルツマンの H 定理について少し触れておきますが，詳しい証明は省略します。ボルツマンは速度分布関数 $f(\boldsymbol{v},t)$ の汎関数

$$H = \int f(\boldsymbol{v},t)\{\ln f(\boldsymbol{v},t) - 1\}d^3\boldsymbol{v} \tag{5.3.1}$$

を定義し，非平衡状態から平衡状態に近づいていくプロセスは H 関数の減少で表され，H 関数はある最小値に近づいていき，H 関数が最小値をとるのは f がマクスウェルの速度分布関数になったときにのみ実現されるということを証明しました。これを**ボルツマンの H 定理**と呼び，(5.3.1) を**ボルツマンの H 関数**と呼んでいます。 H 関数にマイナスの符号を付けボルツマン定数 k_B を乗じたものはいわゆるエントロピー S を表し，ボルツマンの H 定理は，エントロピー S は常に増大し，熱平衡状態に至って一定になるという熱力学第 2 法則の一つの表現を与えます。

(since 130212)

関連図書

[1] 西川勝：気体分子運動論, 共立出版, 1987

[2] 市村浩：統計力学, 裳華房, 昭和 46 年

[3] 高橋康：統計力学入門ー愚問からのアプローチ 講談社サイエンティフィック, 2000