

香取眞理

『非平衡統計力学』

本稿は非平衡統計力学の教科書

香取眞理, 2016, 裳華房テキストシリーズ-物理学
非平衡統計力学, 株式会社裳華房, 東京
の半教科書的なノートである.

なお本稿の他にも,
理論物理の各種ノートを以下のページで公開している.

<http://everything-arises-from-the-principle-of-physics.com/>

「はしがき」より

本書では、古典力学に立脚して話を進めることにして、量子力学は一切用いない。冒頭の2つの章で、古典力学と平衡統計力学のエッセンスをコンパクトにまとめた。同時にそこで、以降の章を容易に読み進めることができるようにするため、いくつかの事項については重点的に説明した。そして、第3章で、局所平衡状態という概念を拠り所にして、ミクロな力学法則からマクロな流体力学的方程式が、どのようにして導き出せるのかについて述べた。第4章では、ボルツマン方程式とBBGKY階層性について記した。粒子間の相互作用ポテンシャルを剛体球ポテンシャルというもっとも単純な場合に限定したので、読者にもすべての数式の導出が容易にできるようになっている。

後半の第5章と第6章では、散逸の度合を表す輸送係数が、揺動カレント場の相関関数の時間・空間の双方にわたる積分で表すことができるという、有名なグリーン-久保公式の導出をメインテーマにすえた。ここで、第3章で説明した流体力学的方程式をフルに用いる。途中、確率過程の考え方を説明し、確率微分方程式を解いてみせる。揺動場の時間相関関数の計算を通じて、第2章で復習した平衡統計力学の知識がしっかりと身につけているかどうか読者を試す。また、これらの計算の途中で、通常は量子力学で使われる、演算子とか関数の内積とか、あるいは*や†といった記法が、意外にも、古典力学に基づいた非平衡統計力学を記述するのに便利であることを示す。

目次

1. 粒子系の力学モデル
2. 熱平衡状態を表す確率分布
3. 局所平衡状態と流体力学的方程式
4. ボルツマン方程式と階層性
5. 時間相関関数と確率過程
6. 揺動散逸定理

香取真理『非平衡統計力学』

1 粒子系の力学モデル

§1.1 1-ついで

p.2 下から8行目 $|q_i - q_j| = \sqrt{(b_{ix} - b_{jx})^2 + \dots}$
 (ある) $q_i = (b_{ix}, b_{iy}, b_{iz})$ の3成分はデカルト
 座標。そこで $r_i = (x_i, y_i, z_i)$ のような表記も用いる。
 (1.3) $\Rightarrow \nabla_{q_i} = \partial/\partial q_i$

↑
 粒子の位置には q
 も用いている。

§1.2 注目ポイント

p.5 例題 1.1

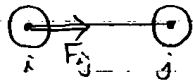
2体力ポテンシャル $U(|r_i - r_j|)$

$$F_{ij} = -\nabla_i U(|r_i - r_j|)$$

$$= -\frac{dU}{dr} \frac{r_i - r_j}{r} \quad r = |r_i - r_j|$$

(Dの極座標表示より)

これは中心力

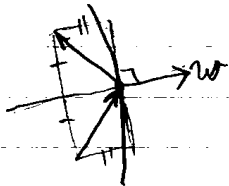


§1.3 境界条件 要点

● 受動的境界条件 …… 断熱壁

⇒ 粒子のエネルギーは衝突時に保存

⇔ 弾性衝突



● 能動的境界条件

熱境界条件 …… 温度 T の熱浴
 跳ね返った粒子の運動量、
 確率分布を指定
 粒子の出入りもあつて
 出入りの確率も指定

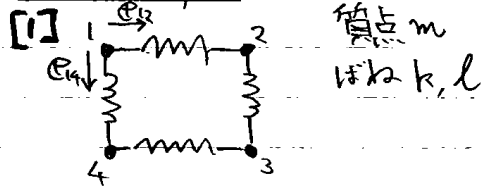
ポテンシャル

$$\frac{1}{2} \sum_{i,j \in \Lambda} U(|r_i - r_j|) + \sum_i U_{\text{wall}}(r_i)$$

↑
2体力ポテンシャル

↑
断熱壁の上では
容器内 Λ でゼロ

演習問題 p.11~



$$H = \sum_{i=1}^4 \frac{1}{2} m \dot{r}_i^2 + \frac{1}{2} k (|r_1 - r_2| - l)^2 + \frac{1}{2} k (|r_2 - r_3| - l)^2 + \frac{1}{2} k (|r_3 - r_4| - l)^2 + \frac{1}{2} k (|r_4 - r_1| - l)^2$$

$$[2] \quad \dot{p}_1 = -\frac{\partial H}{\partial r_1} = -k(|r_1 - r_2| - l) \frac{r_1 - r_2}{|r_1 - r_2|} - k(|r_4 - r_1| - l) \frac{-(r_1 - r_4)}{|r_4 - r_1|}$$

$$= k(|r_1 - r_2| - l) e_{12} + k(|r_4 - r_1| - l) e_{14}$$

上式で、 $\begin{matrix} 1 \rightarrow 2 \\ \uparrow \downarrow \\ \leftarrow 3 \end{matrix}$ と番号も循環置換し、粒子2について

$$\dot{p}_2 = k(|r_2 - r_3| - l) e_{23} + k(|r_1 - r_2| - l) e_{21}$$

[3] 解の一意性

方程式の「解の一意性」は信じるものであり、正しい物理法則の解は一意的であると信じれば、解の一意性を証明するための数学的議論にこだわる必要はない。仮定は結果によって正当化されるという、物理学で常套的に用いられる「循環論法」が許容される背景にもおそらく、物理の答えは1つであり、それ故、上手くいけばそれで良いという信念がある。そして、それで良いのである。以上やや過激な書き方をしたが、これが物理屋のスタンスというものである。

香取眞理 『非平衡統計力学』

p.11 ~ 演習問題

[4] ハミルトン方程式の可逆性

ハミルトニアン(1.5)に於て $H(-p, q) = H(p, q)$

なので 変換 $t \rightarrow t' = -t, p \rightarrow p' = -p$ に於て

$$\frac{dq_i}{dt'} = -\frac{dq_i}{dt} = -\frac{\partial H(p, q)}{\partial p_i} = \frac{\partial H(p', q)}{\partial p_i}$$

$$\frac{dp_i'}{dt'} = \frac{dp_i}{dt} = \frac{\partial H(p, q)}{\partial q_i} = -\frac{\partial H(p', q)}{\partial q_i}$$

投げ上げが運動eqに従う \rightarrow 自由落下も運動eqに従い実現

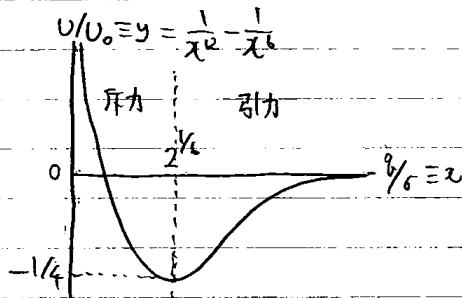
[5] レナード-ジョーンズ ポテンシャル

$r/r_0 \equiv x, U/U_0 \equiv y$ と無次元化する

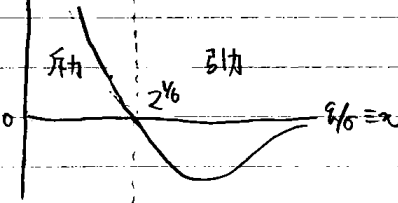
$$y = \frac{1}{x^{12}} - \frac{1}{x^6}$$

$$y' = -\frac{12}{x^{13}} + \frac{6}{x^7} = \frac{6}{x^{13}}(-2+x^6)$$

$$F = -\frac{\partial U}{\partial r} = -\frac{U_0}{r_0} y'$$



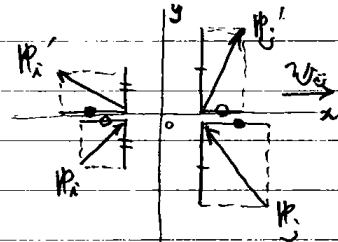
$$\frac{F}{U_0/r_0} = \frac{12}{x^{13}} - \frac{6}{x^7}$$



[9] 完全弾性衝突

$$\left. \begin{aligned} p_i' &= p_i - [(p_i - p_j) \cdot w_{ij}] w_{ij} \\ p_j' &= p_j + [(p_i - p_j) \cdot w_{ij}] w_{ij} \end{aligned} \right\} (1.11)$$

は 散乱が p_i, p_j, w_{ij} の張る面内で起き、
2粒子の運動量の w_{ij} 成分は交換され、
それに垂直な成分は保存することを意味する(図)。



図の座標系で $p \equiv p_i - p_j$ は衝突前後に

$$\begin{pmatrix} 0 \\ p \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} p \\ 0 \end{pmatrix} \text{ となる } |p| \text{ 不変}$$

よって運動エネルギー $(p^2/2M) + (p^2/2M)$ も保存
される(P は質量中心の運動量, M は総質量,
 μ は換算質量)。

さらに(1.11)を四々足し $p_i' + p_j' = p_i + p_j$

p.13 374

剛体球系 --- 引力なし

しかし、シミュレーションで結晶化(アルダー転移)

このときエントロピーは

- { 規則正しい配位 \rightarrow 減少
- { 粒子の縄張り獲得 \rightarrow 増大

の正味で増大する。

これが結晶化の原因と考えられている。

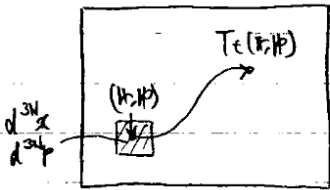
問題 [8] について、Bénard対流に関するノートを本稿末尾の付録に載せる。

香取眞理 『非平衡統計力学』

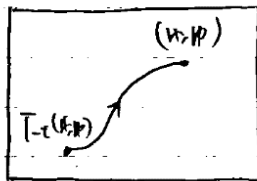
2 熱平衡状態を表す確率分布

§2.1 位相空間と確率分布 要点

Γ空間 (6N次元)



初期状態も $d^3x d^3p$
内に見出す確率
 $\mu(r, p) d^3x d^3p$



時刻 t の状態も (r, p)
内に見出す確率密度
 $\mu_t(r, p)$
 $= \mu(T_t(r, p))$

 $t \rightarrow \infty$ で熱平衡分布 $\mu_0(r, p)$ になる。

§2.1 について

$\mu_t(r, p) = \mu(T_t(r, p))$: (2.3) では
Liouville の定理より (r, p) 周りの $d\Gamma$ 内に
いる粒子は 初期時刻に $T_t(r, p)$ 周りの
 $d\Gamma$ 内にいたことまで考え、はじめて

$$\mu_t(r, p) d\Gamma = \mu(T_t(r, p)) d\Gamma$$

となると考えられる (§4.2 の $\frac{d\Gamma}{dt} = 0$ の導出を参照)。

§2.2 熱平衡分布 について

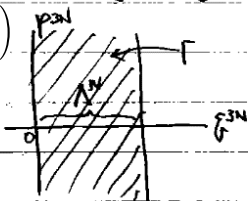
ミクロ・カノニカル分布 (2.6):

$$\mu^{(mc)} = \lim_{\Delta E \rightarrow 0} \frac{1}{N! \sum_{(mc)} \mathbb{1}(H=E \sim E+\Delta E)}$$

は系のエネルギーが $E \sim E+\Delta E$ であること意味

ぬ。 ($\mathbb{1}(\omega) \equiv \begin{cases} 1 (\omega \text{ が成立}) \\ 0 (\text{それ以外}) \end{cases}$)

右図の Γ 空間の
積分領域 $\Lambda^N \times \mathbb{R}^{3N}$
を Γ と書く



規格化条件

$$1 = \int_{\Gamma} d\Gamma \mu^{(mc)}$$

$$= \frac{1}{Z^{(mc)}} \lim_{\Delta E \rightarrow 0} \frac{1}{N!} \int_{\Gamma} d\Gamma \mathbb{1}(H=E \sim E+\Delta E)$$

$\Leftrightarrow Z^{(mc)}$ の式 (2.9)

式(2.9): $Z^{(mc)} = \frac{1}{N!} (\Delta E \text{ の球殻体積})$ は h^{3N} の因子を除いて
同種粒子の補正をした状態数となっている。

正確には状態数は $Z^{(mc)} = \frac{1}{N! h^{3N}} (\Delta E \text{ の球殻体積})$ 。

$\mu^{(mc)}(p, q)$ を見分けのつく粒子の確率密度と見なせば、
 $Z^{(mc)}$ における補正 $1/N!$ を打ち消すために、状態 (p, q) に
系を見出す確率を $1/N! Z^{(mc)}$ としなければならない。
あるいは $\mu^{(mc)}(p, q)$ を同種粒子系の確率密度と見なせば、
 $N!$ 個の点は同じ状態を表すから、そのうち1つの点 (p, q)
に系を見出す確率はやはり $\frac{1}{N!} \times \frac{1}{Z^{(mc)}}$ である。

よって (p, q) 周りの体積 $d\Gamma$ に系を見出す確率は

$$\mu^{(mc)}(p, q) d\Gamma = \frac{1}{N! Z^{(mc)}} \times \frac{d\Gamma}{h^{3N}}$$

であり、量子論的因子 h^{3N} は右辺において相殺するので、
最初から省略できる。

以上の事情はカノニカル分布に対しても当てはまる。

一方、グランドカノニカル分布 (2.13) ~ (2.15) において、

$$\Sigma \equiv \sum_n \int_{\Gamma} \frac{d\Gamma}{n! h^{3n}} e^{\alpha(\mu_n - \epsilon_n)} \quad (\Gamma \text{ は } n \text{ 次元領域})$$

とすると、 n 粒子の状態 (q, p) の周りの $d\Gamma$ 内に
系を見出す確率は

$$\frac{e^{\alpha(\mu_n - \epsilon_n)}}{\Sigma} \times \frac{d\Gamma}{n! h^{3n}} = \frac{\frac{d\Gamma}{n! h^{3n}} e^{\alpha(\mu_n - \epsilon_n)}}{\sum_n \int_{\Gamma} \frac{d\Gamma}{n! h^{3n}} e^{\alpha(\mu_n - \epsilon_n)}} \neq \frac{1}{n! Z} e^{\alpha(\mu_n - \epsilon_n)}$$

$$\equiv \mu^{(gc)} d\Gamma$$

よって分母・分子の h^{3n} を約分できず、(2.13) ~ (2.15)
に一致しない。

(2.13) ~ (2.15) では $q/\sqrt{h} \rightarrow q, p/\sqrt{h} \rightarrow p$ と

改めた座標を用いていって考えればよい。

さもなくば大分配関数 (2.15) は次元の異なる量の和である。

そこで因子 h を用いた gc 分布の式を書いておく。粒子数 N_r 、
エネルギー E_r を持つ微視状態 r の出現確率は gc 分布

$p_r = \frac{1}{\Xi} \lambda^{N_r} e^{-\beta E_r}$, $\Xi = \sum_N \lambda^N \sum_r (N_r=N) e^{-\beta E_r}$: 大分配関数
で与えられる。粒子が互いに区別できれば、系を状態

$r = (p_1, \dots, q_n)$ に見出す確率は $p_r = \frac{1}{\Xi} \lambda^n e^{-\beta E \mathcal{H}_n(p_1, \dots, q_n)}$,

$\Xi = \sum_n \lambda^n \int \frac{d^{3n} p d^{3n} q}{h^{3n}} e^{-\beta E \mathcal{H}_n(p_1, \dots, q_n)}$ となる。

同種粒子系では

$$p_r = \frac{1}{n! \Xi} \lambda^n e^{-\beta E \mathcal{H}_n(p_1, \dots, q_n)},$$

$$\Xi = \sum_n \lambda^n \frac{1}{n!} \int \frac{d^{3n} p d^{3n} q}{h^{3n}} e^{-\beta E \mathcal{H}_n(p_1, \dots, q_n)}: (2.15)'$$

確率密度は $\mu^{(gc)} d\Gamma = p_r \frac{d\Gamma}{h^{3n}}$ から求まる。

※教科書では大きい分配関数を Z と書いている。

§2.3 n粒子分布関数

n粒子分布関数は $f_n^{(gc)} \equiv e^{\beta(\mu_n - H_n)} / Z (= n! \mu_n^{(gc)})$

を用い
$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \int \left(\prod_{i=1}^n d^3p_i d^3q_i \right) f_n^{(gc)} \equiv \rho_n(\mathbf{p}, \mathbf{q})_{1-n}$$

と定義される。 [その意味は式(2.18)の中に含まれている。]

以降 $(\mathbf{p}, \mathbf{q})_{1-n} \equiv (\mathbf{p}_{11}, \mathbf{q}_{11}, \dots, \mathbf{p}_{1n}, \mathbf{q}_{1n})$ と書くことにする。

粒子のn!通りの入れ替えに関する物理量 $g_n(\mathbf{p}, \mathbf{q})_{1-n}$

の平均
$$\Sigma(g_n) \equiv \frac{1}{n!} \sum_{\text{相異なる } \mathbf{p}, \mathbf{q}} g_n(\mathbf{p}, \mathbf{q})_{1-n}$$

を伴った対称化と呼ぶ。 [同じ状態を表すn!個の点にわたる平均]

グランド・カンカル分布による平均は

$$\langle \Sigma(g_n) \rangle = \frac{1}{n!} \int \left(\prod_{i=1}^n d^3p_i d^3q_i \right) \rho_n(\mathbf{p}, \mathbf{q})_{1-n} g_n(\mathbf{p}, \mathbf{q})_{1-n} \quad (2.18)$$

で求まる(与えられた (μ, β) に対して) [本稿次節で考察]

具体例:

① $g_1(\mathbf{p}_1, \mathbf{q}_1) = \mathbf{1}(\mathbf{q}_1 \in \Delta) \Rightarrow n(\Delta) = \Sigma(g_1)$

$\Rightarrow \langle n(\Delta) \rangle = \int d^3p \int_{\Delta} d^3q \rho_1(\mathbf{p}, \mathbf{q})$

$n(\Delta)$ の1次のE-値

② $g_2(\mathbf{p}_1, \mathbf{q}_1, \mathbf{p}_2, \mathbf{q}_2) = \mathbf{1}(\mathbf{q}_1 \in \Delta_1) \mathbf{1}(\mathbf{q}_2 \in \Delta_2)$

$\Rightarrow \frac{1}{2} \{ n(\Delta_1)n(\Delta_2) - n(\Delta_1 \cap \Delta_2) \} = \Sigma(g_2)$

(演習問題 [5] 略解も確認してください)

$\Rightarrow \langle n(\Delta_1)n(\Delta_2) \rangle - \langle n(\Delta_1 \cap \Delta_2) \rangle$

$= \int d^3p_1 \int_{\Delta_1} d^3q_1 \int d^3p_2 \int_{\Delta_2} d^3q_2 \rho_2(\mathbf{p}, \mathbf{q})_{1-2}$

$n(\Delta_1 \cap \Delta_2)$ のE-値

例2.1 理想気体1に対し $H_n = \sum_{i=1}^n \mathbf{p}_i^2 / 2m$

1粒子 $Z = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\Lambda^n}{n!} \int d^3p d^3q e^{-\beta H_n} = \exp \left[\Lambda \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \right]$

$\rho_1 = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \int \left(\prod_{i=1}^n d^3p_i d^3q_i \right) \left(\frac{1}{2} \lambda^{1+2n} e^{-\beta H_{1+n}} \right)$
 $= \lambda e^{-\beta \mu} / 2m$

($\lambda \equiv e^{\beta \mu}$, Λ は容器の体積)

$\therefore \langle n \rangle = \int d^3p d^3q \rho_1 = \lambda \Lambda \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2}$

$\therefore \rho = \lim_{\Lambda \rightarrow 0} \langle n \rangle / \Lambda = \lambda \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \propto \lambda$

さらに $\rho_n = \rho^n \prod_{i=1}^n h_p(\mathbf{p}_i)$
Maxwell分布関数 $\left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} e^{-\beta \mathbf{p}^2 / 2m}$

§2.3 について

(2.18)を辺

$$= \frac{1}{n!} \int \prod_{i=1}^n d^3p_i d^3q_i \left\{ \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} \prod_{i=1}^m d^3p_i d^3q_i \int_{\text{sym}} \rho_{n+m}^{(gc)}(\mathbf{p}, \mathbf{q})_{1-n+m} \right\}$$

$\times g_n(\mathbf{p}, \mathbf{q})_{1-n}$

$$= \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(n+m)!}{n!m!} \int \prod_{i=1}^{n+m} d^3p_i d^3q_i \rho_{n+m}^{(gc)}(\mathbf{p}, \mathbf{q})_{1-n+m} g_n(\mathbf{p}, \mathbf{q})_{1-n}$$

これは $n+m$ 粒子系を $(\mathbf{p}, \mathbf{q})_{1-n+m}$ 周りに見出す確率

$\prod_{i=1}^{n+m} d^3p_i d^3q_i \mu_{n+m}^{(gc)}(\mathbf{p}, \mathbf{q})_{1-n+m}$ による $g_n(\mathbf{p}, \mathbf{q})_{1-n}$ の

平均となっている。 $\frac{(n+m)!}{n!m!}$ は $n+m$ 個の同種粒子から

$g_n(\mathbf{p}, \mathbf{q})_{1-n}$ に充てる n 個を選ぶ方法の数である。

$\mu_{n+m}^{(gc)}$ は既に $(n+m)!$ 個の点と同じ状態を表すことを

考慮した確率分布だから、確かにこれは正確には

対称化された関数 $\Sigma(g_n)$ の平均と見なせる。

例2.1 について

(1) (2.18) は今の場合 $Z_n = \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3n/2} \frac{\Lambda^n}{n!}$ とおくと

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} \Lambda^n Z_n = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left[\Lambda \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \right]^n = \exp[\dots]$$

すなわち $f_{1+l}(\mathbf{p}, \mathbf{q})_{1+l}$ の引数 $(\mathbf{p}, \mathbf{q})_{1+l}$ は

$(\mathbf{p}_1, \mathbf{q}_1, \mathbf{p}_2, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{p}_l, \mathbf{q}_l)$ と番号を付ければ

$$\rho_l(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{l!} \int \prod_{i=1}^l d^3p_i d^3q_i f_{1+l}(\mathbf{p}, \mathbf{q})_{1+l}$$

$$= \frac{1}{Z} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{l!} \lambda^{1+l} e^{-\beta \mu / 2m} \int \prod_{i=1}^l d^3p_i d^3q_i \exp \left(-\beta \sum_{i=1}^l \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \right)$$

$$= \frac{1}{Z} \lambda e^{-\beta \mu / 2m} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{l!} \left[\Lambda \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \right]^l \lambda^l \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3l/2}$$

$$= \lambda e^{-\beta \mu / 2m}$$

(2) 同様に

$$\rho_n(\mathbf{p}, \mathbf{q})_{1-n} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \int \left(\prod_{i=1}^n d^3p_i d^3q_i \right) \left\{ \frac{1}{Z} \lambda^{1+n} \exp \left(-\beta \sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \right) \right\}$$

$$= \frac{1}{Z} \lambda^n \exp \left(-\beta \sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left[\Lambda \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \right]^n$$

$$= \left[\Lambda \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \right]^n \left\{ \prod_{i=1}^n \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} \exp \left(-\beta \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \right) \right\}$$

$$= \rho^n \prod_{i=1}^n h_p(\mathbf{p}_i)$$

香取真理 『非平衡統計学』

§2.4 熱力学的極限 要点

定常状態は容器の表面の形状に依存。

体積 $\Lambda \rightarrow \infty$ のバルク極限では

表面積/体積 $\rightarrow 0$ で表面効果が消え

$$\langle n(\Lambda) \rangle / \Lambda \rightarrow \rho : \text{粒子数密度}$$

$$\langle H(\Lambda) \rangle / \Lambda \rightarrow u : \text{内部エネルギー密度}$$

は (β, λ) で決まる。 ($\Leftrightarrow (\beta, \mu)$ で決まる)

① 極限 ρ, u は mc 分布, c 分布, gc 分布

のいずれかで計算しても同じ値。

② 熱平衡状態での圧力が $\Lambda \rightarrow \infty$ で

$$\frac{1}{\beta} \log Z(\Lambda) \rightarrow p \quad \text{と得られる。}$$

[グラウンド・ポテンシャルの式 $pV = kT \ln \Xi$ である。]

例2.2 理想気体に対し

$$Z(\Lambda) = \exp \left[\lambda N \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \right]$$

$$\Rightarrow p = \lim_{\Lambda \rightarrow \infty} \frac{1}{\beta \Lambda} \log Z(\Lambda) = \frac{\lambda}{\beta} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2}$$

$$\text{例2.1より } \rho = \lambda \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \quad (\propto \lambda) \quad \text{だから}$$

$$p = \rho / \beta = \frac{N}{V} \cdot kT$$

これは理想気体の状態方程式である。

↑ gc 分布による状態方程式の導出の復習

§2.5 エンタルピー定理

$\langle \dots \rangle$ を gc 分布での平均として

$$\left\langle \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} F_{ij}(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j) (\delta_{i\beta} - \delta_{j\beta}) \right\rangle = \delta_{\beta\beta} (p \Lambda - kT \langle n(\Lambda) \rangle) \quad (2.56)$$

$$\Leftrightarrow \left\langle \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} F_{ij}(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j) (\mathbf{q}_{i\beta} - \mathbf{q}_{j\beta}) \delta(\mathbf{q}_i - \mathbf{x}) \right\rangle = \delta_{\beta\beta} (p - kT \rho) \quad (2.46) \quad (\text{導出は下記})$$

左の圧力は容器の壁に粒子が及ぼす力の平均であり、 $pV = kT \ln \Xi$ における容器内の p と同じものと仮定される。

§2.5 について

演習問題 [I] $-\langle \sum_{i \neq j} \delta_{i\beta} \frac{\partial H_{ij}}{\partial \delta_{i\alpha}} \rangle = -kT \delta_{\beta\alpha} \langle n(\Lambda) \rangle$

$\delta_{i\beta} \frac{\partial H_{ij}}{\partial \delta_{i\alpha}}$ は i 番目以外の粒子の位置にも依るが、これを q_i だけの関数と見なす。このとき

これを i と j と対称化出来るから

$$-\langle \sum_{i \neq j} \delta_{i\beta} \frac{\partial H_{ij}}{\partial \delta_{i\alpha}} \rangle = -\int d^3p d^3q \rho_i(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \delta_{\beta} \frac{\partial H_{ij}}{\partial \delta_{i\alpha}}$$

ここで ρ_i 中の和と i と j を入れ替えて H_{ij} の i について和をとると正しい平均を与えるから

$$\rightarrow -\int d^3p d^3q \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(n-1)!} \left(\prod_{i=1}^{n-1} d^3p_i d^3q_i \right) \frac{1}{2} \lambda^n$$

$$e^{-\beta H_n(\mathbf{p}_1, \mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{p}_{n-1}, \mathbf{q}_{n-1})} \delta_{\beta} \frac{\partial H_n}{\partial \delta_{i\alpha}}$$

$$= \frac{1}{\beta} \int d^3p d^3q \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(n-1)!} \left(\prod_{i=1}^{n-1} d^3p_i d^3q_i \right) \frac{1}{2} \lambda^n \delta_{\beta} \frac{\partial}{\partial \delta_{i\alpha}} e^{-\beta H_n}$$

以下 H_n の引数 $(\mathbf{p}_1, \mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{p}_{n-1}, \mathbf{q}_{n-1})$ を省く。

$$q_i \text{ についての積分を取り出して } \int d^3q \delta_{\beta} \frac{\partial}{\partial \delta_{i\alpha}} e^{-\beta H_n}$$

$= \int d^3q \left\{ \frac{\partial}{\partial \delta_{i\alpha}} (\delta_{\beta\alpha} e^{-\beta H_n}) - \delta_{\beta\alpha} e^{-\beta H_n} \right\}$ であり、右辺第1項は $\int \frac{\partial}{\partial \delta_{i\alpha}} dV = \int \mathbf{p} d^3x$ 型の Gauss の定理で表面積に直せる。

(よって解答の法線要素 dS_i は正確には $\delta_{i\alpha}$ 成分 $dS_{i\alpha}$)

$$\text{よって (上式)} = -kT \delta_{\beta\alpha} \int d^3p d^3q \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(n-1)!} \left(\prod_{i=1}^{n-1} d^3p_i d^3q_i \right) \times \frac{1}{2} \lambda^n e^{-\beta H_n}$$

$$= -kT \delta_{\beta\alpha} \langle n(\Lambda) \rangle$$

演習問題 [II] $\langle \sum_{i \neq j} F_{ij} \delta(\mathbf{q}_i) \delta_{i\beta} \rangle = -\delta_{\beta\beta} p \Lambda$ の導出

$$\langle \sum_{i \neq j} F_{ij} \delta(\mathbf{q}_i) \delta_{i\beta} \rangle = \frac{1}{3} \delta_{\beta\beta} \langle \sum_{i \neq j} F_{ij}(\mathbf{q}_i) \cdot \mathbf{q}_i \rangle$$

流体の描像で

$$\text{壁からの圧力(の寄与)} \int_{\partial \Lambda} (-p n dS) \cdot \mathbf{q} = -p \int_{\Lambda} (\nabla \cdot \mathbf{q}) dV = -3p \Lambda$$

エンタルピー定理 (2.46) も両辺体積分すると

$\int d^3x \delta(\mathbf{q}_i - \mathbf{x}) = 1$ より (2.56) に戻す。この際、熱平衡状態を考えているので改めてバルク極限をとると

$$\langle n(\Lambda) \rangle / \Lambda = \rho \quad \text{である。} \quad (2.46) \text{ において}$$

$q_{i\beta} = \theta q_{i\beta} + (1-\theta) q_{i\beta}$ に対し $\delta(\mathbf{q}_i - \mathbf{x})$ と $\delta(\mathbf{q}_i - \mathbf{x})$ で代用しても (2.56) に戻れる。

式(2.56)において微小な領域 Λ を選べば、式(2.46)における壁からの圧力 p や粒子数密度 ρ は位置 \mathbf{x} での局所的な値と見なせる。逆に式(2.46)を \mathbf{x} 周りの微小領域 Λ で体積分すると、式(2.56)の和はその内部の粒子に限定される。

ビリアル定理について

力 $F_i = -\partial U/\partial q_i$ と座標 q_i の積の平均をビリアルと呼ぶ。

力学で学ぶビリアル定理

$$2\bar{T} = \sum_a \overline{\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_a} \cdot \mathbf{r}_a} \quad (T: \text{運動エネルギー}) \quad (\star)$$

(ランダウ=リフシッツ『力学』 §10)の $\langle \dots \rangle$ は時間平均であるのに対し、ビリアル定理(2.46):

$$\left\langle \frac{1}{2} \sum_{i,j} F_\alpha(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j)(q_{i\beta} - q_{j\beta})\delta(\mathbf{q}_j - \mathbf{x}) \right\rangle = \delta_{\alpha\beta}(p - k_B T\rho)$$

における $\langle \dots \rangle$ はgc分布による平均であることを注意する。

ビリアル定理(2.46)を理想気体に適用すると、左辺の粒子間力はゼロだから、状態方程式 $p = k_B T\rho$ が再現される。

式(2.46)は圧力が理想気体の値と、粒子間相互作用の寄与を表す付加的な項の和で与えられることを意味している。

なお力学におけるビリアル定理 (\star) を理想気体に適用すると、内部エネルギーの公式 $E = \frac{3}{2}pV$ を導くことができる。実際、分子間力はゼロだから、右辺のビリアルにおける $\mathbf{F}_a = -\partial U/\partial \mathbf{r}_a$ には容器の壁からの力のみが含まれる。そこで問題 [11] と同様にビリアルを

$$\sum_a \overline{\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_a} \cdot \mathbf{r}_a} \rightarrow - \int_{\partial\Lambda} (-p\mathbf{n}dS) \cdot \mathbf{r} = p \int_\Lambda (\nabla \cdot \mathbf{r}) dV = 3pV$$

と評価できる(V は容器の体積)。

また粒子間相互作用だけでなく、容器内部では壁からの力のポテンシャルもゼロだから、

式 (\star) 左辺の \bar{T} は内部エネルギー E に他ならない。よって $E = \frac{3}{2}pV$ を得る。(中村伝『統計力学』問題Ⅲ.3)

ビリアル定理の導出

粒子系のハミルトニアン [式(1.13)]

$$\mathcal{H}_n = \sum_k \frac{1}{2m} \mathbf{p}_k^2 + \frac{1}{2} \sum_{k,l(i \neq k)} U(|\mathbf{q}_k - \mathbf{q}_l|) + \sum_k U_{\partial\Lambda}(\mathbf{q}_k)$$

の微分

$$\begin{aligned} -\frac{\partial \mathcal{H}_n}{\partial q_{i\alpha}} &= - \sum_{j(i \neq j)} \frac{\partial}{\partial q_{i\alpha}} U(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|) - \frac{\partial}{\partial q_{i\alpha}} U_{\partial\Lambda}(\mathbf{q}_i) \\ &= \sum_{j(i \neq j)} F_\alpha(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j) + F_{\partial\Lambda\alpha}(\mathbf{q}_i) \end{aligned}$$

は粒子 i に働く力である。gc分布による平均 $\langle \dots \rangle$ を用いたビリアルは

$$- \left\langle \sum_i q_{i\beta} \frac{\partial \mathcal{H}_n}{\partial q_{i\alpha}} \right\rangle = \left\langle \sum_{i,j(i \neq j)} F_\alpha(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j) q_{i\beta} \right\rangle + \left\langle \sum_i F_{\partial\Lambda\alpha}(\mathbf{q}_i) q_{i\beta} \right\rangle. \quad (2.51)$$

gc分布の式より、上式(2.51)左辺は $-\langle \sum_i q_{i\beta} \frac{\partial \mathcal{H}_n}{\partial q_{i\alpha}} \rangle = -k_B T \delta_{\alpha\beta} \langle n(\Lambda) \rangle$ となる(演習問題[10])。

また[2体間の中心力に対して]作用・反作用の法則が成り立つので、式(2.51)の右辺第1項は

$$\begin{aligned} \left\langle \sum_{i,j(i \neq j)} F_\alpha(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j) q_{i\beta} \right\rangle &= \left\langle \sum_{i,j(i \neq j)} F_\alpha(\mathbf{q}_j - \mathbf{q}_i) q_{j\beta} \right\rangle \quad (i \leftrightarrow j) \\ &= - \left\langle \sum_{i,j(i \neq j)} F_\alpha(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j) q_{j\beta} \right\rangle \end{aligned}$$

と書き換えられる。したがって[これは最左辺と最右辺の平均に等しいから]

$$\left\langle \sum_{i,j(i \neq j)} F_\alpha(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j) q_{i\beta} \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} \sum_{i,j(i \neq j)} F_\alpha(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j) (q_{i\beta} - q_{j\beta}) \right\rangle.$$

最後に式(2.51)の右辺第2項は $\langle \sum_i F_{\partial\Lambda\alpha}(\mathbf{q}_i) q_{i\beta} \rangle = -\delta_{\alpha\beta} p|\Lambda|$ を与えるから(演習問題[11])、式(2.56)を得る。[その式(2.46)との等価性については本稿で補足済み。]

香取真理『非平衡統計力学』

2章 演習問題 [1-3] は平衡統計力学の復習

[1] D次元空間の半径rの球の体積を $V_0(r) = G r^D$ の形に求める。

$$I_0 = \int d^D x e^{-a(x_1^2 + \dots + x_D^2)} = \left(\frac{\pi}{a}\right)^{D/2} \quad (\text{Gauss積分})$$

を $V_0(r)$ を用いた表式

$$I_0 = \int_0^\infty dr (D G r^{D-1}) e^{-ar^2} \stackrel{(3)}{=} \frac{G}{a^{D/2}} \frac{D}{2} \Gamma\left(\frac{D}{2}\right)$$

面積 $V_0(r)$

$$= \frac{C_0}{a^{D/2}} \Gamma\left(\frac{D}{2} + 1\right)$$

と等置して $G = \frac{\pi^{D/2}}{\Gamma(\frac{D}{2} + 1)}$, $V_0(r) = \frac{\pi^{D/2}}{\Gamma(\frac{D}{2} + 1)} r^D$

実際、これは

$$\Gamma(1+1) = 1 \times \Gamma(1) = 1 \text{ 故 } V_2 = \pi r^2$$

$$\Gamma\left(\frac{3}{2} + 1\right) = \frac{3}{2} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{3}{4} \sqrt{\pi} \text{ 故}$$

$$V_3 = \frac{4}{3} \pi r^3 \text{ を与える。}$$

★ (3) の計算を補足する。

$$ar^2 \equiv x \text{ と置換すると, } 2ar dr = dx,$$

$$r^{D-1} dr = \frac{1}{2} \frac{x^{\frac{D}{2}-1}}{a^{\frac{D}{2}}} dx$$

$$\int_0^\infty dr r^{D-1} e^{-ar^2} = \frac{1}{2a^{D/2}} \int_0^\infty dx x^{\frac{D}{2}-1} e^{-x}$$

$$= \frac{1}{2a^{D/2}} \Gamma\left(\frac{D}{2}\right)$$

[2] 理想気体の m c 分布, $Z^{(mc)}$ の意味

$$(1) Z^{(mc)} = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{\mathcal{R}^{3N}} d^3x \int_{\mathcal{R}^{3N}} d^3p \mathbb{1}\left(\sum_{i=1}^N p_i^2 = \frac{2mE}{\Delta(2mE)}\right)$$

V^N 球殻体積 $\mathcal{S}_{3N}(\sqrt{2mE}) \Delta(\sqrt{2mE})$

$$= \frac{V^N}{N!} \mathcal{S}_{3N}(\sqrt{2mE}) \Delta(\sqrt{2mE})$$

ここでは厚み $\Delta(\sqrt{2mE})$ を付与して計算を続ける。

$$(2) Z^{(mc)} = \frac{2\pi^{3N/2} V^N (2mE)^{(3N-1)/2}}{N! \Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)} \Delta(\sqrt{2mE})$$

$$(3) (1) \text{ より } Z^{(mc)} = (\text{状態数}) \times h^{3N} \text{ 故 } \text{Polzmann の関係式} \Leftrightarrow (2.67)$$

Stirling の公式 (2.61) は $m! \sim \sqrt{2\pi m} (m-1)! \sim m^m e^{-m}$ となっているが、この通りを用い

$$\frac{1}{N! \Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)} \sim \frac{1}{N^N e^{-N} \left(\frac{3N}{2}\right)^{\frac{3N}{2}} e^{-\frac{3N}{2}}} \text{ として}$$

$$S = k \log Z^{(mc)}$$

$$\sim Nk \left\{ \log \left[\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi m E}{3N} \right)^{\frac{3}{2}} \right] \frac{5}{2} \right\} + k \log \{ 2\sqrt{2\pi m E} \}$$

第2項は比較的 \downarrow といふ (中村俊『統計力学』p.81, 82参照) ため、ここでは落とす。

$$(4) dE = T dS - p dV$$

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{1}{T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V = \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{3}{2} Nk \log E + \text{const} \right) = \frac{3}{2} \frac{Nk}{E} \\ &\Leftrightarrow E = \frac{3}{2} NkT \\ \frac{p}{T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E = \frac{\partial}{\partial V} (Nk \log V + \text{const}) = \frac{Nk}{V} \\ &\Leftrightarrow p = \frac{N}{V} kT \end{aligned} \right.$$

[3] エネルギーの分散 $\sigma^2 = NkT^2 C_V$

1状態の占める位相体積 h^{3N} をあはせに書く。

$$(1) -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z_N = -\frac{1}{Z_N} \frac{\partial}{\partial \beta} \int_{\mathcal{R}^{3N}} \frac{d\Gamma}{h^{3N} N!} e^{-\beta H}$$

$$= \int_{\mathcal{R}^{3N}} H \left(\frac{1}{Z_N} \frac{e^{-\beta H} d\Gamma}{h^{3N} N!} \right) = \int_{\mathcal{R}^{3N}} H \mu^{(1)} d\Gamma = U$$

(2) $Z_N = \beta$ (依存性がある)。

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \frac{1}{Z_N} = -\frac{1}{Z_N^2} \frac{\partial Z_N}{\partial \beta} = \frac{1}{Z_N} \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z_N \right) = \frac{U}{Z_N}$$

を用いて。

$$NkT^2 C_V = kT^2 \frac{\partial U}{\partial T} = -\frac{\partial U}{\partial \beta}$$

$$= -\frac{\partial}{\partial \beta} \int_{\mathcal{R}^{3N}} H \frac{e^{-\beta H} d\Gamma}{Z_N h^{3N} N!}$$

$$= \int_{\mathcal{R}^{3N}} H^2 \frac{e^{-\beta H} d\Gamma}{Z_N h^{3N} N!} + U \int_{\mathcal{R}^{3N}} H \frac{e^{-\beta H} d\Gamma}{Z_N h^{3N} N!}$$

$$= \langle H^2 \rangle - U^2$$

$$= \sigma^2$$

香取直理「非平衡統計力学」

[3] 続き

$$(3) Z_N = \frac{1}{N!} \Lambda^N \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3N/2}$$

(1) の $U = -\frac{\partial}{\partial \beta}$ の Z_N 導出と同様の手法で

$$U = \frac{\int \left(\sum_{r=1}^N \frac{p_r^2}{2m} \right) \exp\left(-\beta \sum_{r=1}^N \frac{p_r^2}{2m}\right) d^3Np}{N! Z_N}$$

$$= \frac{\Lambda^N}{N! Z_N} \left\{ \frac{\partial}{\partial \beta} \int d^3Np \exp\left(-\beta \sum_{r=1}^N \frac{p_r^2}{2m}\right) \right\}$$

$$= \frac{\Lambda^N}{N! Z_N} \left\{ -\frac{3N}{2} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{-3/2} \left(-\frac{2\pi m}{\beta^2} \right) \right\}$$

$$= \frac{3}{2} N k T \quad \text{と計算したので}$$

これより $U = -\frac{\partial}{\partial \beta}$ の Z_N も満たすのは当然。

$$C_V = \frac{1}{N} \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{3}{2} k$$

(2) の $\sigma^2 = N k T^2 C_V$ 導出と同様の手法で

$$\langle H^2 \rangle = \frac{\int \left(\sum_{r=1}^N \frac{p_r^2}{2m} \right)^2 \exp\left(-\beta \sum_{r=1}^N \frac{p_r^2}{2m}\right) d^3Np}{Z_N h^{3N} N!}$$

$$= -\frac{\partial}{\partial \beta} \int \left(\sum_{r=1}^N \frac{p_r^2}{2m} \right) \exp\left(-\beta \sum_{r=1}^N \frac{p_r^2}{2m}\right) d^3Np \div Z_N h^{3N} N! + U^2$$

$$= -\frac{\partial}{\partial \beta} U + U^2 = \frac{3}{2} N (kT)^2 + U^2$$

$$\Leftrightarrow \sigma^2 = \frac{3}{2} N (kT)^2 \quad \text{と計算したので}$$

 $\sigma^2 = N k T^2 C_V$ が再現されるのは当然。

(参考) (2) のカノニカル集合におけるエネルギーの分散は、離散的な和で表現すれば

$$\langle E \rangle = \sum_r E_r \frac{e^{-\beta E_r}}{Z} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta}$$

$$\langle E^2 \rangle = \sum_r E_r^2 \frac{e^{-\beta E_r}}{Z} = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2}$$

$$\therefore C_V = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = -k\beta^2 \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = k\beta^2 \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) = k\beta^2 \left\{ -\frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 + \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \right\} = k\beta^2 (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2)$$

$$= k\beta^2 \langle (\Delta E)^2 \rangle.$$

同様に問題 [9] (1) の、グランド・カノニカル集合における粒子数の分散は

$$\langle N \rangle = \sum_r N_r \frac{e^{\beta(\mu N_r - E_r)}}{\Xi} = \frac{1}{\beta \Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \mu}$$

$$\langle N^2 \rangle = \sum_r N_r^2 \frac{e^{\beta(\mu N_r - E_r)}}{\Xi} = \frac{1}{\beta^2 \Xi} \frac{\partial^2 \Xi}{\partial \mu^2}$$

$$\therefore kT \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right) = \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial}{\partial \mu} \left(\frac{1}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \mu} \right) = \frac{1}{\beta^2} \left\{ -\frac{1}{\Xi^2} \left(\frac{\partial \Xi}{\partial \mu} \right)^2 + \frac{1}{\Xi} \frac{\partial^2 \Xi}{\partial \mu^2} \right\} = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2$$

$$= \langle (\Delta N)^2 \rangle.$$

香取真理『非平衡統計力学』

第2章 演習問題

[4] 1次元剛体球系の Z_N の計算 \rightarrow 圧力 P , 等温圧縮率 K_T

$$(1) Z_N = \int d^{3N}p \exp\left(-\beta \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}\right) \times \frac{1}{N!} \int_{\Lambda_N} d^N x \exp\left(-\beta \frac{1}{2} \sum_{i,j(i \neq j)} U(|x_i - x_j|)\right)$$

Gauss積分 $(2\pi m/\beta)^{3N/2}$ 配置状態和 Z_N

(2) $U(x) = \begin{cases} \infty & 0 \leq x \leq a \\ 0 & x > a \end{cases} \Rightarrow e^{-\beta U(x)} = \begin{cases} 0 & 0 \leq x \leq a \\ 1 & x > a \end{cases}$ なるので

$$\exp\left\{-\beta \frac{1}{2} \sum_{i,j(i \neq j)} U(|x_i - x_j|)\right\} = \exp\left\{-\beta \sum_{i,j(i \neq j)} U(|x_i - x_j|)\right\} = \prod_{i,j(i \neq j)} \exp\{-\beta U(|x_i - x_j|)\} = \prod_{i,j(i \neq j)} \theta(|x_i - x_j| - a)$$

(3) 数学的帰納法によらずに

$$\tilde{Z}_N = \frac{1}{N!} \int_0^L dx_1 \cdots \int_0^L dx_N \prod_{i,j} \theta(|x_i - x_j| - a) = \int_0^L dx_N \int_0^{x_N} dx_{N-1} \cdots \int_0^{x_2} dx_1 \prod_{i,j} \theta(|x_i - x_j| - a)$$

から分かる。

☺ 最右辺は $0 \leq x_1 \leq x_2 \leq \dots \leq x_N \leq L$ を満たしながらの積分であり、一方で中央の積分は $x_1 \sim x_N$ の $N!$ 通りの順序関係の部分からなる。 $0 \leq x'_1 \leq \dots \leq x'_N \leq L$ の部分は

$$\int_0^L dx_N \int_0^{x_N} dx_{N-1} \cdots \int_0^{x'_2} dx'_1 \prod_{i,j} \theta(|x'_i - x'_j| - a) = \int_0^L dx'_N \int_0^{x'_N} dx'_{N-1} \cdots \int_0^{x'_2} dx'_1 \prod_{i,j} \theta(|x'_i - x'_j| - a)$$

よって最右辺に等しいから中央の積分を $N!$ 割ったものである。

同様の考察を Dyson 展開に対して行なった (F. マットル/G. ヨー『場の量子論』(1.22a,b))。

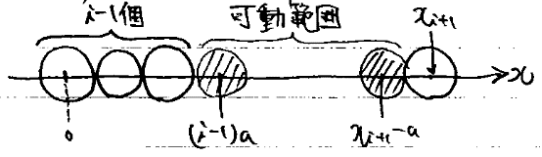
さて、最右辺の積の範囲は $i < j$ におおざらされる。そこで $\prod_{i,j} \theta(|x_i - x_j| - a)$ を考える。

積分変数が $0 \leq x_1 \leq \dots \leq x_N \leq L$ を満たしていることに注意すれば

$$\begin{cases} \theta(|x_{j+1} - x_j| - a) = 1 \Rightarrow \theta(|x_i - x_j| - a) = 1, i = j+2 \sim N \Rightarrow \prod_{i=j+1}^N \theta(|x_i - x_j| - a) = \theta(|x_{j+1} - x_j| - a) \\ \theta(|x_{j+1} - x_j| - a) = 0 \Rightarrow \prod_{i=j+1}^N \theta(|x_i - x_j| - a) = 0 \Rightarrow // \end{cases}$$

よって $\tilde{Z}_N = \int_0^L dx_N \int_0^{x_N} dx_{N-1} \cdots \int_0^{x_2} dx_1 \prod_{j=1}^{N-1} \theta(|x_{j+1} - x_j| - a)$ と書物えられる。

(4) この積分は順序関係 $0 \leq x_1 \leq \dots \leq x_N \leq L$ を満たしながら、剛体球が互いに重ならない範囲での積分を表す。一方、Rの条件は各i番目の球が左詰りのi-1個と右のi+1番目の球の間を動かすこと



\tilde{Z}_N の被積分関数がゼロにならない

x_1 の積分範囲は $\theta(|x_2 - x_1| - a)$ が被積分関数に含まれるから、
 $x_2 \geq a$ の下 $x_1 = 0 \sim x_2 - a$ $x_2 < a$ だと $\theta(|x_2 - x_1| - a) = 0$

x_2 の積分範囲は $\theta(|x_3 - x_2| - a)$ が被積分関数に含まれ、しかも上で $x_2 \geq a$ しかたから
 $x_3 \geq 2a$ の下 $x_2 = a \sim x_3 - a$

よって、Rでの積分が生き残る。

各 x_i が $(i-1)a \sim x_{i+1} - a$ を動かすとき $y_i \equiv x_i - (i-1)a$ は $0 \sim y_{i+1}$ を動かすから

$$\tilde{Z}_N = \int_R d^N x = \int_0^{y_{N+1}} dy_N \int_0^{y_N} dy_{N-1} \cdots \int_0^{y_2} dy_1 \quad \text{なお、} y_{N+1} = (L+a) - Na = L - (N-1)a$$

香取眞理『非平衡統計力学』

第2章 演習問題

[4] 続き

(5) $y_{N+1} = l$ とした時

$$\int_0^{y_2} dy_1 = y_2, \int_0^{y_3} dy_2 y_2 = y_3^2/2,$$

$$\int_0^{y_4} dy_3 y_3^2/2 = y_4^3/3 \cdot 2, \dots$$

$$\tilde{Z}_N = \int_0^l dy_N \frac{y_N^{N-1}}{(N-1)!} = \frac{l^N}{N!}$$

Stirlingの公式を使う

$$\frac{1}{N} \log \frac{l^N}{N!} \doteq \frac{1}{N} \log \left\{ \left(\frac{l}{N} \right)^N e^N \right\}$$

$$= \log \left\{ \frac{l - (N-1)a}{N} \right\} + 1 \xrightarrow[N, L \rightarrow \infty]{L/N = \nu} \log(\nu - a) + 1$$

したがって

$$f = -kT \lim_{N, L \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \log \left\{ \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3N/2} \frac{l^N}{N!} \right\}$$

$$= -kT \left\{ \frac{3}{2} \log \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right) + \log(\nu - a) + 1 \right\}$$

(6)の結果は影響はない。配分状態数の解答では落とす。 寄与

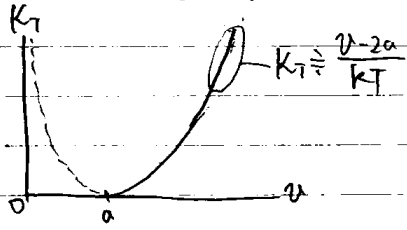
(6) $p = - \left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)_T = \frac{kT}{v - a}$

$v - a$ を1粒子の占有体積 V/N におきかえれば、これは状態方程式になる。

$v = a + \frac{kT}{p}$ したがって

$$kT = - \frac{(\partial v / \partial p)_T}{\nu} = \frac{kT}{\nu^2} \uparrow \frac{(v-a)^2}{kT \nu}$$

式を用いて消去



[5] 略解も確認する

[10], [11] → §2.5のノート

p.40 コラム ソノルミネッセンス

超音波を液体に照射すると、液体中の気泡が発光する現象(船のスクリューの腐食の原因)。発光スペクトルは数万度の黒体放射に近い。

- 気泡の膨張・収縮は半径0.5~50μm
- 発光パルスの周期は50ps

であり (1μm = 10⁻⁶m, 1ps = 10⁻¹²s), このような [時間・空間スケールの] 現象を説明するには、熱力学・統計力学の適用限界(マクロな系・長時間後の熱平衡状態)を超えた理論が必要である。

3 局所平衡状態と流体力学的方程式

マクロな流れがある状態でも、流体は局所的には平衡状態にあるものと仮定する。本章では局所平衡状態を数式で表し、そこから流体力学的方程式を導出する。

§ 3.1 流体場と連続の方程式

- 流体場 $n_k(\mathbf{x}, t) = n_k(\mathbf{x}; (\mathbf{p}(t), \mathbf{q}(t)))$

$$n_0(\mathbf{x}, t) = \sum_i \delta(\mathbf{q}_i - \mathbf{x}) \quad (\text{粒子数密度})$$

$$n_\alpha(\mathbf{x}, t) = \sum_i p_{i\alpha} \delta(\mathbf{q}_i - \mathbf{x}) \quad (\text{運動量密度, } \alpha = 1, 2, 3)$$

$$n_4(\mathbf{x}, t) = \sum_i \left\{ \frac{1}{2m} \mathbf{p}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{j(\neq i)} U(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|) \right\} \delta(\mathbf{q}_i - \mathbf{x}) \quad (\text{エネルギー密度})$$

[右辺も引数 t 依存性を明示すれば、例えば $n_0(\mathbf{x}, t) = \sum_i \delta(\mathbf{q}_i(t) - \mathbf{x})$. 位置 \mathbf{x} は場の値を評価する観測点の位置であるのに対し、粒子の位置 $\mathbf{q}_i(t)$ が場 $n_0(\mathbf{x}, t)$ の時間依存性を担っている。これは粒子の運動が密度分布の時間変化を引き起こすという、当然の事実を表している。]

- カレント場(流れの密度) $\mathbf{j}_k(\mathbf{x}, t)$

$$\mathbf{j}_0(\mathbf{x}, t) = \sum_i \frac{1}{m} \mathbf{p}_i \delta(\mathbf{q}_i - \mathbf{x})$$

$$j_{\alpha\beta}(\mathbf{x}, t) = (\mathbf{j}_\alpha)_\beta(\mathbf{x}, t)$$

$$= \sum_i \frac{1}{m} p_{i\alpha} p_{i\beta} \delta(\mathbf{q}_i - \mathbf{x})$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{F_\alpha(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j)(q_{i\beta} - q_{j\beta})}{|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|} \int_0^1 d\theta \delta(\theta \mathbf{q}_i + (1-\theta)\mathbf{q}_j - \mathbf{x}) \quad (\alpha, \beta = 1, 2, 3)$$

$$\mathbf{j}_4(\mathbf{x}, t) = \sum_i \frac{1}{m} \mathbf{p}_i \left\{ \frac{1}{2m} \mathbf{p}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{j(\neq i)} U(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|) \right\} \delta(\mathbf{q}_i - \mathbf{x})$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{2m} [(\mathbf{p}_i + \mathbf{p}_j) \cdot \mathbf{F}(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j)] (\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j) \int_0^1 d\theta \delta(\theta \mathbf{q}_i + (1-\theta)\mathbf{q}_j - \mathbf{x})$$

[$\mathbf{j}_\alpha, \mathbf{j}_4$ は粒子の移流の寄与と、力(力積・仕事)の寄与の項から成っている(詳細は下記におけるカレントの導出過程を参照)。傍線部の平均はビリアルである (→演習問題[6]).]

これらは [系が生成・消滅しない粒子から成ることを適切に表していることから期待されるように、] 局所的な保存則 (連続の式)

$$\frac{\partial n_k}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}_k = 0$$

を自動的に満たす (証明は下記 [容器の壁の影響は考えない]). このことから流れの密度 $\mathbf{j}_k(\mathbf{x}, t)$ の表式が正当化される。

§3.1 1=727

ここでは粒子iの位置, 速度を x_i, v_i と書く.

例3.1 (p.44) H_0 の表式

$$\begin{aligned} \partial_t H_0 &= \sum_i v_i \cdot \nabla_i \delta(x_i - x) \quad (\nabla_i = \partial/\partial x_i) \\ &= -\sum_i v_i \cdot \nabla \delta(x_i - x) \quad (\nabla = \partial/\partial x) \\ &= -\nabla \cdot \sum_i (p_i/m) \delta(x_i - x) = -\nabla \cdot J_0 \end{aligned}$$

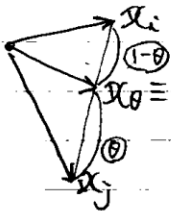
例3.2 (p.45, 46) H_a の表式

$$\begin{aligned} \partial_t H_a &= \sum_i \dot{p}_{ia} \delta(x_i - x) \leftarrow \textcircled{1} \text{ 粒子 } q \text{ の速} \\ &\quad + \sum_i p_{ia} \partial_t \delta(x_i - x) \leftarrow \textcircled{2} \text{ 運動量流} \\ \textcircled{2} &= \sum_i p_{ia} v_i \cdot \nabla_i \delta(x_i - x) = -\sum_i p_{ia} v_i \cdot \nabla \delta(x_i - x) \\ &= -\nabla \cdot \sum_i p_{ia} \frac{p_i}{m} \delta(x_i - x) \end{aligned}$$

$$= -\partial_\beta \sum_i \frac{1}{m} p_{ia} p_{i\beta} \delta(x_i - x)$$

(j が*i*に及ぼす力) = $F(x_i - x_j) \equiv F_{ij}$ と書く

$$\begin{aligned} \textcircled{1} &= \sum_{i,j \in \Lambda} (F_{ij})_\alpha \delta(x_i - x) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i,j \in \Lambda} \{ (F_{ij})_\alpha \delta(x_i - x) + (i \leftrightarrow j) \} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i,j \in \Lambda} (F_{ij})_\alpha [\delta(x_i - x) - \delta(x_j - x)] \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \therefore [\dots] &= [\delta(x_0 - x)]' \\ &= \int_0^1 d\theta \frac{d}{d\theta} \delta(x_0 - x) \\ &= \int_0^1 d\theta \frac{dx_0}{d\theta} \cdot \frac{\partial}{\partial x_0} \delta(x_0 - x) \\ &= -\int_0^1 d\theta (x_i - x_j)_\beta \partial_\beta \delta(x_0 - x) \quad (\star) \end{aligned}$$

これは $i=j$ のときも和の範囲に $i=j$ を含む

$$\therefore \textcircled{2} = -\partial_\beta \left\{ \frac{1}{2} \sum_{i,j} (F_{ij})_\alpha (x_{i\beta} - x_{j\beta}) \int_0^1 d\theta \delta(x_0 - x) \right\}$$

演習問題

[1] $(J_\alpha)_\beta \equiv j_{\alpha\beta}$ の添字 α, β に関する対称性

$$F_\alpha(q_i - q_j) = -\frac{dU(q)}{dq} \frac{q_{i\alpha} - q_{j\alpha}}{q}$$

による ($q = |q_i - q_j|$).

[2] 相互作用-カレント場 J_4 の表式

$$E_i \equiv \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{j \in \Lambda} U(|x_i - x_j|) \text{ とおく}$$

$$\begin{aligned} \partial_t H_4 &= \sum_i \dot{E}_i \delta(x_i - x) \leftarrow \textcircled{1} \text{ 粒子のエネルギー変} \\ &\quad + \sum_i E_i \partial_t \delta(x_i - x) \leftarrow \textcircled{2} \text{ 相互作用の流入} \end{aligned}$$

$$\therefore \textcircled{2} = -\nabla \cdot \sum_i E_i \frac{p_i}{m} \delta(x_i - x)$$

$$\textcircled{1} = \sum_i \left\{ \frac{p_i^2}{m} \cdot \dot{p}_i + \frac{1}{2} \sum_{j \in \Lambda} \frac{dU(|x_i - x_j|)}{dt} \right\} \delta(x_i - x)$$

$$= \sum_{i,j \in \Lambda} \left\{ \frac{p_i}{m} \cdot F_{ij} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial U}{\partial x_i} \cdot \dot{x}_i + \frac{\partial U}{\partial x_j} \cdot \dot{x}_j \right) \right\} \delta(x_i - x)$$

$$= \sum_{i,j \in \Lambda} \left\{ \frac{p_i}{m} \cdot F_{ij} - \frac{1}{2} (F_{ij} \cdot \frac{p_i}{m} + F_{ji} \cdot \frac{p_j}{m}) \right\} \delta(x_i - x)$$

($i \leftrightarrow j$ とする)

$$= \frac{1}{2} \sum_{i,j \in \Lambda} F_{ij} \cdot \frac{p_i}{m} [\delta(x_i - x) - \delta(x_j - x)]$$

$$= -\nabla \cdot \left\{ \frac{1}{2} \sum_{i,j} F_{ij} \cdot \frac{p_i}{m} (x_i - x_j) \int_0^1 d\theta \delta(x_0 - x) \right\} \quad (\star)$$

(\star : 式 (\star))

ここで上式 (\star) 最右辺 $\{ \dots \}$ 部分は

$$\frac{1}{2} \sum_{i,j} (F_{ij} \cdot \frac{p_i}{m}) (x_i - x_j) \int_0^1 d\theta \delta(\theta x_i + (1-\theta)x_j - x)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{i,j} (F_{ji} \cdot \frac{p_j}{m}) (x_j - x_i) \int_0^1 d\theta \delta(\theta x_j + (1-\theta)x_i - x)$$

($i \leftrightarrow j$)

$$= \frac{1}{2} \sum_{i,j} (F_{ij} \cdot \frac{p_j}{m}) (x_i - x_j) \int_0^1 d\theta' \delta(\theta' x_i + (1-\theta')x_j - x)$$

$$(F_{ji} = -F_{ij}, \theta' = 1 - \theta)$$

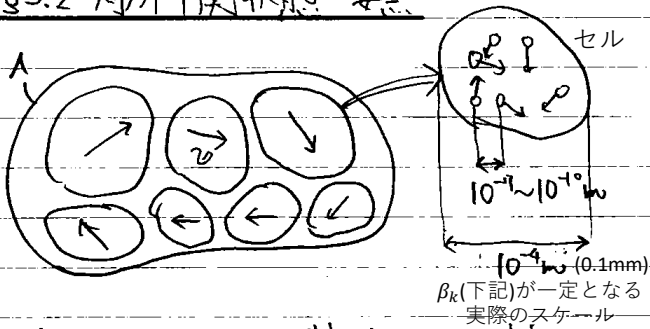
と書き換えられるので, 上式 (\star) における運動量は

$$p_i \rightarrow \frac{1}{2} (p_i + p_j)$$

と対称化できる.

以上より n_4 と j_4 は連続の式を満たす.

§3.2 局所平衡状態 要点



容器Λ内の各セルでは粒子が平均的速度 \bar{v} ももち局所的平衡状態にあるとする。

Λ内の n 粒子系が状態 (p, q) にある ($n = \int_{\Lambda} n_0 d^3x$)

⇔ 流体場が $\{n_k(x)\}$ で与えられる

確率密度は gc 分布 $n_k(p_i - mv, q_i) \Delta V$

$$P(\{n_k(x)\}) = \frac{1}{n! Z} \lambda^n \exp \left[\sum_{k=0}^4 \beta \left(\text{各セルの流体静圧} \right) \right]$$

$$= \frac{1}{Z} \exp \left[- \sum_{k=0}^4 \int d^3x \beta_k n_k \right] \quad (3.24)$$

ただし $\beta_0 \equiv -\log \lambda + \frac{1}{2} \beta m v^2$, $\beta_\alpha \equiv -\beta v_\alpha$, $\beta_4 \equiv \beta$
 (導出は問題[3]) [第2の等号で規格化定数 Z を再定義した。時刻 $t=0$ を考え t 依存性は省略 (時間変化は §3.3 で導入。)]

スケール・パラメータ

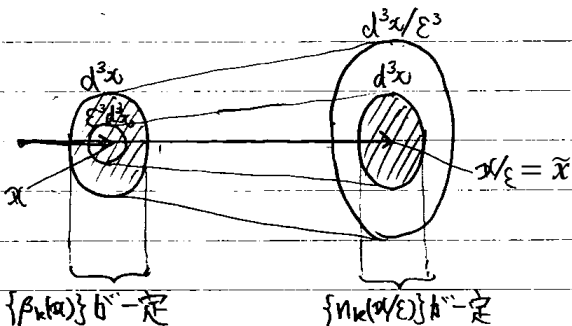
$$\epsilon \equiv \frac{(\text{マクロな空間スケール})}{(\text{マクロなスケール})} \sim (10^{-3} \sim 10^{-6})$$

(上図の値に対して)

マクロな量 $\{\beta_k\}$ が一定に見えるセル d^3x 内で
 ミクロな量 $\{n_k\}$ が一定に見える領域は $\epsilon^3 d^3x$ に
 限定する。これを $1/\epsilon^3$ 倍に拡大し、 $\beta_k(x)$ と $n_k(\frac{x}{\epsilon})$
 が一定に見える大きさを共通の d^3x とし積分する:

$$P_\epsilon(\{n_k(x)\}) = \frac{1}{Z_\epsilon} \exp \left[- \sum_{k=0}^4 \int_{\Lambda_\epsilon} \frac{d^3x}{\epsilon^3} \beta_k(x) n_k\left(\frac{x}{\epsilon}\right) \right]$$

(※ここで $\{n_k(x)\}$ の定義より $n_k(x) d^3x = n_k(\frac{x}{\epsilon}) \frac{d^3x}{\epsilon^3}$)



$$P_\epsilon(\{n_k(x)\}) = \frac{1}{Z_\epsilon} \exp \left[- \sum_{k=0}^4 \int_{\Lambda_\epsilon} d^3\tilde{x} \beta_k(\tilde{x}) n_k(\tilde{x}) \right] \quad (3.27)$$

(Λ_ϵ は容器 Λ を $1/\epsilon^3$ 倍に拡大した領域)

§3.2 について

演習問題 [3] 確率密度

$$P(\{n_k(x)\}) = \frac{1}{n! Z} \lambda^n \exp \left[- \sum_{k=0}^4 \beta \left(\text{各セルの流体静圧} \right) \right]$$

$$= \frac{1}{n! Z} \lambda^n \exp \left[- \int_{\Lambda} d^3x \beta \left(\sum_i \frac{(p_i - mv)^2}{2m} + \sum_{j(\in V)} U(v_j) \right) \right]$$

$$= \frac{1}{n! Z} \exp \left[- (\log \lambda) \int_{\Lambda} d^3x n_0 \right]$$

$$\times \exp \left[- \int_{\Lambda} d^3x \beta \left(\sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{j(\in V)} U(v_j) \right) \right]$$

$$+ \int_{\Lambda} d^3x \left(\beta v_\alpha n_\alpha + \beta \frac{1}{2} m v^2 n_0 \right)$$

$$= \frac{1}{n! Z} \exp \left[- \int_{\Lambda} d^3x \left\{ (-\log \lambda + \beta \frac{1}{2} m v^2) n_0 \right. \right.$$

$$\left. \left. + (-\beta v_\alpha) n_\alpha + \beta n_\alpha \right\} \right]$$

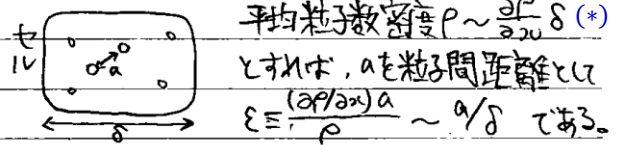
となるから $n! Z \rightarrow Z$ と再定義して (3.24) を得る。

(Z の式 (2.15) で置き換え $p_i \rightarrow p_i - mv$ も行う)

確率密度 (3.24) について

領域 Λ を容器全体ではなく、個々のセルに限定した場合の確率密度もまた、同じ式で表されると考えられる (再定義した Λ に対して)。と言うのも、セルの表面には粒子の出入りがあり、またセルの体積は一定で、その内部では局所的に温度と化学ポテンシャル (β, λ) が一定と見なせるので gc 分布を適用できる。

スケール・パラメータの定義 (3.25) について



ここで $\epsilon \equiv \frac{(\text{粒子間距離})}{(\text{セルの大きさ})}$ と考えて差し支えない。この場合

熱平衡状態では $(\rho) \rightarrow \infty$ およばし $\epsilon \rightarrow 0$ である。上式 (*) について、実際 ρ が目立った空間変化をするスケールは $\delta = \frac{\rho}{|\nabla \rho|}$ と表される。(これは ρ が自分自身程度変化するのに要する距離の目安となっている。)

§ 3.3 オイラー方程式

ε が小さい局所平衡状態では、比(ミクロな時間スケール)/(マクロな時間スケール)も小さい(p.52).
 ε の定義より数密度の勾配は $|\nabla\rho|\sim\varepsilon$ であり、このとき時間変化率も $\partial\rho/\partial t\sim\varepsilon$ となる(p.54).

理由

系が初期時刻 $t = 0$ で局所平衡状態にあったとし、その分布(3.27)による平均を $\langle \dots \rangle_0$ で表す. 保存則

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle n_k(\mathbf{x}, t) \rangle_0 + \nabla_{\mathbf{x}} \cdot \langle \mathbf{j}_k(\mathbf{x}, t) \rangle_0 = 0 \quad (k = 0, \dots, 4)$$

に数密度 $\rho = \langle n_0 \rangle_0$ [式(3.34)] を代入 [し、 $\nabla \cdot \mathbf{j} = \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) \sim \varepsilon$ (式(3.38))と] すれば $\partial\rho/\partial t \sim \varepsilon$.

$\partial\rho/\partial t \sim \varepsilon$ によるマクロな時間変化が現れる時間尺度 $[T = \frac{\rho}{|\partial\rho/\partial t|}] \sim \frac{1}{\varepsilon}$ は長いから、 ε 以下の誤差を無視する近似で、 $t = 0$ に局所平衡状態にあった系は、しばらくは式(3.27)の形の分布を保つと考えて良く、単にパラメータ β_k が時間的に変化していく:

$$P_{\varepsilon}(\{n_k(\mathbf{x}, t)\}) = \frac{1}{Z_{\varepsilon}} \exp \left[- \sum_{k=0}^4 \int_{\Lambda_{\varepsilon}} d^3x \beta_k(\varepsilon \mathbf{x}, \varepsilon t) n_k(\mathbf{x}, t) \right] + O(\varepsilon). \quad (3.30)$$

この近似の下では、分布(3.30)の第1項による平均 $\langle \dots \rangle_t$ を用いて

$$\langle n_k(\mathbf{x}, t) \rangle_0 = \langle n_k(\mathbf{x}) \rangle_t, \quad \langle \mathbf{j}_k(\mathbf{x}, t) \rangle_0 = \langle \mathbf{j}_k(\mathbf{x}) \rangle_t.$$

[ところで ($O(\varepsilon)$ を除く) 分布(3.30)はパラメータ $\beta_k(\mathbf{x}, t)$ で指定される. これは $\rho(\mathbf{x}, t), \beta(\mathbf{x}, t), v(\mathbf{x}, t)$ を指定することと同等である (式(3.34): $\langle n_0 \rangle = \rho$, 式(3.23): $\beta_4 = \beta$, 式(3.35): $\langle n_{\alpha} \rangle = m\rho v_{\alpha}$ を見よ). そこで $\langle \dots \rangle_t \rightarrow \langle \dots \rangle_{\rho, \beta, v}$ と改めて良い.]

補足部分 [.....] の関連 (p.53)

平衡状態 $\beta, \lambda \leftrightarrow \rho, u$ (式(2.38))

局所平衡状態 $\beta_k \leftrightarrow \rho, m\rho v, u$

各粒子の運動量 \mathbf{p}_i の平均流速による寄与 $m\mathbf{v}$ からのズレ $\tilde{\mathbf{p}}_i = \mathbf{p}_i - m\mathbf{v}(\mathbf{x}_i, t)$ に対して

$$\begin{aligned} \langle \tilde{p}_{i\alpha} \rangle_{\rho, \beta, v} &= 0, \quad [\text{理に合っている}] \\ \langle \tilde{p}_{i\alpha} \tilde{p}_{j\gamma} \rangle_{\rho, \beta, v} &= mk_B T \delta_{ij} \delta_{\alpha\gamma} \quad (\text{エネルギー等分配則}) \quad [\langle \tilde{p}_{i\alpha}^2 / 2m \rangle = k_B T / 2] \end{aligned} \quad (3.33)$$

が成り立つ (演習問題[4]). [熱とは(局所的な)流体静止系で見た分子の運動エネルギー $\langle \tilde{p}_{i\alpha}^2 / 2m \rangle$ の和であり、平均速度 \mathbf{v} での流体全体としての並進運動は温度 T に寄与しない.]

平均値(3.33)の導出では分布(3.30)よりもむしろ、基のgc分布(2.14)に戻って計算を行うことになる. 教科書では最初 $\langle \dots \rangle_{\rho, \beta, v}$ を、一様な定常流の下での平衡状態に対する平均と定義している. しかし局所平衡状態への一般化

$$\rho \rightarrow \rho(\mathbf{x}, t), \quad \beta \rightarrow \beta(\mathbf{x}, t), \quad v \rightarrow v(\mathbf{x}, t)$$

(p.56) を行っても、式(3.33)はそのまま成り立つ (演習問題[4]の箇所を考察).

式(3.33)を用いると、§ 3.1で導入した粒子系の密度 n_k とカレント \mathbf{j}_k の平均は

$$\begin{cases} \langle n_0 \rangle_{\rho, \beta, v} = \rho \\ \langle n_{\alpha} \rangle_{\rho, \beta, v} = \rho m v_{\alpha} \\ \langle n_4 \rangle_{\rho, \beta, v} = e \equiv u + \rho \frac{1}{2} m v^2 \quad (u: \text{内部エネルギー}) \\ \langle \mathbf{j}_0 \rangle_{\rho, \beta, v} = \rho \mathbf{v} \\ \langle \mathbf{j}_{\alpha\beta} \rangle_{\rho, \beta, v} = \rho m v_{\alpha} v_{\beta} + \delta_{\alpha\beta} p \\ \langle \mathbf{j}_4 \rangle_{\rho, \beta, v} = (e + p) \mathbf{v} \end{cases}$$

と計算される (演習問題[5],[6], $\langle \mathbf{j}_{\alpha\beta} \rangle, \langle \mathbf{j}_4 \rangle$ のビリアル部分にはビリアル定理を適用).

[この結果について、本稿次節で補足.]

これらを連続の式 $\partial_t \langle n_k \rangle_{\rho, \beta, v} + \nabla \cdot \langle \mathbf{j}_k \rangle_{\rho, \beta, v} = 0$ に代入すると、**流体力学的方程式**

$$\begin{cases} k=0: & \partial_t \rho + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0 \quad \text{粒子数保存} \\ k=\alpha=1,2,3: & \partial_t v_\alpha + (v_\beta \partial_\beta) v_\alpha = -\frac{1}{m\rho} \partial_\alpha p \quad \text{運動方程式 (Euler方程式)} \quad (3.42) \\ k=4: & \partial_t e + \nabla \cdot ((e+p)\mathbf{v}) = 0 \quad \text{エネルギー保存} \end{cases}$$

が得られる。それ故、 $\varepsilon \rightarrow 0$ の極限を**流体力学的極限**と呼ぶ (§ 3.2)。

Euler方程式は可逆であり (置き換え $t \rightarrow -t, \mathbf{v} \rightarrow -\mathbf{v}$ に対して不変), 非可逆性をもたらす粘性項は, 分布(3.30)において無視した $O(\varepsilon)$ の項の寄与から得られる [§ 3.4] .

§ 3.3について

密度 $\langle n_k \rangle$ と粒子数流束 $\langle \mathbf{j}_0 \rangle$ の表式は理に適っており, また運動量・エネルギーの流束 $\langle j_{\alpha\beta} \rangle, \langle \mathbf{j}_4 \rangle$ は移流 (拡散) 項と力の寄与の項から成っていることが見て取れる。運動量流束 $\rho m v_\alpha v_\beta$ と応力 $\delta_{\alpha\beta} p$ を合わせた $\langle j_{\alpha\beta} \rangle$ 全体は運動量流束とも応力テンソルとも見なされる (いずれも運動量変化の原因)。

$\mathbf{j}_4 = (e+p)\mathbf{v}$ における圧力 p はポテンシャルと見なせるので (その勾配 $-\nabla p$ が力を与えるから), $(e+p)$ をエネルギー密度と見なせる。単位体積の流体のエネルギー変化への寄与 $-\nabla \cdot (\rho \mathbf{v})$ は, 力の仕事率 $-(\nabla p) \cdot \mathbf{v}$ と圧力にされる仕事 $-p \nabla \cdot \mathbf{v}$ に分けられる ($\nabla \cdot \mathbf{v}$ は体積変化)。

関連: ランダウ=リフシッツ『場の古典論』 § 35.

流体が常に局所平衡状態にあると仮定して完全流体の基礎方程式を導くだけならば, スケール・パラメータ ε に関する議論を省略して, 第3章全体を次のように簡略化できる。まず流体の保存量と対応するカレントが

$$\begin{cases} \text{粒子数} & \rho, \rho \mathbf{v} \\ \text{運動量} & m\rho v_\alpha, m\rho v_\alpha v_\beta + \delta_{\alpha\beta} p \\ \text{エネルギー} & e = u + \frac{1}{2} m\rho v^2, (e+p)\mathbf{v} \end{cases} \quad (*)$$

($\alpha, \beta = 1, 2, 3$) と表されることは, あらかじめ期待されることである。これを連続の式に代入すると, 完全流体の基礎方程式

$$\partial_t \rho + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0, \quad \partial_t v_\alpha + (v_\beta \partial_\beta) v_\alpha = -\frac{1}{m\rho} \partial_\alpha p, \quad \partial_t e + \nabla \cdot ((e+p)\mathbf{v}) = 0 \quad (**)$$

が導かれる。第3章の非自明な主張は, 局所平衡分布 $P(\mathbf{p}(t), \mathbf{q}(t)) = P(\{n_k(\mathbf{x}, t)\})$ を用いて粒子系の個数・運動量・エネルギーの密度

$$n_0 = \sum_i \delta(\mathbf{q}_i - \mathbf{x}), \quad n_\alpha = \sum_i p_{i\alpha} \delta(\mathbf{q}_i - \mathbf{x}), \quad n_4 = \sum_i \left\{ \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{j(\neq i)} U(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|) \right\} \delta(\mathbf{q}_i - \mathbf{x})$$

と対応するカレント $j_0 = \sum_i \mathbf{v}_i \delta(\mathbf{q}_i - \mathbf{x})$, etc. の平均 $\langle n_k \rangle, \langle \mathbf{j}_k \rangle$ を計算すると, 上式(*)が再現されることである (次いで流体方程式(**)を導くには, それを連続の式 $\partial_t \langle n_k \rangle + \nabla \cdot \langle \mathbf{j}_k \rangle = 0$ (自動的に成立) に代入すれば良い)。その際, 分布 $P(\{n_k\})$ の表式(3.24)を導いておくこと (§ 3.2) すら必要ではない。式(3.33)の導出に関して本稿で指摘したように, 実際には等価的にgc分布 (第2章) を用いて計算を行うからである。

流体が常に局所平衡状態にあるという仮定の下では, 粘性項は得られない。

Euler方程式の書き換え(3.44)では

連続方程式 $\partial_t \rho + \partial_\alpha (\rho v_\alpha) = 0$ も用い

$$0 = \partial_t (m\rho v_\alpha) + \partial_\beta (m\rho v_\alpha v_\beta) + \partial_\alpha p$$

$$= m\rho \partial_t v_\alpha + m v_\alpha \partial_t \rho$$

$$+ m v_\alpha \partial_\beta (\rho v_\beta) + m \rho v_\beta \partial_\beta v_\alpha$$

$$+ \partial_\alpha p \quad \text{とす。}$$

Euler方程式(3.42) \Leftrightarrow (3.46) は, 質量保存則の下で, 運動方程式と運動量保存則が等価であることを意味している。

演習問題[4] $\langle \tilde{p}_{i\alpha} \rangle, \langle \tilde{p}_{i\alpha} \tilde{p}_{j\gamma} \rangle$ の式(3.33)の導出

一般公式(2.18)を $\tilde{p} \rightarrow \tilde{p}$ として適用し、平均 $\langle \tilde{p}_{i\alpha} \rangle, \langle \tilde{p}_{i\alpha} \tilde{p}_{j\gamma} \rangle$ を計算する。必要な分布関数は

$$P_1(\tilde{p}_i, q_i) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} \int \left(\prod_{k=1}^m d^3 \tilde{p}_k d^3 \tilde{q}_k \right) \frac{1}{Z} \lambda^{m+1} e^{-\beta \mathcal{H}(\tilde{p}_i, q_i, \tilde{p}_1, \dots, q_m)}$$

$$P_2(\tilde{p}_i, q_i, \tilde{p}_j, q_j) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} \int \left(\prod_{k=1}^m d^3 \tilde{p}_k d^3 \tilde{q}_k \right) \frac{1}{Z} \lambda^{m+2} e^{-\beta \mathcal{H}(\tilde{p}_i, q_i, \tilde{p}_j, q_j, \tilde{p}_1, \dots, q_m)}$$

(ただし $\mathcal{H} = \sum_i \frac{\tilde{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,j(i \neq j)} U(|q_i - q_j|) + \sum_i U_{ext}(q_i)$) である。

$g_i(\tilde{p}_i, q_i) = \tilde{p}_{i\alpha}, \tilde{p}_{i\alpha} \tilde{p}_{j\gamma}$ に対して対称化の操作(2.17)は $\Sigma(g_i) = \sum_{\alpha} g_i(\tilde{p}_i, q_i)$ なので、
容器内の粒子数 $n(\lambda)$ を用いて $\langle g_i \rangle = \frac{1}{\langle n(\lambda) \rangle} \langle \Sigma(g_i) \rangle \dots (*)$ と考えられる。

$\langle \tilde{p}_{i\alpha} \rangle$ を求めよ。

$$\langle \Sigma \tilde{p}_{i\alpha} \rangle = \int d^3 \tilde{p}_i d^3 \tilde{q}_i P_1(\tilde{p}_i, q_i) \tilde{p}_{i\alpha} \quad \text{は奇関数の積分} \quad \int d^3 \tilde{p}_{i\alpha} \tilde{p}_{i\alpha} e^{-\beta(\tilde{p}_{i\alpha})^2/2m} \dots (**)$$

ゼロになる。上式(*)とより $\langle \tilde{p}_{i\alpha} \rangle = 0$ 。

次に $\langle \tilde{p}_{i\alpha} \tilde{p}_{j\gamma} \rangle$ を考える。

$i \neq j$ を仮定すると、2粒子分布関数 P_2 を用いて

$$\langle \Sigma \tilde{p}_{i\alpha} \tilde{p}_{j\gamma} \rangle = \int d^3 \tilde{p}_i d^3 \tilde{q}_i d^3 \tilde{p}_j d^3 \tilde{q}_j P_2(\tilde{p}_i, q_i, \tilde{p}_j, q_j) \tilde{p}_{i\alpha} \tilde{p}_{j\gamma}$$

と計算される。これは上式(**)と同じ形の奇関数の積分を含む、ゼロになる。よって対称化を施す前の平均もまた $\langle \tilde{p}_{i\alpha} \tilde{p}_{j\gamma} \rangle = 0$ と考えられる。

$i=j$ である場合は1粒子分布関数 P_1 を用いて

$$\begin{aligned} \langle \Sigma \tilde{p}_{i\alpha} \tilde{p}_{i\gamma} \rangle &= \int d^3 \tilde{p}_i d^3 \tilde{q}_i P_1(\tilde{p}_i, q_i) \tilde{p}_{i\alpha} \tilde{p}_{i\gamma} \\ &= \int d^3 \tilde{p}_i d^3 \tilde{q}_i \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} \int \left(\prod_{k=1}^m d^3 \tilde{p}_k d^3 \tilde{q}_k \right) \frac{1}{Z} \lambda^{m+1} e^{-\beta \mathcal{H}(\tilde{p}_i, q_i, \tilde{p}_1, \dots, q_m)} \tilde{p}_{i\alpha} \tilde{p}_{i\gamma} \dots (***) \end{aligned}$$

と表される(ここで和をとらない)。 $\tilde{p}_{i\alpha}$ に関する積分 $\int d^3 \tilde{p}_i e^{-\beta \tilde{p}_i^2/2m} \tilde{p}_{i\alpha} \tilde{p}_{i\gamma}$ は $\alpha \neq \gamma$ に対し奇関数の積分となって消える。そこで $\alpha = \gamma$ の場合を考えよ、これは

$$\int (d^3 \tilde{p}_{i\alpha} \dots) e^{-\beta(\tilde{p}_{i\alpha}^2 + \dots)/2m} \tilde{p}_{i\alpha}^2 = \frac{m}{\beta} \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \times \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \times \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} = \frac{m}{\beta} \int d^3 \tilde{p}_i e^{-\beta \tilde{p}_i^2/2m}$$

である、上式(***)に戻り

$$\langle \Sigma \tilde{p}_{i\alpha}^2 \rangle = mkT \int d^3 \tilde{p}_i d^3 \tilde{q}_i P_1(\tilde{p}_i, q_i) = mkT \langle n(\lambda) \rangle \quad \text{を得る(式(2.22)参照)。式(*)とよ}$$

$\langle \tilde{p}_{i\alpha}^2 \rangle = mkT$ 。以上の結果は式(3.33)のよりにまとめられる。

局所平衡状態への一般化

$\rho \rightarrow \rho(x, t), \beta \rightarrow \beta(x, t), v \rightarrow v(x, t)$ を行っても、
 ここでの結果(3.33)を流用できる(p.56)のは、
 ρ, β, v を一定と見なせる微小な各セルに対しても
 gc分布が、したがって演習問題[4]の計算が成立
 するためと考えられる(gc分布の範囲 Λ をセルに
 限定できることについては §3.2 のノートを参照。)
 このとき式(3.33)右辺の T は注目しているセルでの
 温度となる。

なお一見すると一般化 $\rho \rightarrow \rho(x, t), \text{etc.}$ が可能なのは、
 平均値(3.33)の計算では運動量空間の積分の評価が
 重要であるためと考えられそうである。しかし
 gc分布

$$\mu_n^{(gc)}(p, q) = \frac{1}{n! Z} \lambda^n e^{-\beta H_n(p, q)}$$

に、粒子の位置 q とは無関係に勝手に選んだ観測点
 x での値 $\beta(x, t), \lambda(x, t), \tilde{p}_i = p_i - mv(x, t)$ を代入した
 分布は明らかに意味を成さない(その意味を定義
 できない)。

演習問題[5] $\langle n_k \rangle_{p, \beta, v}, \langle j_0 \rangle_{p, \beta, v}$

粒子数密度 n_0 が ρ の状態では

n_0 の平均 $\langle n_0 \rangle_{p, \beta, v}$ は ρ である。

$$\langle n_0 \rangle_{p, \beta, v} = \left\langle \sum_i (m v_{0i} + \tilde{p}_{0i}) \delta(q_0 - x) \right\rangle_{p, \beta, v}$$

解答の \tilde{p}_{0i} は \tilde{p}_{0i} の誤り。

内部エネルギーは流体静止系でのエネルギー

$$\text{の平均 } \left\langle \frac{1}{2} \sum_i \tilde{p}_{0i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i, j} U(|q_i - q_j|) \right\rangle_{p, \beta, v} = u$$

演習問題[6] $\langle j_k \rangle_{p, \beta, v} \quad k=1 \sim 4$

ヒュッセル定理は

$$\left\langle \frac{1}{2} \sum_{i, j} F_x(q_i - q_j) (\delta_{ip} - \delta_{jp}) \delta(q_0 - x) \right\rangle$$

$$= \delta_{0p} (p - kT\rho) \quad q_0 = \theta q_i + (1-\theta) q_j$$

と書いて、両辺を x で体積積分して

元の(256)を再現できる。

$$\begin{aligned} & \text{そこで } \langle j_{0p} \rangle_{p, \beta, v} \text{ 式(3.11)右辺第2項} \\ & = (\int_0^1 d\theta) \left\langle \frac{1}{2} \sum_{i, j} F_x(q_i - q_j) (q_{0p} - \delta_{jp}) \delta(q_0 - x) \right\rangle \\ & = \delta_{0p} (p - kT\rho) \quad \text{とできる。} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \langle j_0 \rangle_{p, \beta, v} \text{ 式(3.19)右辺第1項} \\ & = \left\langle \sum_i \left(\frac{\tilde{p}_{0i}}{m} + v \right) \left(\frac{\tilde{p}_{0i}^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} U(\delta_{ij}) \right) \delta(q_0 - x) \right\rangle \\ & \quad + \left\langle \sum_i \left(\frac{\tilde{p}_{0i}}{m} + v \right) (\tilde{p}_{0i} \cdot v) \delta(q_0 - x) \right\rangle \\ & \quad + \frac{1}{2} m v^2 \left\langle \sum_i \frac{\tilde{p}_{0i}}{m} \delta(q_0 - x) \right\rangle \\ & = \sum_i \frac{\langle \tilde{p}_{0i}^2 \rangle}{m} \langle (1-\theta) \delta(q_0 - x) \rangle + v \left\langle \sum_i (\tilde{p}_{0i} \cdot v) \delta(q_0 - x) \right\rangle \\ & \quad + \sum_i \frac{\langle \tilde{p}_{0i} \tilde{p}_{0i} \cdot v \rangle}{m} \langle \delta(q_0 - x) \rangle + \sum_i v \langle \tilde{p}_{0i} \cdot v \rangle \langle \delta(q_0 - x) \rangle \\ & \quad + \frac{1}{2} m v^2 \langle j_0 \rangle \end{aligned}$$

$$= v(u + kT\rho + \rho \frac{1}{2} m v^2)$$

以上で $\langle \dots \rangle \equiv \langle \dots \rangle_{p, \beta, v}$, $(1-\theta) \equiv \frac{\tilde{p}_{0i}^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} U(\delta_{ij})$,
 $\delta_{ij} \equiv |q_i - q_j|$ と略記した。
 531 $\langle \frac{\tilde{p}_{0i} \tilde{p}_{0i} \cdot v}{m} \rangle$ は γ 成分が $\frac{v_x}{m} \times m k T \delta_{xy}$
 $= v_x k T$ と $\rho \times \gamma v v k T$ であることを用いた。

$$\begin{aligned} & \text{最後1: } \langle \tilde{p}_{0i} + \tilde{p}_{0i} \rangle_{p, \beta, v} = 2m v \text{ 51} \\ & \langle j_0 \rangle_{p, \beta, v} \text{ 式(3.19)右辺第2項} \\ & = (\int_0^1 d\theta) v_x \left\langle \frac{1}{2} \sum_{i, j} F_x(q_i - q_j) (q_i - q_j) \delta(q_0 - x) \right\rangle \\ & \text{これはヒュッセル定理より } \gamma \text{ 成分が } v_x \delta_{0xy} (p - kT\rho) \\ & = v_x (p - kT\rho) \text{ となるから } v v (p - kT\rho) \text{ である。} \end{aligned}$$

香取眞理『非平衡統計力学』

§3.4 ナビ-ストークス方程式 要点

変形速度テンソル $e_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}(\partial_\beta u_\alpha + \partial_\alpha u_\beta)$
 もトレスに於て
 $E_{\alpha\beta} \equiv e_{\alpha\beta} - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}E$, $E \equiv e_{rr} = \text{div } v$
 を用いると ひずみ応力の関係式は
 $\sigma_{\alpha\beta} = 2\mu E_{\alpha\beta} + \zeta E \delta_{\alpha\beta}$
すじ粘 体積変化 と書ける。

確率密度(3.30)で ε の1次までとした Navier-Stokes 補正により, Euler 方程式は $\partial_t(\text{場の変数}) + (\text{可逆な項}) = (\text{散逸を表す項})$ と右辺が追加される(天下)。
 (場の変数) = $\rho, \rho v, e$
 以上に局所平衡状態と近似した状態に対する補正も含まれるかは不明である。
 (散逸を表す項)は補正して得られているものの、この項が重要である境界の近く散逸の激しい乱流状態でも有効である。

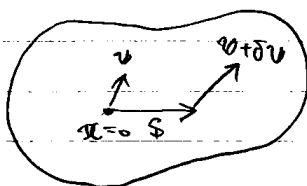
§3.4 について

純変形運動による(3.52):
 $\delta u_\alpha = E_{\alpha\beta} S_\beta + \frac{1}{3}E S_\alpha$ は、
 流速の差(3.48):
 $\delta u_\alpha = (\partial_\beta u_\alpha) S_\beta$
 $= \frac{1}{2}(\partial_\beta u_\alpha + \partial_\alpha u_\beta) S_\beta$
 $+ \frac{1}{2}(\partial_\beta u_\alpha - \partial_\alpha u_\beta) S_\beta$ における第1項
 $e_{\alpha\beta} S_\beta = (E_{\alpha\beta} + \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}E) S_\beta$ に他ならない。

演習問題 [7]

(3.52)における

$\delta u_\alpha \equiv E_{\alpha\beta} S_\beta$, $E_{\alpha\alpha} = 0$ が体積一定の変形を表していることの証明。



$x=0$ の近傍に領域 $\Delta(s)$ をとる。 $x=0$ と s 離れた点での速度の差が $\delta u_\alpha = E_{\alpha\beta} S_\beta$

で与えられる運動を考えると、位置 s の流体粒子は時間 t 後に

$$s' = s + (v + \delta v)t + O(s^2, t^2)$$

$$(\Leftrightarrow S'_\alpha = S_\alpha + (u_\alpha + E_{\alpha\gamma} S_\gamma)t + O(s^2, t^2))$$

に移り、領域 $\Delta(s)$ は $\Delta(t)$ に移る。
 ここで $u_\alpha, E_{\alpha\gamma}$ は $x=0, t=0$ で評価したのて
 $\partial S'_\alpha / \partial S_\beta = \delta_{\alpha\beta} + E_{\alpha\beta} t + O(s^2, t^2)$ だから、
 $\partial(s') / \partial(s) = 1 + E_{\alpha\alpha} t + O(s^2, t^2)$ ($\because (t, k)$)
 $= 1 + O(s^2, t^2)$ ($\because E_{\alpha\alpha} = 0$)

$$\therefore \frac{d|\Delta(s')|}{dt} \Big|_{t=0} = \frac{d}{dt} \int_{\Delta(s)} d^3s' \Big|_{t=0}$$

$$= \frac{d}{dt} \int_{\Delta(s)} \left| \frac{\partial(s')}{\partial(s)} \right| d^3s \Big|_{t=0} = 0$$

体積変化しない

(Liouvilleの定理 (§4.2)と同様の証明方法)

ひずみ応力関係式(3.55): $\sigma_{\alpha\beta} = 2\mu E_{\alpha\beta} + \zeta E \delta_{\alpha\beta}$ について、

$$\sigma_{\alpha\beta} = (A \delta_{\alpha\beta} \delta_{rr} + B \delta_{\alpha r} \delta_{\beta r} + C \delta_{\alpha s} \delta_{\beta r}) e_{\gamma\delta}$$

$$= \lambda \delta_{\alpha\beta} e_{rr} + 2\mu e_{\alpha\beta} \quad (\lambda \equiv A, B+C=2\mu)$$

$$= \lambda \delta_{\alpha\beta} E + 2\mu (E_{\alpha\beta} + \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}E)$$

比較すると、
 体積粘性係数は $\zeta = \lambda + \frac{2}{3}\mu$

Note: 「粘性係数 μ, ζ と熱伝導係数 κ をまとめて輸送係数ということもある」(p.63).
 [粘性力・熱伝導がミクロには運動量・エネルギーの拡散であることを想起する.]

p.65 コラム 統計力学と流体力学とのほざま Euler方程式に対する補正の第1段階にすぎない Navier-Stokes方程式が、なぜ実際の流体をよく記述できるのか、という問題は未解決。この問題の本質的な難しさは、可逆な力学方程式から非可逆な流体力学的方程式を導く点にある。

4 ボルツマン方程式と階層性

- 低密度極限 Boltzmann方程式
→ 熱平衡分布への接近を記述
- 一般的な場合 → BBGKY階層性

§4.1 1粒子分布関数

- 本章では剛体球系 (共通の質量 m) を考える。
- **相関**: 一方の粒子の状態が違えば, 他方の粒子の状態も違ったものになるという因果関係
- 衝突した2粒子には強い相関が生じる
(一方が左に飛び去れば, 他方は右へ飛び去る)

1. 初期 $t=0$ に全ての粒子間に相関がないとする (分子カオス)
2. 低密度, 短時間では1度衝突した2粒子は2度と衝突しない (一期一会)

↓

衝突前の2粒子はどれも互いに無相関,
1粒子分布関数 $f_t(\mathbf{v}, \mathbf{x})$ のみで記述できる.
 $f_t(\mathbf{v}, \mathbf{x})$: μ 空間の位置 (\mathbf{v}, \mathbf{x}) に粒子を見出す
確率密度

§4.2 リウヴィルの定理 要点

μ 空間を運動する粒子に固定した領域

- { 粒子数不変 (衝突を考慮するとき)
- { 体積不変 (Liouvilleの定理)

→ 物質微分 $(\partial_t + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{x}} + \dot{\mathbf{v}} \cdot \nabla_{\mathbf{v}}) f_t = 0$
外力のない系を考えると $\dot{\mathbf{v}} = 0$ となる (4.21)

§4.2 Liouvilleの定理の証明について

証明全体は
本稿の付録を参照

μ 空間内で流体は連続的に移動する

ため 位相体積 (4.9) における Jacobian
 $\partial \chi(t) / \partial \chi$ は正と考えるが, 絶対値をと
っておいて構わない。

ベクトル表記 (4.10), (4.11) はそれぞれ

$$\dot{\chi}^i(t) = \dot{\chi}^i + f^i(\chi) t + O(t^2)$$

$$\frac{\partial \chi^i(t)}{\partial \chi^j} = \delta_{ij} + \frac{\partial f^i(\chi)}{\partial \chi^j} t + O(t^2) \quad \text{と書ける}$$

が分かる。

演習問題 [1]

$$\det(E + tA) = 1 + t \text{Tr} A + O(t^2)$$

解答のように行列式の1行目での展開をくり返す
よって行列式の定義式を扱う方が容易である:

$$\begin{aligned} \det(E + tA) &\equiv \varepsilon^{i_1 \dots i_6} (E + tA)_{i_1 i_1} \dots (E + tA)_{i_6 i_6} \\ &= \varepsilon^{i_1 \dots i_6} \delta_{i_1 i_1} \dots \delta_{i_6 i_6} \\ &\quad + \varepsilon^{i_1 \dots i_6} (A_{i_1 i_2} \delta_{i_2 i_1} - \delta_{i_6 i_1} + \delta_{i_1 i_2} A_{i_2 i_3} \delta_{i_3 i_1} - \delta_{i_6 i_2} \\ &\quad \quad \quad + \dots + \delta_{i_1 i_5} - \delta_{i_5 i_1} A_{i_5 i_6}) t + O(t^2) \\ &= \varepsilon^{1 \dots 6} \\ &\quad + (\varepsilon^{1 2 \dots 6} A_{1 2} + \varepsilon^{1 2 3 \dots 6} A_{2 3} + \dots + \varepsilon^{1 \dots 5 6} A_{6 1}) t \\ &\quad + O(t^2) \\ &= 1 + \varepsilon^{1 \dots 6} (A_{11} + A_{22} + \dots + A_{66}) t + O(t^2) \\ &= 1 + (\text{Tr} A) t + O(t^2) \end{aligned}$$

演習問題 [2]

$$\frac{d|\Delta(t)|}{dt} \Big|_{t=0} = \int_{\Delta(t_0)} \text{div} f \, d^6 \chi$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \chi^i(t)}{\partial \chi^j} &= \det \left(E + \left(\frac{\partial f^i(\chi)}{\partial \chi^j} \right) t + O(t^2) \right) \\ &= 1 + \text{Tr} \left(\frac{\partial f^i(\chi)}{\partial \chi^j} \right) t + O(t^2) \\ &= 1 + (\text{div} f) t + O(t^2) \end{aligned}$$

$$\therefore |\Delta(t)| = \int_{\Delta(t_0)} \{ 1 + (\text{div} f) t + O(t^2) \} d^6 \chi$$

$$\frac{d|\Delta(t)|}{dt} \Big|_{t=0} = \int_{\Delta(t_0)} \text{div} f \, d^6 \chi$$

$$f \equiv \dot{\chi} \quad \text{div} f = \frac{\partial}{\partial \chi^k} \dot{\chi}^k = \frac{\partial}{\partial \chi^k} \left(-\frac{\partial H}{\partial \dot{\chi}^k} \right) + \frac{\partial}{\partial \dot{\chi}^k} \left(\frac{\partial H}{\partial \chi^k} \right) = 0$$

§ 4.3 ボルツマン方程式

- 外力の作用を受けない
- 直径 a の N 個の剛体球 (質量は共通) から成る

粒子系に対して,

- 粒子は希薄で, 衝突前の 2 粒子はどれも無相関

である場合を考える. 1 粒子関数 $f_t(\mathbf{v}, \mathbf{x})$ は式 (4.21): $(\partial_t + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{x}})f_t = 0$ の右辺を, 衝突による単位時間の f_t の変化量 $(\frac{\partial}{\partial t} f_t)_{\text{衝突}}$ に置き換えた Boltzmann 方程式

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{x}}\right) f_t = \left(\frac{\partial}{\partial t} f_t\right)_{\text{衝突}}$$

を満たし [本稿次節で補足], 衝突項は

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial t} f_t\right)_{\text{衝突}} &= Na^2 \int d^3 v_1 \int_{\{\mathbf{w} \cdot (\mathbf{v} - \mathbf{v}_1) \geq 0\}} d^2 w \mathbf{w} \cdot (\mathbf{v} - \mathbf{v}_1) \\ &\quad \times [f_t(\mathbf{v}', \mathbf{x}) f_t(\mathbf{v}_1', \mathbf{x} + a\mathbf{w}) - f_t(\mathbf{v}, \mathbf{x}) f_t(\mathbf{v}_1, \mathbf{x} + a\mathbf{w})] \end{aligned} \quad (1)$$

と評価される.

衝突項 (1) の導出

図 2 の記号を用いると, 衝突による $f_t(\mathbf{v}, \mathbf{x})$ の減少率は

$$Na^2 \int d^3 v_1 \int_{\{\mathbf{w} \cdot (\mathbf{v} - \mathbf{v}_1) \geq 0\}} d^2 w \mathbf{w} \cdot (\mathbf{v} - \mathbf{v}_1) f_t(\mathbf{v}, \mathbf{x}) f_t(\mathbf{v}_1, \mathbf{x} + a\mathbf{w}) \quad (4.23)$$

と表される [本稿次節を参照]. 次に逆の衝突 $(\mathbf{v}', \mathbf{v}_1') \rightarrow (\mathbf{v}, \mathbf{v}_1)$ による $f_t(\mathbf{v}, \mathbf{x})$ の増加率を考える. 再び衝突時に粒子 0 (速度 $\mathbf{v}' \rightarrow \mathbf{v}$) の中心から粒子 1 (速度 $\mathbf{v}_1' \rightarrow \mathbf{v}_1$) の中心に向かう単位ベクトルを \mathbf{w} と書くと, 衝突後の速度は

$$\begin{aligned} \mathbf{v}(\mathbf{v}', \mathbf{v}_1', \mathbf{w}) &= \mathbf{v}' - [(\mathbf{v}' - \mathbf{v}_1') \cdot \mathbf{w}] \mathbf{w}, \\ \mathbf{v}_1(\mathbf{v}', \mathbf{v}_1', \mathbf{w}) &= \mathbf{v}_1' + [(\mathbf{v}' - \mathbf{v}_1') \cdot \mathbf{w}] \mathbf{w} \end{aligned} \quad (4.24)$$

と表される. 求める増加率は, この $\mathbf{v}(\mathbf{v}', \mathbf{v}_1', \mathbf{w})$ がちょうど考えている (f_t を評価している) 値 \mathbf{v} であるという条件下での積分

$$Na^2 \int d^3 v' \int d^3 v_1' \int_{\{\mathbf{w} \cdot (\mathbf{v}' - \mathbf{v}_1') \geq 0\}} d^2 w \mathbf{w} \cdot (\mathbf{v}' - \mathbf{v}_1') \delta(\mathbf{v} - \mathbf{v}(\mathbf{v}', \mathbf{v}_1', \mathbf{w})) f_t(\mathbf{v}', \mathbf{x}) f_t(\mathbf{v}_1', \mathbf{x} + a\mathbf{w}) \quad (4.25)$$

$$= Na^2 \int d^3 v_1 \int_{\{\mathbf{w} \cdot (\mathbf{v} - \mathbf{v}_1) \geq 0\}} d^2 w \mathbf{w} \cdot (\mathbf{v} - \mathbf{v}_1) f_t(\mathbf{v}', \mathbf{x}) f_t(\mathbf{v}_1', \mathbf{x} + a\mathbf{w}) \quad (4.26)$$

与えられる [本稿次節を参照]. Boltzmann 方程式の衝突項 (1) は, (式 (4.26)) - (式 (4.23)) として得られる.

Boltzmann 方程式の, 剛体球系に限らない一般的な導出 —————

付録 B 参照. (剛体球系には特有の難しさがある.)

§ 4.3 について

■衝突項の導入 Euler 的な見方を經由して、手堅く議論を進める。Liouville の定理より、衝突がなければ分布関数は物質微分 $Df_t/Dt = 0$ を満たす。これを Euler 的な表現

$$\frac{\partial f_t}{\partial t} = -\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{x}} f_t$$

に移行すると、位相空間に固定した単位体積中の粒子数が、移流によって単位時間に上式だけ変化することになる。衝突がある場合には、粒子数の変化に対する寄与として、右辺の移流項に衝突項 $(\partial f_t / \partial t)_{\text{衝突}}$ を加えて Boltzmann 方程式

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{x}} \right) f_t = \left(\frac{\partial f_t}{\partial t} \right)_{\text{衝突}}$$

とすれば良い。これは改めて Lagrange 的な見方に戻れば、結果的に $Df_t/Dt = (\partial f_t / \partial t)_{\text{衝突}}$ と書ける。

■衝突項への外力の寄与 粒子に外力が働かない場合が考えられている。外力がある場合にも、Boltzmann 方程式の衝突項を評価する際には、外力による粒子の微小時間内の速度変化を無視できる (付録 B.1 参照)。

■衝突後の速度 (4.22) 式 (4.22): $\mathbf{v}' = \mathbf{v} - [(\mathbf{v} - \mathbf{v}_1) \cdot \mathbf{w}] \mathbf{w}$ は図 1 のような、直径 a の同質量の剛体球の完全弾性衝突において、単位ベクトル \mathbf{w} 方向の速度成分が交換されることを意味している (§ 1.2 の式 (1.11) 参照)。

■単位時間の衝突による $f_t(\mathbf{v}, \mathbf{x})$ の減少量 (4.23) N 粒子系に対して、時刻 t で μ 空間の体積素 $d^3v d^3x$ に含まれる粒子数を $N f_t(\mathbf{v}, \mathbf{x}) d^3v d^3x$ と書いたときの $f_t(\mathbf{v}, \mathbf{x})$ を 1 粒子分布関数と呼ぶ (§ 4.1)。この定義により $f_t(\mathbf{v}, \mathbf{x})$ は μ 空間の確率密度となる。

ここでは「衝突による $f_t(\mathbf{v}, \mathbf{x})$ の減少率」の代わりに、 μ 空間の体積素 $d^3v d^3x$ に含まれる粒子数 $N f_t(\mathbf{v}, \mathbf{x}) d^3v d^3x$ の単位時間における衝突による減少量を考える。これを求めるには

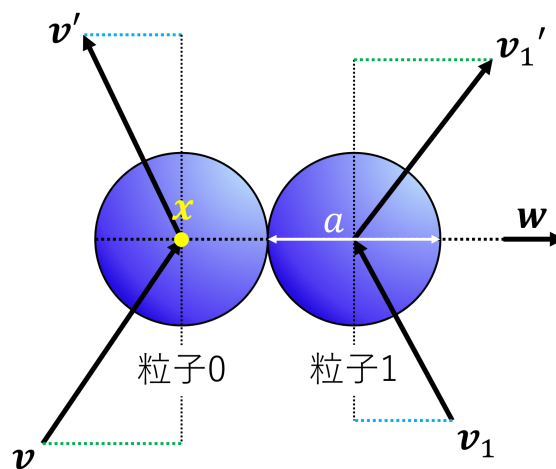


図 1 粒子の衝突の様子 (図 4.2(p.73) を改変)

- 時刻 t から単位時間が経つ間に
- 位置 \mathbf{x} を中心とする体積素 d^3x の中で
- \mathbf{v} 周りの範囲 d^3v に速度を持つ粒子 0 が
- \mathbf{v}_1 周りの範囲 d^3v_1 に速度を持つ粒子 1 と
- 立体角 d^2w に含まれる方向 \mathbf{w} を成して

衝突する回数を調べる必要がある。体積素 d^3x に含まれ、 \mathbf{v} 周りの範囲 d^3v に速度を持つ粒子 0 の個数は

$$Nf_t(\mathbf{v}, \mathbf{x})d^3vd^3x$$

である。このうちの 1 個に注目し、これと単位時間に、立体角 d^2w に含まれる方向 \mathbf{w} を成して衝突する、 \mathbf{v}_1 周りの範囲 d^3v_1 に速度を持つ粒子 1 の個数を数えよう。それには衝突の瞬間、粒子 0 の中心は正確に位置 \mathbf{x} にあると考えて評価すれば良い。

「いま仮想的に粒子 0 を止めて考えることにする」(p.74, 1.9) というのは、粒子 0 固定系に移ることを意味する。このとき図 2 のように衝突の瞬間に、空間に固定された点 \mathbf{x} は原点に一致し、

- 粒子 1 の中心
- 空間に固定された点 $\mathbf{x} + a\mathbf{w}$

は原点を中心とする半径 a の球面上に接触する。

図 2 の斜柱の体積 $a^2d^2w\mathbf{w} \cdot (\mathbf{v} - \mathbf{v}_1)$ に含まれる、 \mathbf{v}_1 周りの範囲 d^3v_1 に速度を持つ粒子 1 の個数は

$$Nf_t(\mathbf{v}_1, \mathbf{x} + a\mathbf{w}) \times \{a^2d^2w\mathbf{w} \cdot (\mathbf{v} - \mathbf{v}_1)\} \times d^3v_1$$

なので、求める粒子 1 の個数、あるいは衝突の回数は

$$\begin{aligned} & [Nf_t(\mathbf{v}, \mathbf{x})d^3vd^3x] \times [Nf_t(\mathbf{v}_1, \mathbf{x} + a\mathbf{w}) \times \{a^2d^2w\mathbf{w} \cdot (\mathbf{v} - \mathbf{v}_1)\} \times d^3v_1] \\ & = N^2a^2d^3v_1d^2w\mathbf{w} \cdot (\mathbf{v} - \mathbf{v}_1)f_t(\mathbf{v}, \mathbf{x})f_t(\mathbf{v}_1, \mathbf{x} + a\mathbf{w}) \times d^3vd^3x \end{aligned} \quad (2)$$

となる。ここで「2つの粒子は衝突前には無相関」(p.75, 1.7)であることを用いた。さらに

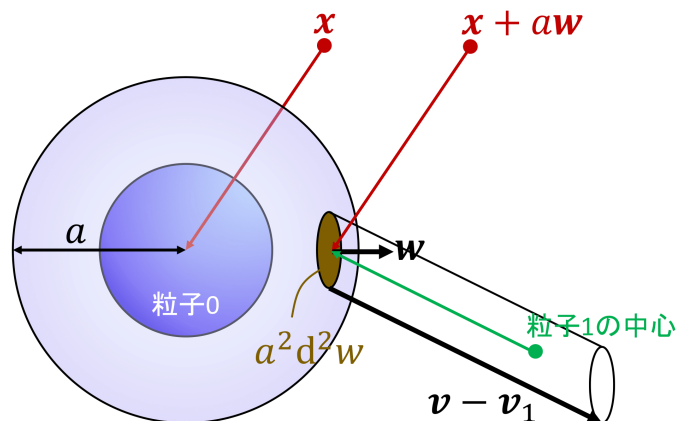


図 2 粒子 0 固定系で見た衝突までの様子 (図 4.3(p.74) を改変)

- 粒子数密度が十分小さく、また単位時間として十分短い時間を考えているため、
2粒子の衝突は第3の粒子に妨げられないものとし、
- 衝突後の粒子0の速度 \mathbf{v}' が d^3v の範囲に残ってしまう場合を無視すると、

上式 (2) は上記の衝突による単位時間の $Nf_t(\mathbf{v}, \mathbf{x})d^3vd^3x$ の減少量になる。よって単位時間の衝突による $Nf_t(\mathbf{v}, \mathbf{x})\Delta^3v\Delta^3x$ の減少量は

$$N^2a^2 \int d^3v_1 \int_{\{\mathbf{w} \cdot (\mathbf{v} - \mathbf{v}_1) \geq 0\}} d^2w \mathbf{w} \cdot (\mathbf{v} - \mathbf{v}_1) f_t(\mathbf{v}, \mathbf{x}) f_t(\mathbf{v}_1, \mathbf{x} + a\mathbf{w}) \times \Delta^3v \Delta^3x$$

となる (積分変数と区別するため、 d^3vd^3x を $\Delta^3v\Delta^3x$ と改めた)。これを $N\Delta^3v\Delta^3x$ で割ることにより、単位時間の衝突による $f_t(\mathbf{v}, \mathbf{x})$ の減少量の式 (4.23) を得る。

■単位時間の衝突による $f_t(\mathbf{v}, \mathbf{x})$ の増加量 (4.26)

- 時刻 t から単位時間が経つ間に
- 位置 \mathbf{x} を中心とする体積素 Δ^3x の中で
- \mathbf{v}' 周りの範囲 d^3v' に速度を持つ粒子 $0'$ が
- \mathbf{v}'_1 周りの範囲 $d^3v'_1$ に速度を持つ粒子 $1'$ と
- 立体角 d^2w に含まれる方向 \mathbf{w} を成して

衝突する回数を考える。図 4.2(p.73) の衝突から図 4.4(p.75) の衝突への読み替えに対応して式 (2) の記号を改めることにより、そのような衝突の回数は

$$N^2a^2 d^3v'_1 d^2w \mathbf{w} \cdot (\mathbf{v}' - \mathbf{v}'_1) f_t(\mathbf{v}', \mathbf{x}) f_t(\mathbf{v}'_1, \mathbf{x} + a\mathbf{w}) d^3v' \Delta^3x$$

となる。式 (4.25) では、このうち粒子 $0'$ の衝突後の速度 $\mathbf{v}(\mathbf{v}', \mathbf{v}'_1, \mathbf{w})$ が \mathbf{v} 周りの範囲 Δ^3v に含まれるような衝突が

$$[N^2a^2 d^3v'_1 d^2w \mathbf{w} \cdot (\mathbf{v}' - \mathbf{v}'_1) f_t(\mathbf{v}', \mathbf{x}) f_t(\mathbf{v}'_1, \mathbf{x} + a\mathbf{w}) d^3v' \Delta^3x] \times \delta(\mathbf{v} - \mathbf{v}(\mathbf{v}', \mathbf{v}'_1, \mathbf{w})) \Delta^3v$$

で与えられると見ていることになる*1。

「(4.24) にしたがって $(\mathbf{v}', \mathbf{v}'_1) \rightarrow (\mathbf{v}, \mathbf{v}_1)$ と変数変換を行う」(p.76) について、 \mathbf{w} 方向を x 軸とする座標系の成分を用いて考える。このとき式 (4.24) は (式 (4.24) 自体を見ずとも分かるように) 変数変換が

$$\begin{aligned} & (v'_x, v'_y, v'_z, v'_{1x}, v'_{1y}, v'_{1z}) \\ \rightarrow & (v_x, v_y, v_z, v_{1x}, v_{1y}, v_{1z}) = (v_{1x}', v_{1y}', v_{1z}', v_x', v_y', v_z') \end{aligned}$$

であることを意味するから、Jacobian は -1 であり、新しい積分領域は $(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1)$ 空間全体 (と \mathbf{w} の全立体角) である。

*1 ここで $\delta(\mathbf{v} - \mathbf{v}(\mathbf{v}', \mathbf{v}'_1, \mathbf{w})) \Delta^3v$ は無次元量である。

よって単位時間の衝突による $Nf_t(\mathbf{v}, \mathbf{x})\Delta^3v\Delta^3x$ の増加量は

$$\begin{aligned}
& N^2a^2 \int d^3v' \int d^3v_1' \int_{\{\mathbf{w}\cdot(\mathbf{v}'-\mathbf{v}_1')\geq 0\}} d^2w \mathbf{w}\cdot(\mathbf{v}'-\mathbf{v}_1') f_t(\mathbf{v}', \mathbf{x}) f_t(\mathbf{v}_1', \mathbf{x}+a\mathbf{w}) \delta(\mathbf{v}-\mathbf{v}(\mathbf{v}', \mathbf{v}_1', \mathbf{w})) \Delta^3v\Delta^3x \\
&= N^2a^2 \int d^3v \int d^3v_1 \int_{\{\mathbf{w}\cdot(\mathbf{v}-\mathbf{v}_1)\leq 0\}} d^2w \{-\mathbf{w}\cdot(\mathbf{v}-\mathbf{v}_1)\} f_t(\mathbf{v}', \mathbf{x}) f_t(\mathbf{v}_1', \mathbf{x}+a\mathbf{w}) \delta(\mathbf{v}-\mathbf{v}(\mathbf{v}', \mathbf{v}_1', \mathbf{w})) \Delta^3v\Delta^3x \\
&\quad (\because (\mathbf{v}'-\mathbf{v}_1')\cdot\mathbf{w} = -(\mathbf{v}-\mathbf{v}_1)\cdot\mathbf{w}) \\
&= N^2a^2 \int d^3v_1 \int_{\{\mathbf{w}\cdot(\mathbf{v}-\mathbf{v}_1)\leq 0\}} d^2w \{-\mathbf{w}\cdot(\mathbf{v}-\mathbf{v}_1)\} f_t(\mathbf{v}', \mathbf{x}) f_t(\mathbf{v}_1', \mathbf{x}+a\mathbf{w}) \Delta^3v\Delta^3x \\
&= N^2a^2 \int d^3v_1 \int_{\{\mathbf{w}\cdot(\mathbf{v}-\mathbf{v}_1)\geq 0\}} d^2w \mathbf{w}\cdot(\mathbf{v}-\mathbf{v}_1) f_t(\mathbf{v}', \mathbf{x}) f_t(\mathbf{v}_1', \mathbf{x}+a\mathbf{w}) \Delta^3v\Delta^3x \\
&\quad (\text{変数変換 } \mathbf{w} \rightarrow -\mathbf{w})
\end{aligned}$$

となる。これを $N\Delta^3v\Delta^3x$ で割ることにより、単位時間の衝突による $f_t(\mathbf{v}, \mathbf{x})$ の増加量の式 (4.26) を得る。

BBGKY階層性については本稿の付録で改めて(自己充足的に)まとめ、§4.4は簡単なノートで済ませることにする。

§4.4 BBGKY階層性 要点

gc分布 $f_n^{(gc)}$ も非平衡状態に拡張し、
 時刻 t に見分けの付く粒子 $1 \sim n$ の状態
 $(p_1, q_1, \dots, p_n, q_n) \equiv (p, q)_{n+1}$ にある確率密度
 $f_n(p, q)_{n+1}(t)$ を導入す。
 n 粒子分布関数も $f_n(p, q)_{n+1}(t)$
 $\equiv \sum_{k=0}^n \frac{1}{k!} \int \left(\prod_{i=1}^k d^3p_{ntk} d^3q_{ntk} \right) f_{n+k}(p, q)_{n+1}(t)$
 で定義す。

これは時刻 t に見分けの付く粒子 $1 \sim n$ の
 状態 $(p, q)_{n+1}$ にあって、それ以外に見分けの付かない
 粒子が勝手な個数あり、勝手な状態にある
 確率密度と解釈される。

f_n の時間発展方程式
 $\partial_t f_n = L_n f_n + \sum_{n, m} P_{n+1} f_m \equiv (4.48) + (4.49)$
 $n=1$ の場合に導いた。
 f_1 を知りては f_2 を知らねばならず、
 f_2 を知りては f_3 を知らねばならず、……
 (BBGKY階層性)。

§4.4 (1)について

以前の平均値 (2.18) は粒子 $1 \sim n$ が状態
 $(p, q)_{n+1}$ 周りの $d^3p d^3q$ 内にあって それ以外に
 勝手な状態の見分けの付かない粒子が勝手な
 状態にあって、その確率に粒子 $1 \sim n$ の見分け
 が付かない補正もした $f_n(p, q)_{n+1} d^3p d^3q / n!$
 を重みとして扱ったもの。

要点で解釈した $f_n(mv, x, t)$ が「§4.3で
 $f_n(v, x)$ と書いたものであるためには、
 $f_{n+k}(mv, x, (p, q)_{n+k}(t))$ の積分を $(p_1, q_1), \dots,$
 (p_n, q_n) が (mv, x) 周りの単位体積に入らない
 範囲で実行しなければならぬ。
 しかし、定義 (4.21) のように (mv, x) を積分範囲
 に含めると値は変わらないのだ。

(4.31) が Liouville の定理の成り立つことについて。
 f_n は n 粒子系の Γ 空間上の確率密度である。
 Γ 空間に複数の系が構成された位相体積をとると
 その体積が時間変化しないことが §4.2 と同様に
 証明される。ここに含まれる系の個数も不変だから
 $0 = \frac{df_{n+1}}{dt} = \frac{\partial f_{n+1}}{\partial t} + \sum_{k=1}^n \frac{k_2}{m} \frac{\partial}{\partial q_2} f_{n+1} (\because k_2=0)$
 これ (4.31) 第1の等号で用いた。

(4.31) は $k=0$ でも正しく、このとき最右辺第2項は
 セロになる。よって $\partial_t f_n$ の式 (4.30) のこの項の寄与
 は $k=1$ の和

$$\sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k!} \times k \int d^3p_2 d^3q_2 d^3p_{n+1} d^3q_{n+1} \left\{ -\frac{k_2}{m} \frac{\partial}{\partial q_2} f_{n+1}(p, q)_{n+1}(t) \right\}$$

になる。ここで $k=1$ を k におきかえたのが (4.32) 右辺
 第2項である。

公式 (4.33) の証明 (例42 [解]) をまとめておく。
 $\{q_2: |q_1 - q_2| \geq a\}$ を \dots と略記す。

$$\begin{aligned} & n_1 \cdot \frac{\partial}{\partial q_1} \int_{\dots} d^3q_2 g(q_1, q_2) \\ &= n_1 \cdot \frac{\partial}{\partial q_1} \int d^3q_2 \theta(|q_1 - q_2| - a) g(q_1, q_2) \\ &= \int_{\dots} d^3q_2 n_1 \cdot \frac{\partial}{\partial q_1} g(q_1, q_2) \\ &+ \int d^3q_2 g(q_1, q_2) n_1 \cdot \frac{\partial}{\partial q_1} \theta(|q_1 - q_2| - a) \dots (*) \end{aligned}$$

において
 $n_1 \cdot \frac{\partial}{\partial q_1} \theta(|q_1 - q_2| - a) = n_1 \cdot \frac{q_1 - q_2}{|q_1 - q_2|} \delta(|q_1 - q_2| - a)$
 $\equiv n_1 \cdot (-w_{12}) \delta(\delta - a) \quad \delta = a$

(*) 第2項
 $= \int (\delta^2 \delta \delta^2 w_{12}) g(q_1, q_1 + \delta w_{12}) n_1 \cdot (-w_{12}) \delta(\delta - a)$
 $= - \int d^3w_{12} n_1 \cdot w_{12} \int_0^{\infty} d\delta \delta^2 g(q_1, q_1 + \delta w_{12}) \delta(\delta - a)$
 $= -a^2 \int d^3w_{12} n_1 \cdot w_{12} g(q_1, q_1 + a w_{12})$
 これ (*) に代入して相加し (4.33) を得る。

香取眞理『非平衡統計力学』

§4.4に於て 統計

演習問題[4] (4.41): $\partial_t P_1 = L_1 P_1 + C_{12} P_2 + \frac{1}{2m} I$ の証明

(1) 公式(4.38)を
$$g_1(q_1, q_2; P_1; t) = - \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \int_{\substack{q_1 - q_2 \geq a, j=3, \dots, k+1 \\ |q_1 - q_j| \geq a, i \neq j=2, \dots, k+1}} d^3 p_2 \dots d^3 p_{k+2} d^3 \delta_2 \dots d^3 \delta_{k+1} \frac{1}{m} f_{k+1}((P, q)_{1-k+1}; t)$$

とを用いて

(4.32)右辺 第1項
$$= - \frac{P_1}{m} \frac{\partial}{\partial q_1} P_1(P_1, q_1; t) - a^2 \int d^3 w_{12} P_1 \cdot w_{12} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \int_{\substack{q_1 - q_2 \geq a, j=3, \dots, k+1 \\ |q_1 - q_j| \geq a, i \neq j=2, \dots, k+1}} d^3 p_2 \dots d^3 p_{k+2} d^3 \delta_2 \dots d^3 \delta_{k+1} \frac{1}{m} f_{k+1}((P_1, q_1, P_2, q_2 + a w_{12}, \dots; P_{k+1}, q_{k+1}; t)$$

$$= - \frac{P_1}{m} \frac{\partial}{\partial q_1} P_1(P_1, q_1; t) - \int d^3 p_2 a^2 \int d^3 w_{12} \frac{1}{m} P_1 \cdot w_{12} P_2(P_1, q_1, P_2, q_2 + a w_{12}; t)$$

$$= - \frac{P_1}{m} \frac{\partial}{\partial q_1} P_1(P_1, q_1; t) + \int d^3 p_2 a^2 \int d^3 w_{12} \frac{1}{m} (P_2 - P_1) \cdot w_{12} P_2(P_1, q_1, P_2, q_2 + a w_{12}; t) + R_1$$

また公式(4.33)を
$$g_2(q_2, q_3; P_2; q_1; t) = - \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \int_{\substack{q_2 - q_3 \geq a, j=4, \dots, k+3 \\ |q_2 - q_j| \geq a, i \neq j=3, \dots, k+3}} d^3 p_3 \dots d^3 p_{k+3} d^3 \delta_3 \dots d^3 \delta_{k+2} \frac{1}{m} f_{k+2}((P, q)_{1-k+2}; t)$$

とを用いて

(4.32)右辺 第2項
$$= \int d^3 p_2 d^3 \delta_2 \left\{ P_2 \frac{\partial}{\partial q_2} \int d^3 \delta_3 g_2(q_2, q_3) + a^2 \int d^3 w_{23} P_2 \cdot w_{23} g_2(q_2, q_3 + a w_{23}) \right\}$$

$$= - \int d^3 p_2 \int d^3 \delta_2 \frac{1}{m} P_2 \cdot \frac{\partial}{\partial q_2} P_2(P_2, q_1, P_2, q_1; t)$$

$$- \int d^3 p_2 \int d^3 \delta_2 \int d^3 p_3 a^2 \int d^3 w_{23} \frac{1}{m} P_2 \cdot w_{23} P_3(P_1, q_1, P_2, q_2, P_3, q_3 + a w_{23}; t) = R_2 + R_3$$

以上2式を相加して (4.57)を得る

(2) $P_2(q_2 \in \partial \Lambda) = 0$ を仮定して 部分積分より

$$R_2 = - \int d^3 p_2 \int d^3 \delta_2 \theta(|q_1 - q_2| - a) \frac{1}{m} P_2 \cdot \frac{\partial}{\partial q_2} P_2(P_1, q_1, P_2, q_2; t)$$

$$= \int d^3 p_2 \int d^3 \delta_2 P_2(P_1, q_1, P_2, q_2; t) \frac{1}{m} P_2 \cdot \frac{\partial}{\partial q_2} \theta(|q_1 - q_2| - a) \quad (4.59) \text{と等しい項は } q_2 \text{ による積分}$$

$$= \int d^3 p_2 \int (\delta^2 w_{12} d\delta) P_2(P_1, q_1, P_2, q_2 + \delta w_{12}; t) \frac{P_2 \cdot w_{12} d\delta}{m}$$

$$= \int d^3 p_2 a^2 \int d^3 w_{12} \frac{P_2 \cdot w_{12}}{m} P_2(P_1, q_1, P_2, q_2 + a w_{12}; t)$$

$$= - R_1 \quad \therefore R_1 + R_2 = 0$$

(3) $R_3 = \{ (R_3 \text{の定義式}) + (R_3 \text{の定義式で } q_2 \leftrightarrow q_3 \text{としたもの}) \} / 2 \dots (4)$

$$= - \int d^3 p_3 \int_{\substack{q_3 - q_1 \geq a \\ |q_3 - q_2| \geq a}} d^3 \delta_3 \int d^3 p_2 a^2 \int d^3 w_{32} \frac{1}{m} P_3 \cdot w_{32} P_3(P_1, q_1, P_2, q_2, P_3, q_3 + a w_{32}; t)$$

$$\therefore P_3(P_1, q_1, P_2, q_2, P_3, q_3 + a w_{32}; t) = P_3(P_1, q_1, P_2, q_3 + a w_{32}, P_3, q_2; t) \quad (\text{変置可. p. 78 の (5.3), (5.5)})$$

$$= P_3(P_1, q_1, P_2, q_2, P_3, q_3 + a w_{32}) \quad (\because q_2 \equiv q_3 + a w_{32} \Rightarrow q_3 = q_2 + a w_{32}) \quad (4a)$$

剛体球 1, 2, 3 の占める領域が重ならないという条件の下で

q_3 を固定し w_{32} を動かす、次いで q_2 を動かして積分した結果は

q_2 を固定し w_{23} を動かす、次いで q_2 を動かして積分した結果は同じであるから

$$= \int d^3 p_2 \int_{\substack{q_2 - q_1 \geq a \\ |q_2 - q_3| \geq a}} d^3 \delta_2 \int d^3 p_3 \int d^3 w_{23} \frac{1}{m} P_3 \cdot w_{23} P_3(P_1, q_1, P_2, q_2, P_3, q_2 + a w_{23}; t) \quad \text{よって (4) から (4.6) を得る}$$

香取眞理『非平衡統計力学』

§4.4について 続き

(p_2, p_3) を変数とした積分(4.42)も (p_2', p_3') を変数とした積分(4.43)に書きかえる際、

$$J = \frac{\partial(p_2', p_3')}{\partial(p_2, p_3)} = -1 \quad \therefore |J| = 1 \quad \text{を用いる。}$$

$J = -1$ は次のように示される。

弾性衝突の式(1.11)すなわち

$$p_2' = p_2 - [(p_2 - p_3) \cdot \omega_{23}] \omega_{23}$$

$$p_3' = p_3 + [(p_2 - p_3) \cdot \omega_{23}] \omega_{23} \quad \text{を}$$

下図のようなXYZ直交座標系で見ると、

$$P' = \begin{bmatrix} p_{2x}' \\ p_{2y}' \\ p_{2z}' \\ p_{3x}' \\ p_{3y}' \\ p_{3z}' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} p_{2x} \\ p_{2y} \\ p_{2z} \\ p_{3x} \\ p_{3y} \\ p_{3z} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & & & & & \\ & 1 & & & & \\ & & 0 & & & 1 \\ & & & & 1 & \\ & & & & & & 1 \\ & & & & & & & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} p_{2x} \\ p_{2y} \\ p_{2z} \\ p_{3x} \\ p_{3y} \\ p_{3z} \end{bmatrix} = AP$$

であり、ここで $|A| = -1$

任意の座標系で見た成分 $P = {}^t(p_2, p_3)$,

$P' = {}^t(p_2', p_3')$ のベクトルの変換則を

$$P = RP' \quad (|R|=1) \quad \text{と書ける}$$

$$P' = RP' = RAP = RAR^{-1}P \quad \text{であり、}$$

変換行列 RAR^{-1} がJacobi行列に他ならない

$$\text{から } J = |RAR^{-1}| = 1 \times (-1) \times 1 = -1$$

§ 4.5 低密度極限

熱力学的極限あるいは流体力学的極限として、容積を $|\Lambda| \rightarrow \infty$ とする代わりに $|\Lambda|$ を一定に保ち、粒子サイズ $a' \equiv \varepsilon a$ を $\varepsilon \rightarrow 0$ により $a \rightarrow 0$ とすることを考える。このとき [数密度ではなく、容器に占める粒子の体積 ($\sim a^3 N$) を一定に保つには、] 粒子数は

$$N = \frac{N'}{\varepsilon^3}$$

に従って増大しなければならない。

すると粒子の平均自由行程

$$l_\varepsilon = \frac{1}{\pi a^2 \times (N/|\Lambda|)} = \frac{|\Lambda|}{\pi a^2 N} = \frac{|\Lambda|}{\pi (a')^2 N'} \varepsilon$$

は $\varepsilon \rightarrow 0$ の極限でゼロになってしまう。

これは衝突が頻繁に起こることを意味するため、Boltzmann 方程式ではこのような極限を正しく表現できない。

これに対して Boltzmann 方程式を用いて正しく記述できる極限は、平均自由行程を、従って平均自由行程における $a^2 N$ を一定に保ちながら $a \rightarrow 0, N \rightarrow \infty$ として得られる極限である。

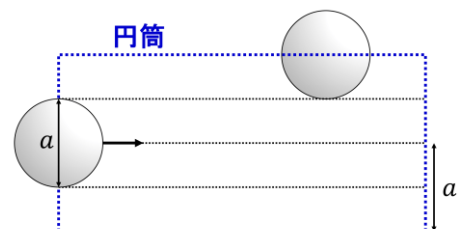
これは低密度極限あるいはボルツマン-グラード (Boltzmann-Grad) 極限と呼ばれる。

§ 4.5について

■平均自由行程(4.51)について

下図より、剛体球は底面の半径が $a/2$ ではなく、 a の円筒に中心が含まれる剛体球と衝突する。

よって長さ l あたりの個数 $\pi a^2 l \times \frac{N}{|\Lambda|} = 1$ から、平均自由行程は $l = |\Lambda| / \pi a^2 N$ 。このため式(4.51)の数係数4は余分と考えられる(本稿では修正済)。なお、ここでは着目している剛体球以外の剛体球が全て静止していると暗に仮定しており、正確には平均自由行程には平均速度と平均の相対速度の違いに起因する因子 $1/\sqrt{2}$ が掛かる。(中村伝『統計力学』§8)



p.88 コラム ボルツマンの死と夢 Boltzmann

- 一貫した原子論者 (当時は原子の実験的証拠はなかった)
- 1906年9月に自殺
- 電磁気学までも力学的 (機械学的) に説明しようとして失敗

5 時間相関関数と確率過程

一般に確率変数 X, Y の共分散は $\langle (X - \langle X \rangle)(Y - \langle Y \rangle) \rangle = \langle XY \rangle - \langle X \rangle \langle Y \rangle$ で定義される。これは $X = Y$ とおいた通常の分散の自然な一般化。

§5.1 揺動場 要点

流体場 n_i もセル Δ 内で

$$\frac{1}{|\Delta|} \int_{\Delta} n_i(x) d^3x \quad \text{と平均する。}$$

n_i は確率的に分布しているが、 $|\Delta| \rightarrow \infty$ の極限である値 $\langle n_i \rangle$ に収束する (大数の法則)。

大きい有限である $|\Delta|$ に対しては n_i のゆらぎ $n_i - \langle n_i \rangle$ のセル内での平均は

$$\frac{1}{|\Delta|} \int_{\Delta} (n_i(x) - \langle n_i \rangle) d^3x = O\left(\frac{1}{|\Delta|^{1/2}}\right) \quad (5.2)$$

となる (中心極限定理) から、

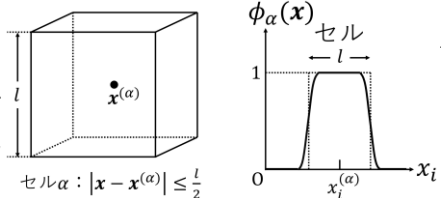
$$\delta n_i(\Delta) \equiv \frac{1}{|\Delta|^{1/2}} \int_{\Delta} (n_i(x) - \langle n_i \rangle) d^3x$$

は $|\Delta| \rightarrow \infty$ で $|\Delta|^{1/2} \times O\left(\frac{1}{|\Delta|^{1/2}}\right) = O(1)$ となる値に収束する。 [δn_i の次元は $[n_i] \times l^{3/2}$ 。但しすぐ後で $l=1$ とおく。]

セル Δ の端でぼやけている下図のセル関数 $\phi_{\alpha}(x)$ (ただし $\int \phi_{\alpha}(x) d^3x = |\Delta| \equiv l^3$) を用い

$$\delta n_i(\Delta) \rightarrow \delta n_i(l, \alpha)$$

$$\equiv \frac{1}{l^{3/2}} \int \phi_{\alpha}(x) (n_i(x) - \langle n_i \rangle) d^3x \quad \text{と改める。}$$



これは $l \rightarrow \infty$ である確率値に収束する。

そこで "サイズ" が l/ϵ に拡大したセルを積分領域とした。

$$\xi_i^{\epsilon}(k_{\alpha}) = \frac{1}{(l/\epsilon)^{3/2}} \int \phi_{\alpha}(\epsilon x) (n_i(x) - \langle n_i \rangle) d^3x \quad (5.5)$$

$$\equiv \int \phi_{\alpha}(x) \xi_i^{\epsilon}(x) d^3x$$

$\xi_i^{\epsilon}(x)$ を揺動場とよび。

l を長さの単位 (無次元) に選ぶ

§5.1 について

■ 式(5.2)と中心極限定理について

参考: gc分布による粒子数のゆらぎは $\frac{\Delta N}{N} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$ 。章末コラムではさいころ投げの数値実験を例に中心極限定理を説明。

§5.2 時間相関関数 要点

$\xi_i^{\epsilon}(k_{\alpha})$ と $\xi_j^{\epsilon}(k_{\beta})$ の共分散

$$\begin{aligned} &\equiv \langle \xi_i^{\epsilon}(k_{\alpha}) \xi_j^{\epsilon}(k_{\beta}) \rangle - \langle \xi_i^{\epsilon}(k_{\alpha}) \rangle \langle \xi_j^{\epsilon}(k_{\beta}) \rangle \quad (\text{p. 4 脚注}) \\ &= \langle \xi_i^{\epsilon}(k_{\alpha}) \xi_j^{\epsilon}(k_{\beta}) \rangle \quad (\text{p. 5 (5.7)}) \end{aligned}$$

$$= \epsilon^3 \int d^3x d^3y \phi_{\alpha}(\epsilon x) \underbrace{(\langle n_i(x) n_j(y) \rangle - \langle n_i(x) \rangle \langle n_j(y) \rangle)}_{\text{同時刻相関関数 } S_{ij}(x-y)} \phi_{\beta}(\epsilon y) \quad (5.8)$$

$$= \frac{1}{\epsilon^3} \int d^3x d^3y \phi_{\alpha}(x) S_{ij}\left(\frac{x-y}{\epsilon}\right) \phi_{\beta}(y) \quad (5.9) \quad [\text{補足下記}]$$

において、 $\epsilon \rightarrow 0$ とすると距離 $|x-y|/\epsilon \rightarrow \infty$ 離れた流体場に相関がなくなる $S_{ij}\left(\frac{x-y}{\epsilon}\right)$ はゼロになる ($x \neq y$ のとき)。そこで

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\epsilon^3} S_{ij}\left(\frac{x-y}{\epsilon}\right) = C_{ij} \delta(x-y) \quad (5.12)$$

$$\rightarrow (C_{ij}) = \begin{pmatrix} \langle \delta n \delta n \rangle & 0 & 0 & \langle \delta n \delta \Pi \rangle \\ 0 & p m k T & 0 & 0 \\ 0 & 0 & p m k T & 0 \\ \langle \delta \Pi \delta n \rangle & 0 & 0 & \langle \delta \Pi \delta \Pi \rangle \end{pmatrix} \quad (5.14), \quad \text{導出は例題 5.1}$$

とおけて (共分散) $\xrightarrow{\epsilon \rightarrow 0} C_{ij} \int d^3x \phi_{\alpha}(x) \phi_{\beta}(x)$ となる。

マクロな変化が起こるの t/ϵ 後であることを数時間に依存は揺動場 $\xi_i^{\epsilon}(x, t)$ と (第3章)

$$\xi_i^{\epsilon}(k_{\alpha}, t) = \epsilon^{3/2} \int d^3x \phi_{\alpha}(\epsilon x) (n_i(x, \frac{t}{\epsilon}) - \langle n_i(x, 0) \rangle) \quad (5.18)$$

$$\equiv \int d^3x \phi_{\alpha}(x) \xi_i^{\epsilon}(x, t) \quad \text{で導入する。} \quad (5.19)$$

最後に相関関数などのFourier変換を導入する [結局、それらは今後用いない (実空間の関数の定義式(5.22)は必用)]。同時刻相関関数とセル関数のFourier変換を

$$\hat{S}_{ij}(k) = \int d^3x e^{ik \cdot x} S_{ij}(x)$$

$$\hat{\phi}_{\alpha}(x) = \int \frac{d^3x}{(2\pi)^{3/2}} e^{ik \cdot x} \phi_{\alpha}(x) \quad (5.10)$$

$$\hat{\phi}_{\beta}(x) = \int \frac{d^3x}{(2\pi)^{3/2}} e^{ik \cdot x} \phi_{\beta}(x)$$

で定義すると [2πの付き方に注意]、式(5.9)より

$$\langle \xi_i^{\epsilon}(k_{\alpha}) \xi_j^{\epsilon}(k_{\beta}) \rangle = \int d^3k \hat{\phi}_{\alpha}^*(k) \hat{\phi}_{\beta}(k) \hat{S}_{ij}(\epsilon k) \quad (5.11)$$

となる。

また時間相関関数

$$S_{ij}(\mathbf{x} - \mathbf{y}, t) = \langle n_i(\mathbf{x}, t) n_j(\mathbf{y}, 0) \rangle - \langle n_i(\mathbf{x}, t) \rangle \langle n_j(\mathbf{y}, 0) \rangle \quad (5.22)$$

に対してもFourier変換

$$\hat{S}_{ij}(\mathbf{k}, t) = \int d^3x e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} S_{ij}(\mathbf{x}, t)$$

(動的構造関数と呼ぶ) を定義すると, [式(5.11)に対応する式]

$$\langle \xi_i^\varepsilon(\phi_\alpha, t) \xi_j^\varepsilon(\phi_\beta, 0) \rangle = \int d^3k \hat{\phi}_\alpha^*(\mathbf{k}) \hat{\phi}_\beta(\mathbf{k}) \hat{S}_{ij}\left(\varepsilon\mathbf{k}, \frac{t}{\varepsilon}\right) \quad (5.21)$$

が成り立つ [本稿では式(5.11)の確認を兼ねて, 式(5.21)を次節にて導出する].

Note

- 式(5.9)に式(5.12)を代入すると

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \langle \xi_i^\varepsilon(\phi_\alpha) \xi_j^\varepsilon(\phi_\beta) \rangle = C_{ij} \int d^3x \phi_\alpha(\mathbf{x}) \phi_\beta(\mathbf{x}) \quad (5.13)$$

が見出される.

- 定義より

$$\langle \xi_i^\varepsilon(\phi_\alpha, t) \rangle = 0. \quad (5.20)$$

例題5.1 式(5.14)の導出

定義より

$$C_{ij} = \lim_{|\Delta| \rightarrow \infty} \frac{1}{|\Delta|} \int d^3x \int d^3y S_{ij}(\mathbf{x} - \mathbf{y}) \quad (5.16)$$

が導かれる [本稿次節で確認, $S_{ij} = (5.8)$ の対称性より $C_{ij} = C_{ji}$].
これと定義式

$$\langle \delta H \delta n \rangle = \lim_{|\Delta| \rightarrow \infty} \frac{1}{|\Delta|} (\langle H(\Delta) n(\Delta) \rangle - \langle H(\Delta) \rangle \langle n(\Delta) \rangle), \text{ etc.}$$

$$n(\Delta) = \int_{\Delta} d^3x n_0(\mathbf{x}), \quad H(\Delta) = \int_{\Delta} d^3x n_4(\mathbf{x})$$

を合わせると, 四隅の成分 $C_{00}, C_{04}, C_{40}, C_{44}$ が得られる.

また熱平衡状態あるいは局所平衡状態が成立することに注意すれば,

$$C_{\alpha\beta} = m\rho k_B T \delta_{\alpha\beta} \quad \alpha, \beta = 1, 2, 3$$

を導ける [本稿次節で確認].

[教科書では残りの成分 $C_{0\alpha} = C_{\alpha 0} = 0, C_{4\alpha} = C_{\alpha 4} = 0$ の証明に言及していない.]

§5.2 について

共分散 (5.9) について, $\xi_i^\varepsilon(\phi_\alpha)$ の式 (5.5) における

$\langle n_i \rangle$ は $\langle n_i(\mathbf{x}) \rangle$ の意味だから,

$$\begin{aligned} & \langle \xi_i^\varepsilon(\phi_\alpha) \xi_j^\varepsilon(\phi_\beta) \rangle \\ &= \varepsilon^3 \int d^3x d^3y \phi_\alpha(\varepsilon\mathbf{x}) \langle \{ n_i(\mathbf{x}) - \langle n_i(\mathbf{x}) \rangle \} \\ & \quad \times \{ n_j(\mathbf{y}) - \langle n_j(\mathbf{y}) \rangle \} \rangle \phi_\beta(\varepsilon\mathbf{y}) \\ &= \varepsilon^3 \int d^3x d^3y \phi_\alpha(\varepsilon\mathbf{x}) (\langle n_i(\mathbf{x}) n_j(\mathbf{y}) \rangle - \langle n_i(\mathbf{x}) \rangle \langle n_j(\mathbf{y}) \rangle) \phi_\beta(\varepsilon\mathbf{y}) \end{aligned}$$

となる.

(時間依存した揺動場の式 (5.18) がここへ裏付け)

香取眞理 『非平衡統計力学』

共分散を波数空間に移す。(5.11), (5.21)で
 前の $1/\varepsilon^3$ は余計だ(5.21)を導くとき
 忘れ易い。↳ 本稿の要約では修正済み

$$\begin{aligned} & \langle \hat{\xi}_i^\varepsilon(x, t) \hat{\xi}_j^\varepsilon(y, 0) \rangle \\ &= \varepsilon^3 \int d^3x d^3y \phi_\alpha(\varepsilon x) \{ \langle n_\alpha(x, \frac{t}{\varepsilon}) - \langle n_\alpha(x, 0) \rangle \} \\ & \quad \times \{ n_j(y, 0) - \langle n_j(y, 0) \rangle \} \} \phi_\beta(\varepsilon y) \\ &= \varepsilon^3 \int d^3x d^3y \phi_\alpha(\varepsilon x) S_{ij}(x-y, \frac{t}{\varepsilon}) \phi_\beta(\varepsilon y) \\ & \quad \left(\text{ここで } S_{ij}(x-y, \frac{t}{\varepsilon}) \right. \\ & \quad \left. \equiv \langle n_\alpha(x, \frac{t}{\varepsilon}) n_j(y, 0) \rangle - \langle n_\alpha(x, \frac{t}{\varepsilon}) \rangle \langle n_j(y, 0) \rangle \right) \\ &= \frac{1}{\varepsilon^3} \int d^3x d^3y \phi_\alpha(x) S_{ij}\left(\frac{x-y}{\varepsilon}, \frac{t}{\varepsilon}\right) \phi_\beta(y) \quad \left(\begin{array}{l} \varepsilon x \rightarrow x \\ \varepsilon y \rightarrow y \end{array} \right) \\ &= \frac{1}{\varepsilon^3} \int d^3x d^3y \int \frac{d^3k}{(2\pi)^{3/2}} \hat{\phi}_\alpha(k) e^{-ik \cdot x} \\ & \quad \times \int \frac{d^3k'}{(2\pi)^3} \hat{S}_{ij}(k', \frac{t}{\varepsilon}) e^{-ik' \cdot (x-y)} \times \int \frac{d^3k''}{(2\pi)^{3/2}} \hat{\phi}_\beta(k'') e^{-ik'' \cdot y} \\ & \quad \left(2\pi \text{の付加は変換式(5.10)による} \right) \\ &= \frac{1}{\varepsilon^3} \int d^3k d^3k' d^3k'' \hat{\phi}_\alpha(k) \hat{S}_{ij}(k', \frac{t}{\varepsilon}) \hat{\phi}_\beta(k'') \delta(k + \frac{k'}{\varepsilon}) \delta(k'' - \frac{k'}{\varepsilon}) \\ &= \frac{1}{\varepsilon^3} \int d^3k \hat{\phi}_\alpha(-\frac{k}{\varepsilon}) \hat{S}_{ij}(k, \frac{t}{\varepsilon}) \hat{\phi}_\beta(\frac{k}{\varepsilon}) \\ &= \int d^3k \hat{\phi}_\alpha^*(k) \hat{S}_{ij}(k, \frac{t}{\varepsilon}) \hat{\phi}_\beta(k) \\ & \quad \left(\text{ここで } k/\varepsilon \equiv k \right. \\ & \quad \left. \left(\hat{\phi}_\alpha(-k) = \int \frac{d^3x}{(2\pi)^{3/2}} \phi_\alpha(x) e^{ik \cdot x} = \hat{\phi}_\alpha^*(k) \right) \right) \end{aligned}$$

例5.1 において、

C_{ij} の式(5.10)の導出では C_{ij} を定義する式(5.12)
 の両辺を $|\Delta|$ で割り、 x, y で積分する

$$\begin{aligned} \text{左辺は } & \frac{1}{|\Delta|} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\varepsilon^3} \int_{\Delta} d^3x \int_{\Delta} d^3y S_{ij}\left(\frac{x-y}{\varepsilon}\right) \\ &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{|\Delta| \varepsilon^3} \int_{\Delta_\varepsilon} d^3x \int_{\Delta_\varepsilon} d^3y S_{ij}(x-y) \\ & \quad \left(\Delta_\varepsilon \text{ は } \Delta \text{ を } 1/\varepsilon \text{ 倍に拡大した領域} \right) \\ &= \lim_{|\Delta| \rightarrow \infty} \frac{1}{|\Delta|} \int_{\Delta} d^3x \int_{\Delta} d^3y S_{ij}(x-y) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{右辺は } & \frac{C_{ij}}{|\Delta|} \int_{\Delta} d^3x \int_{\Delta} d^3y \delta(x-y) \\ &= \frac{C_{ij}}{|\Delta|} \int_{\Delta} d^3x = C_{ij} \quad \left(x, y \text{ の両方を内に} \right. \\ & \quad \left. \text{含む } \Delta \text{ を } \varepsilon, t \right) \end{aligned}$$

となることから分かる。

次に $C_{\alpha\beta}$ ($\alpha, \beta = 1, 2, 3$) の式を導く。

$$\begin{aligned} C_{\alpha\beta} &= \lim_{|\Delta| \rightarrow \infty} \frac{1}{|\Delta|} \int_{\Delta} d^3x d^3y \{ \langle n_\alpha(x) n_\beta(y) \rangle - \langle n_\alpha(x) \rangle \langle n_\beta(y) \rangle \} \\ &= \lim_{|\Delta| \rightarrow \infty} \frac{1}{|\Delta|} \int d^3x d^3y \\ & \quad \left[\sum_{ij} \langle P_{i\alpha} P_{j\beta} \rangle \delta(q_i - x) \delta(q_j - y) \right. \\ & \quad \left. - \left\{ \sum_i \langle P_{i\alpha} \rangle \delta(q_i - x) \right\} \left\{ \sum_j \langle P_{j\beta} \rangle \delta(q_j - y) \right\} \right] \\ &= \lim_{|\Delta| \rightarrow \infty} \frac{1}{|\Delta|} \int d^3x d^3y \\ & \quad \left[\sum_{ij} \{ (m v_\alpha)_i (m v_\beta)_j + m k T \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta} \} \right. \\ & \quad \left. \times \delta(q_i - x) \delta(q_j - y) \right. \\ & \quad \left. - \sum_{ii} (m v_\alpha)_i (m v_\beta)_i \delta(q_i - x) \delta(q_i - y) \right] \\ & \quad (\because (3.33)) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= \lim_{|\Delta| \rightarrow \infty} \frac{1}{|\Delta|} m k T \delta_{\alpha\beta} \sum_i \int_{\Delta} d^3x \delta(q_i - x) \int_{\Delta} d^3y \delta(q_i - y) \\ & \quad \left\{ \mathbb{1}(q_i \in \Delta) \right\}^2 \\ &= m k T \delta_{\alpha\beta} \lim_{|\Delta| \rightarrow \infty} \frac{1}{|\Delta|} n(\Delta) \\ &= \rho m k T \delta_{\alpha\beta} \\ & \quad \text{なので行列(5.14)で与えられる通りである。} \end{aligned}$$

§5.3 線形化されたオイラー方程式 (教科書を補足して要約)

揺動場の共分散は

$$\langle \xi_i^\varepsilon(\phi_a, t) \xi_j^\varepsilon(\phi_a, 0) \rangle = \frac{2}{2\eta} \left\langle \left\{ \underbrace{\int d^3y \phi_a(\varepsilon y) n_i(y, \frac{t}{\varepsilon})}_{\text{流体場}} \right\} \underbrace{\left[\frac{\exp[\eta \int d^3x \phi_a(\varepsilon x) n_i(x, 0)]}{\langle \exp[\eta \int d^3x \phi_a(\varepsilon x) n_j(x, 0)] \rangle}_{\substack{(5.26) \\ Z_\varepsilon: (5.27)}} \right]} \right\rangle_{\eta=0} \quad (5.24)$$

と書ける (導出は演習問題[2])。以降、時刻 $t=0$ では流体は熱平衡状態にあつたと仮定する。

右辺の重み (5.26) は分布 (3.27) において $\rho_a(x) = -\eta \delta_{kj} \phi_a(x)$ とおいたものに他ならないので、 $\varepsilon \rightarrow 0$ の極限でこれは局所平衡分布の一種であり、 $\eta=0$ のときには1となつて熱平衡状態を表す[と解釈できる]。以降 $\varepsilon > 0$ を考える。

上式 (5.24) 右辺の因子 (5.25) は流体場に、 η で特徴付けられる局所平衡分布 (5.26) をかけ、初期 $t=0$ での粒子のミクロな状態に関する「アンサンブル平均 $\langle \dots \rangle$ 」をしたものとなっている。

η で展開すると

(式 (5.25)) = (流体場) + η ● + ... であり、上式 (5.24) に代入すると ● = $\langle \xi_i^\varepsilon(\phi_a, t) \xi_j^\varepsilon(\phi_a, 0) \rangle$ と定まる。

ここで (式 (5.25)) ~ (流体場の局所平衡状態での値 $n_i^{(0)}$ と書える) なるので、これは Euler 方程式 (3.42) を満たす [§3.3, $\varepsilon \rightarrow 0$]。よつて1次の項 ● = $\langle \xi_i^\varepsilon(\phi_a, t) \xi_j^\varepsilon(\phi_a, 0) \rangle$ は、したがつてこれと同じ時・空間依存性を持つ揺動場

$$\xi_i(x, t) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \xi_i^\varepsilon(x, t) \quad (5.28)$$

は、Euler 方程式の解の熱平衡解からの1次の揺動が満たす方程式に従つて時間発展する。そこで

$$n_i^{(1)} = n_i^{(0)} + \xi_i \eta, \quad (n_i^{(0)}: \text{熱平衡での値}) \quad \text{あるいは } \psi \rightarrow \psi \eta \quad (5.29)$$

および $\rho \rightarrow \rho + \xi \eta, \quad m p v_a \rightarrow m p v_a + \xi_a \eta, \quad e \rightarrow u + \xi_e \eta \quad (5.30)$

と考へて [ξ の大まかな意味が流体場 n_i のゆらぎであることも想起する]、これが Euler 方程式 (3.42) を満たすことを要求する。揺動場 ξ に対する線形化された Euler 方程式

$$\frac{d\xi_i}{dt} = A_{ik} \xi_k \quad (5.32), \quad A \equiv (A_{ik}) = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{m} \frac{\partial}{\partial x} & \frac{1}{m} \frac{\partial}{\partial y} & \frac{1}{m} \frac{\partial}{\partial z} & 0 \\ \frac{\partial p}{\partial \rho} \frac{\partial}{\partial x} & 0 & 0 & 0 & \frac{\partial p}{\partial u} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial p}{\partial \rho} \frac{\partial}{\partial y} & 0 & 0 & 0 & \frac{\partial p}{\partial u} \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial p}{\partial \rho} \frac{\partial}{\partial z} & 0 & 0 & 0 & \frac{\partial p}{\partial u} \frac{\partial}{\partial z} \\ 0 & \frac{u+p}{mp} \frac{\partial}{\partial x} & \frac{u+p}{mp} \frac{\partial}{\partial y} & \frac{u+p}{mp} \frac{\partial}{\partial z} & 0 \end{pmatrix} \quad (5.33)$$

↑ 正確には $\frac{\partial}{\partial t}$

が導かれる (導出は演習問題[3]) [行列 A に対する添字 i について 0 から 4 までの和をとる]。解は直ちに

$$\xi_i(x, t) = (e^{At})_{ik} \xi_k(x, 0) \quad (5.34, 36)$$

と書き下せる。ただし演算子行列の指数は $e^{At} \equiv \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} (At)^n$ と定義される。

式 (5.19) で $\varepsilon \rightarrow 0$ とした関係を $\xi_i(\phi_a, t) = \int d^3x \phi_a(x) \xi_i(x, t)$ (5.37) と書くと、上の結果を式 (5.13) より

$$\langle \xi_i(\phi_a, t) \xi_j(\phi_a, 0) \rangle = \int d^3x \phi_a(x) \underbrace{(e^{At} C)_{ij}}_{\text{演算子}} \phi_a(x) \quad (5.38)$$

が得られる [本稿高次節で確認]。

線形化された Euler 方程式は、Euler 方程式を満たす流体場の熱平衡状態からの揺動が近似的に満たす関係であり、これを理解するためには §5.1 からの前置を抜いて、いきなり式 (5.29), (5.30) で ξ_i を定義するところから始めれば良い (η は無次元の適当な揺動パラメーター)。

η を省いた式 $\xi_i = n_i - \langle n_i \rangle$ で揺動場を定義しても良い (第6章問題[4](2)のノート参照)。

香取道理『非平衡統計力学』

量子力学で用いる記法の導入
任意の関数 $\phi(x), \psi(x)$ に対して

$$\langle \psi | \phi \rangle \equiv \int d^3x \psi^*(x) \phi(x). \quad (5.40)$$

演算子 \mathcal{A} に共役な演算子 \mathcal{A}^* を $\langle \psi | \mathcal{A} \phi \rangle = \langle \mathcal{A}^* \psi | \phi \rangle$; (5.43), すなわち

$$\int d^3x \psi(x) (\mathcal{A} \phi(x)) = \int d^3x (\mathcal{A}^* \psi(x)) \phi(x) \quad (5.44)$$

で定義する.

最後に行列 A に共役な行列 A^\dagger を

$$(A^\dagger)_{ij} = (A_{ji})^* \quad (5.46)$$

で定義する (右辺は行列成分 A_{ji} の演算子としての共役). [このとき演算子行列 A の行列としての共役 A^\dagger と, 演算子としての共役 A^* は異なる: $(A^\dagger)_{ij} \neq (A_{ij})^*$.]

§5.31 について

演習問題 [2] 共分散の式 (5.24) の確認

§5.2 の補足において積分変数 x, y を η に換式

$$\begin{aligned} & \langle \xi_i^\alpha(\phi_\alpha, t) \xi_j^\beta(\phi_\beta, 0) \rangle \\ &= \epsilon^3 \int d^3y d^3x \phi_\alpha(\epsilon y) \{ n_i(y, \frac{t}{\epsilon}) n_j(x, 0) \} \\ & \quad - \langle n_i(y, \frac{t}{\epsilon}) \rangle \langle n_j(x, 0) \rangle \phi_\beta(\epsilon x) \end{aligned}$$

の {} 内を

$$\langle n_i(y, \frac{t}{\epsilon}) (n_j(x, 0) - \langle n_j(x, 0) \rangle) \rangle \quad \text{と書きかえる}$$

$\langle \xi_i^\alpha(\phi_\alpha, t) \xi_j^\beta(\phi_\beta, 0) \rangle = \langle \epsilon^3 \int d^3y \phi_\alpha(\epsilon y) n_i(y, \frac{t}{\epsilon}) \int d^3x \phi_\beta(\epsilon x) (n_j(x, 0) - \langle n_j(x, 0) \rangle) \rangle \dots (*)$ が分かる (教科書では式 (5.24) 第1の等号).

$$\begin{aligned} & \text{よって } 2 \left\langle \frac{\epsilon^3 \int d^3y \phi_\alpha(\epsilon y) n_i(y, \frac{t}{\epsilon}) \int d^3x \phi_\beta(\epsilon x) n_j(x, 0)}{\langle \exp[\eta \int d^3x \phi_\alpha(\epsilon x) n_j(x, 0)] \rangle} \right\rangle_{\eta=0} \\ &= \frac{\langle \epsilon^3 \int d^3y \phi_\alpha(\epsilon y) n_i(y, \frac{t}{\epsilon}) \int d^3x \phi_\beta(\epsilon x) n_j(x, 0) \exp[\eta \int d^3x \phi_\alpha(\epsilon x) n_j(x, 0)] \rangle}{\langle \exp[\eta \int d^3x \phi_\alpha(\epsilon x) n_j(x, 0)] \rangle} \Big|_{\eta=0} \end{aligned}$$

↑ 分子の $\exp[\dots]$ の微分

$$+ \langle \epsilon^3 \int d^3y \phi_\alpha(\epsilon y) n_i(y, \frac{t}{\epsilon}) \exp[\eta \int d^3x \phi_\alpha(\epsilon x) n_j(x, 0)] \rangle \left\langle - \frac{\int d^3x \phi_\beta(\epsilon x) n_j(x, 0)}{(\exp[\eta \int d^3x \phi_\alpha(\epsilon x) n_j(x, 0)])^2} \right\rangle_{\eta=0}$$

↑ 分母の $\exp[\dots]$ の微分

よって 式 (5.24) 右辺 (教科書では3行目) から上式 (*) (教科書では2行目) に戻れる.

ただし $\exp[\dots]$ は $\exp[\eta \int d^3x \phi_\alpha(\epsilon x) n_j(x, 0)]$ のこと. $\eta=0$ と

代入すると 1 になる.

香取真理『非平衡統計力学』

演習問題 [3] 線形化されたEuler方程式(5.32)の導出

Euler方程式 (3.42) に

$$\begin{cases} \partial_t \rho + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0 & \dots \textcircled{1} \\ \partial_t (\rho m \mathbf{v}_\alpha) + \nabla \cdot (\rho m \mathbf{v}_\alpha \mathbf{v}) + \partial_\alpha p = 0 & \dots \textcircled{2} \\ \partial_t e + \nabla \cdot ((e+p)\mathbf{v}) = 0 & \dots \textcircled{3} \end{cases}$$

1: おおげ (5.29) : $\mathbf{v} \rightarrow \mathbf{v} \eta$

$$(5.30) \begin{cases} \rho \rightarrow \rho + \xi_0 \eta \\ \rho m \mathbf{v}_\alpha \rightarrow \rho m \mathbf{v}_\alpha + \xi_\alpha \eta \\ e \rightarrow e + \xi_e \eta \end{cases}$$

も操作方法は一意的でない。…… (★)

例えば ①で $\rho \mathbf{v} \rightarrow (\rho + \eta \xi_0)(\mathbf{v})$ とすると

$$\text{も可能だが } [\rho \mathbf{v}]_\alpha = \frac{\rho m \mathbf{v}_\alpha}{m} \rightarrow \rho \mathbf{v}_\alpha + \frac{\eta \xi_\alpha}{m}$$

と見ること

$$0 = \partial_t (\rho + \eta \xi_0) + \partial_\alpha (\rho \mathbf{v}_\alpha + \eta \xi_\alpha / m) \\ = \partial_t \rho + \partial_\alpha (\rho \mathbf{v}_\alpha) + \eta (\partial_t \xi_0 + \partial_\alpha \xi_\alpha / m)$$

$$\eta \text{ の 1-次 項 } \frac{d \xi_0(\mathbf{x}, t)}{dt} = \frac{\partial \xi_0}{\partial t} = -\frac{1}{m} \partial_\alpha \xi_\alpha \dots \textcircled{1}'$$

②に代しては

$$\partial_t (\rho m \mathbf{v}_\alpha + \eta \xi_\alpha) + \nabla \cdot \{ (\rho m \mathbf{v}_\alpha + \eta \xi_\alpha) \mathbf{v} \} \\ + \eta \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \frac{\partial \xi_0}{\partial x_\alpha} + \frac{\partial p}{\partial u} \frac{\partial \xi_e}{\partial x_\alpha} \right) = 0 \quad \text{と書きかえる}$$

第2項の $\rho m \mathbf{v}_\alpha$ は熱平衡状態の値, \mathbf{v} は一様

と考へ $\nabla \cdot (\rho m \mathbf{v}_\alpha \mathbf{v}) = 0$ とすると、 η の 1-次 項

$$\frac{d \xi_\alpha}{dt} = \frac{\partial \xi_\alpha}{\partial t} = - \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \frac{\partial \xi_0}{\partial x_\alpha} + \frac{\partial p}{\partial u} \frac{\partial \xi_e}{\partial x_\alpha} \right) \dots \textcircled{2}'$$

③に代しては

$$0 = \partial_t (u + \eta \xi_e) + \partial_\alpha \{ (u + \eta \xi_e + p)(\mathbf{v}_\alpha + \eta \xi_\alpha / m) \} \\ = \partial_t (u + \eta \xi_e) \\ + \{ \partial_\alpha (u + \eta \xi_e) + \eta \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \frac{\partial \xi_0}{\partial x_\alpha} + \frac{\partial p}{\partial u} \frac{\partial \xi_e}{\partial x_\alpha} \right) \} (\mathbf{v}_\alpha + \eta \xi_\alpha / m) \\ + (u + \eta \xi_e + p) \partial_\alpha (\mathbf{v}_\alpha + \eta \xi_\alpha / m) \\ = \partial_t (u + \eta \xi_e) + \partial_\alpha (u \mathbf{v}_\alpha) + (u + p) \partial_\alpha \mathbf{v}_\alpha \\ + \eta \left\{ \partial_\alpha \xi_e + \frac{\partial p}{\partial \rho} \frac{\partial \xi_0}{\partial x_\alpha} + \frac{\partial p}{\partial u} \frac{\partial \xi_e}{\partial x_\alpha} \right\} \mathbf{v}_\alpha \\ + \{ (\partial_\alpha u) \xi_\alpha / m + \xi_e \partial_\alpha \mathbf{v}_\alpha + (u + p) \partial_\alpha \xi_\alpha / m \} + O(\eta^2)$$

ここで熱平衡状態での値 $\rho, \mathbf{v}_\alpha = 0, u$ は一様であり, $t = 0$ から不変として良いから,

$$d \xi_\alpha / dt = \partial_t \xi_\alpha = - \frac{u + p}{m} \partial_\alpha \xi_\alpha \dots \textcircled{3}'$$

①', ②', ③' \Leftrightarrow 線形化された Euler 方程式 (5.32), (5.33)

共役演算子の式 (5.38) の確認

$$\begin{aligned} \xi_i(\phi_\alpha, t) &= \int d^3x \phi_i(\mathbf{x}) \xi_i(\mathbf{x}, t) \quad (\because (5.37)) \\ &= \int d^3x \phi_i(\mathbf{x}) (e^{At})_{ik} \xi_k(\mathbf{x}, 0) \\ &= (e^{At})_{ik} \xi_k(\phi_\alpha, 0) \quad \text{を代入} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \xi_i(\phi_\alpha, t) \xi_j(\phi_\beta, 0) \rangle &= (e^{At})_{ik} \langle \xi_k(\phi_\alpha, 0) \xi_j(\phi_\beta, 0) \rangle \\ &= (e^{At})_{ik} C_{kj} \int d^3x \phi_\alpha(\mathbf{x}) \phi_\beta(\mathbf{x}) \quad (\because (5.13)) \\ &= \int d^3x \phi_\alpha(\mathbf{x}) (e^{At})_{ik} C_{kj} \phi_\beta(\mathbf{x}) \end{aligned}$$

以上、 $k = 0 \sim 4$ で和をとる。

量子力学で用いる表記について

$$\text{式(5.44): } \int d^3x \psi(\mathcal{A}\phi) = \int d^3x \phi(\mathcal{A}^*\psi)$$

で定義される共役な演算子 \mathcal{A}^* は『量子力学 ランダウ=リフシッツ理論物理学小教程』 §3で言うところの「転置演算子」であり (\mathcal{A} の (ψ, ϕ) 成分と (ϕ, ψ) 成分が等しいと見る), 「複素共役な演算子」 \mathcal{A}^* とは区別される。ただし Hermite 演算子 \mathcal{A} に対して, それらは同じものである。

既に指摘したように, 演算子行列 A の行列としての共役 A^\dagger と, 演算子としての共役 \mathcal{A}^* は異なる。関連して, 演算子の“複素共役” \mathcal{A}^* と Hermite 共役 \mathcal{A}^\dagger も異なる。例えば量子力学において運動量演算子は,

$$\hat{p}_x = \hat{p}_x^\dagger = -i\hbar \partial_x$$

なる Hermite 演算子である (同著 §12)。他方, その複素共役な演算子は $\hat{p}_x^* = i\hbar \partial_x$ である。

Hermite 共役な演算子 \mathcal{A}^\dagger は

$$\int d^3x \phi^*(\mathcal{A}^\dagger \psi) = \int d^3x \psi(\mathcal{A}^* \phi^*)$$

の関係を用いて定義できる (阿部龍蔵『量子力学入門 物理テキストシリーズ 6』 p.112)。これは Hermite 演算子に対して“複素共役” \mathcal{A}^* の定義式 (5.44) を再現する。このとき部分積分

$$\int d^3x \phi \partial_x \psi = - \int d^3x \psi \partial_x \phi$$

により $\partial_x^\dagger = -\partial_x$ が見出される (式 (5.71) も参照)。運動量演算子は虚数単位 i と微分演算子 ∂_x の反 Hermite 性により, 全体として Hermite となっている。

上記の式 ①, ② についても同様である。また, このため (★) の箇所の曖昧さは問題にならない

スケール・パラメータ ε に関する議論の省略

第3章と同様、スケール・パラメータ ε に関する § 5.1—5.3 の議論は明晰さに欠ける。しかし幸い、それらの議論を上手く迂回すれば、§ 5.4 以降、第6章までの内容を理解するのに支障は生じない。

実際 § 5.1 では、計算の道具としてセル関数 $\phi_\alpha(\mathbf{x})$ を導入すれば十分である。 ξ_i^ε を持ち出さずに § 5.2 の内容を導入するには、次のように議論を進めれば良い。まず § 5.3 の要約の箇所ですでに触れたように、最初から式(5.30)において摂動パラメータ η を省いた式

$$n_i = \langle n_i \rangle + \xi_i$$

で揺動場 ξ_i を定義する(これは第6章の演習問題[4]や § 6.3 の流体カレントの分解 $\mathbf{j}_i = \tilde{\mathbf{j}}_i - \langle \mathbf{j}_i \rangle$ と整合する措置である)。このとき定義より

$$\langle \xi_i \rangle = 0$$

は明らかである(実際、これは式(5.7): $\langle \xi_i^\varepsilon(\phi_\alpha) \rangle = 0$ や式(5.20): $\langle \xi_i^\varepsilon(\phi_\alpha, t) \rangle = 0$ が成り立つのと同じ理由である)。また式(5.12)の代わりに同時刻相関関数を

$$\langle \xi_i(\mathbf{x}, t) \xi_j(\mathbf{y}, t) \rangle = C_{ij} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{y}) \quad (*)$$

と書いて係数行列 $C = (C_{ij})$ を導入すると(白色性の仮定、ここでは $|\mathbf{x} - \mathbf{y}| \rightarrow \infty$ であっても相関はゼロ),

$$\begin{aligned} C_{ij} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{y}) &= \langle \xi_i(\mathbf{x}, t) \xi_j(\mathbf{y}, t) \rangle \\ &= \langle (n_i(\mathbf{x}, t) - \langle n_i(\mathbf{x}, t) \rangle) (n_j(\mathbf{y}, t) - \langle n_j(\mathbf{y}, t) \rangle) \rangle \\ &= S_{ij}(\mathbf{x} - \mathbf{y}) \quad (t \text{ に依らず}) \end{aligned}$$

(第2の等号は流体場 n_i の共分散(教科書で言う相関関数)が、揺動場 ξ_i の相関関数であることを意味する)より、やはり式(5.16):

$$C_{ij} = \lim_{|\Delta| \rightarrow \infty} \frac{1}{|\Delta|} \int d^3x d^3y S_{ij}(\mathbf{x} - \mathbf{y})$$

が成り立つので、行列 C の表式(5.14)が導かれる。

§ 5.3 では熱平衡状態の揺らぎを念頭に、Euler方程式において熱平衡状態での一様不変な値 $\langle n_i \rangle$ からのズレ ξ_i に関して1次まで拾い、揺動場に対する線形化されたEuler方程式を導くところから始めれば良い。さらに式(5.37):

$$\xi_i(\phi_\alpha, t) = \int d^3x \phi_\alpha(\mathbf{x}) \xi_i(\mathbf{x}, t)$$

で $\xi_i(\phi_\alpha, t)$ を定義すると、上式(*)より

$$\begin{aligned} \langle \xi_i(\phi_\alpha, t) \xi_j(\phi_\beta, t) \rangle &= \int d^3x d^3y \phi_\alpha(\mathbf{x}) \phi_\beta(\mathbf{y}) \langle \xi_i(\mathbf{x}, t) \xi_j(\mathbf{y}, t) \rangle \\ &= C_{ij} \int d^3x d^3y \phi_\alpha(\mathbf{x}) \phi_\beta(\mathbf{y}) \end{aligned}$$

となって式(5.13)が再現されるので、第6章の演習問題[4]で必要となる式(5.38)も導ける。

§5.4 オルンシュタイン-ウーレンバック過程 要点

線形化した Euler 方程式 $\dot{\xi}_i = A_{ij} \xi_j$ の解は可逆である。しかし、実際には揺動が非可逆的な散逸をもたはらずである。

そこで揺動力 $B_{ij} R_j$ を導入

$$\dot{\xi}_i = A_{ij} \xi_j + B_{ij} R_j \quad (5.47) \quad \text{とする。}$$

ただし確率変数 $R_i(x, t)$ は

$$\langle R_i(x, t) \rangle = 0 \quad \langle R_i(x, t) R_j(y, s) \rangle = \delta_{ij} \delta(x-y) \delta(t-s)$$

を満たす「ガウシアン・ホワイト・ノイズ」である。

上式に従う時間発展も「オルンシュタイン-ウーレンバック過程」と呼ぶ。解は

$$\xi_i(x, t) = (e^{At})_{ij} \xi_j(x, 0) + \int_0^t ds (e^{A(t-s)})_{ij} B_{jk} R_k(x, s) \quad (5.50)$$

で与えられる (j, k で和をとる)。

解(5.50)の確認

まず式(5.50)で $t=0$ とおくと、第1項において $(e^{At})_{ij}|_{t=0} = \delta_{ij}$ となり、第2項は消えるので、初期条件

$$\xi_i(x, t)|_{t=0} = \xi_i(x, 0)$$

[こう書くと自明な式だが] が満たされている。次に式(5.50)の時間微分をとると

$$\begin{aligned} \frac{d\xi_i(x, t)}{dt} &= A_{ij} (e^{At})_{jk} \xi_k(x, 0) \\ &+ \int_0^t ds A_{ij} (e^{A(t-s)})_{jk} B_{kl} R_l(x, s) \\ &+ B_{ij} R_j(x, t) \\ &= A_{ij} \left\{ (e^{At})_{jk} \xi_k(x, 0) \right. \\ &+ \left. \int_0^t ds A_{ij} (e^{A(t-s)})_{jk} B_{kl} R_l(x, s) \right\} \\ &+ B_{ij} R_j(x, t) \quad (5.51) \\ &= A_{ij} \xi_j(x, t) \\ &+ B_{ij} R_j(x, t) \quad (\because \text{eq. (5.47)}) \end{aligned}$$

となるので [式(5.51)第1の等号を本稿次節で補足]、微分方程式(5.50)も満たされる。

§5.4について

揺動と散逸の循環論(p.104)について

数理モデル的に導入した揺動力は、流体の粘性と対応していなければならない。

実際の対応関係を §5.5, §6.1, 式(6.17)で見る。揺動散逸定理 (§6.3)では循環論は解消されている。

ガウシアン・ホワイトノイズについて

「ホワイト」の呼称は、第2の条件(5.49):

$\langle R_i(x, t) R_j(y, s) \rangle = \delta_{ij} \delta(x-y) \delta(t-s)$ の右辺におけるデルタ関数が、様々な波数(振動数)の波を均等に含み (Fourier展開)、白色光を連想させることに由来する。

Ornstein-Uhlenbeck過程 (OU過程) について

揺動場 ξ_i に対する OU過程の式(5.50)は、ブラウン粒子に対する Langevin 方程式

$$m \frac{dv}{dt} = -\gamma v + R$$

と同じ形をしている。

確率微分方程式 (5.50) の時間微分 (5.51)

について、まず、 A が行列でも

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} e^{At} &= \frac{d}{dt} \left\{ 1 + At + \frac{1}{2!} (At)^2 + \frac{1}{3!} (At)^3 + \dots \right\} \\ &= \left\{ A \left\{ 1 + At + \frac{1}{2!} (At)^2 + \dots \right\} \right\} = A e^{At} \\ &\left\{ 1 + At + \frac{1}{2!} (At)^2 + \dots \right\} A = e^{At} A \end{aligned}$$

とて、右から (5.50) の第1項の微分は

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} (e^{At})_{ij} \xi_j(x, 0) &= \left(\frac{d}{dt} e^{At} \right)_{ij} \xi_j(x, 0) \\ &= \left\{ A e^{At} \right\}_{ij} \xi_j(x, 0) = A_{ij} (e^{At})_{jk} \xi_k(x, 0) \quad \text{となる。} \end{aligned}$$

次に、関数 $f(t, s)$ に対して

$$\boxed{\frac{d}{dt} \int_0^t ds f(t, s) = f(t, t) + \int_0^t ds \frac{\partial f(t, s)}{\partial t}}$$

を証明する。

$$\frac{d}{dt} \int_0^t ds f(t, s) = \frac{d}{dt} \{ F(t, t) - F(t, 0) \}$$

$$\left(\because \frac{\partial F(t, s)}{\partial s} = f(t, s) \right)$$

$$\left(\text{ただし } F(t, s) = \int_0^s ds' f(t, s') \text{ を定義した。} \right)$$

$$\begin{aligned} &= g(t, t) + f(t, t) - g(t, 0) \\ &= f(t, t) + [g(t, s)]_{s=0}^{s=t} \\ &\because g(t, s) = \frac{\partial}{\partial t} F(t, s) = \int_0^s ds' \frac{\partial f(t, s')}{\partial t} \quad \text{と} \\ &\text{定義したとき } [g(t, s)]_{s=0}^{s=t} = \int_0^t ds' \frac{\partial f(t, s')}{\partial t} \quad \text{だから} \\ &\text{示された。} \end{aligned}$$

(5.50) 第2項の微分を計算する。

$f(t, s) = (e^{A(t-s)})_{ij} B_{jk} R_k(x, s)$ とおいて上の公式を用いると、 B は (j, k) 成分が B_{jk} の行列、 R は第 k 成分が R_k の縦ベクトル

$$\begin{aligned} f(t, t) &= B_{ij} R_j(x, t) \\ \int_0^t ds \frac{\partial f(t, s)}{\partial t} &= \int_0^t ds A_{ij} (e^{A(t-s)})_{jk} B_{kl} R_l(x, s) \end{aligned}$$

以上で (5.51) 第1の等号が分かる。

§5.5 演算子行列の間の関係

Ornstein-Uhlenbeck 過程 (OU 過程) の解 (5.50) に対して

$$\langle \xi_i(\phi_\alpha, t) \rangle = \int d^3x (e^{At})_{ji} \phi_\alpha(x) \xi_j(x, 0) \quad (5.53)$$

$$\begin{aligned} \langle \xi_i(\phi_\alpha, t) \xi_j(\phi_\beta, t) \rangle &= \int d^3x (e^{At})_{ki} \phi_\alpha(x) \int d^3y (e^{At})_{lj} \phi_\beta(y) \xi_k(x, 0) \xi_l(y, 0) \\ &\quad + \int_0^t ds \int d^3x \phi_\alpha(x) (e^{A(t-s)})_{ik} B_{kl} (B^t)_{lm} (e^{A^t(t-s)})_{mj} \phi_\beta(x) \end{aligned} \quad (5.57)$$

同時刻相関関数

となる (導出は下記).

ここで流体の揺動場は ξ_i の式 (5.50) で $t \rightarrow \infty$ とした, OU 過程の定常解で与えられることを要請する. つまりモデルとして採用した確率過程 [カウアン・ホワイトノイズは教理モデル的な仮定] は, すぐはその定常解に収束し, 上式 (5.53), (5.57) が $t \rightarrow \infty$ の極限で [揺動力 $B_{ij} R_j$ のない場合の値]

$$\begin{cases} \text{式 (5.20)} \rightarrow \langle \xi_i(\phi_\alpha, t) \rangle = 0 & (\text{for all } \xi_j(x, 0), \phi_\alpha, \phi_\beta) & (5.20)' \\ \text{式 (5.38)} \rightarrow \langle \xi_i(\phi_\alpha, 0) \xi_j(\phi_\beta, 0) \rangle = \langle \phi_\alpha | C_{ij} | \phi_\beta \rangle & (\text{for all } \xi_j(x, 0), \phi_\alpha, \phi_\beta) & (5.38)' \end{cases}$$

同時刻相関関数 ↑式 (5.40) の記法 初期値

を再現することを要求すると,

$$\lim_{t \rightarrow \infty} (e^{At})_{ji} \phi_\alpha(x) = 0 \quad (\text{for all } \phi_\alpha(x)) \quad (5.54)$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t ds e^{A(t-s)} B B^t e^{A^t(t-s)} = C \quad (5.60)$$

を得る (上式 (5.60) の導出は下記). こゝから演算子行列の間の関係式

$$B B^t = -(A C + C A^t) \quad (5.62)$$

が導かれる (導出は下記).

そこで流体方程式として 散逸を含まない Euler 方程式 を用いた場合の A の表式 (5.33) に対してこれを評価すると

$$B B^t = 0, \quad \therefore B = 0 \quad (5.75)$$

となり (導出は下記), OU 過程 (5.47): $\dot{\xi}_i = A_{ij} \xi_j + B_{ij} R_j$ は 揺動力の項が消えて単に線形化された Euler 方程式 になる [これは理に適っている].

§5.5, 式の導出など

■ 式(5.53)の導出

解(5.50)の、カウジャン・ホワイトノイズについての平均 $\langle \dots \rangle$ [粒子の初期状態に関するアンサンブル平均 $\langle \dots \rangle$] (§5.2)との混同に注意]をとり、

$$\langle \xi_i(\alpha, t) \rangle = (e^{At})_{ij} \xi_j(\alpha, 0) \quad (5.52)$$

となる。式(5.37)より

$$\begin{aligned} \langle \xi_i(\phi_\alpha, t) \rangle &= \int d^3x \phi_\alpha(x) (e^{At})_{ij} \xi_j(\alpha, 0) \\ &= \int d^3x \{ (e^{At})_{ji} \phi_\alpha(x) \} \xi_j(\alpha, 0) : (5.53) \end{aligned}$$

とできる [本稿次節で補足]。

■ 式(5.57)の導出

式(5.37), 式(5.50)より

$$\xi_i(\phi_\alpha, t) = \int d^3x \phi_\alpha(x) (e^{At})_{ij} \xi_j(\alpha, 0) + \int d^3x \int_0^t ds \phi_\alpha(x) (e^{A(t-s)})_{ij} B_{jk} R_k(\alpha, s) \quad (5.55)$$

$$= \int d^3x \{ (e^{At})_{ji} \phi_\alpha(x) \} \xi_j(\alpha, 0) + \int d^3x \int_0^t ds \{ (B^t)_{kj} (e^{A(t-s)})_{ji} \phi_\alpha(x) \} R_k(\alpha, s) \quad (5.56)$$

が得られる [上式(5.56)について本稿次節で補足]。

⇨ かつ同時刻での共分散の式(5.57)が導かれる (演習問題[5])。

■ 式(5.60)の導出

同時刻での共分散(5.57)において $t \rightarrow \infty$ の極限をとると、式(5.54)より第1項は消えて

$$\begin{aligned} \lim_{t \rightarrow \infty} \langle \xi_i(\phi_\alpha, t) \xi_j(\phi_\beta, t) \rangle &= \lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t ds \int d^3x \phi_\alpha(x) (e^{A(t-s)})_{ik} B_{kl} (B^t)_{lm} (e^{A(t-t-s)})_{mj} \phi_\beta(x) \\ &= \lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t ds \langle \phi_\alpha | e^{A(t-s)} B B^t e^{A(t-t-s)} \rangle_{ij} \phi_\beta \rangle \quad (\text{式(5.40)の記法}) \end{aligned}$$

となる。任意のセル関数 ϕ_α, ϕ_β に対してこれが式(5.38) $\langle \phi_\alpha | C_{ij} \phi_\beta \rangle$ に一致することを要請して式(5.60)を得る。

■ 式(5.62)の導出

式(5.60)の両辺をもって微分する。Cは定数行列なので左辺の時間微分はゼロである。他方、

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} (\text{右辺}) &= \lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t ds A e^{A(t-s)} B B^t e^{A(t-t-s)} + \lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t ds e^{A(t-s)} B B^t e^{A(t-t-s)} A^t + B B^t \\ &= AC + CA^t + B B^t \quad (5.61) \end{aligned}$$

式(5.60)

なので [本稿次節で補足], 式(5.62)を得る。

■式(5.75)の導出

準備として、式(5.33)の行列Aと式(5.14)の行列Cの積が

$$AC = -k_B T \begin{pmatrix} 0 & P \frac{\partial}{\partial x} & P \frac{\partial}{\partial y} & P \frac{\partial}{\partial z} & 0 \\ P \frac{\partial}{\partial x} & 0 & 0 & 0 & (u+p) \frac{\partial}{\partial x} \\ P \frac{\partial}{\partial y} & 0 & 0 & 0 & (u+p) \frac{\partial}{\partial y} \\ P \frac{\partial}{\partial z} & 0 & 0 & 0 & (u+p) \frac{\partial}{\partial z} \\ 0 & (u+p) \frac{\partial}{\partial x} & (u+p) \frac{\partial}{\partial y} & (u+p) \frac{\partial}{\partial z} & 0 \end{pmatrix} \quad (5.63)$$

と計算されることを示す(例題5.2).

[解] 行列Cの各成分は熱平衡状態での値でよく、 α に依存しないものとして計算できるから

$$\begin{cases} (AC)_{\alpha\alpha} = -k_B T P \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \\ (AC)_{\alpha 0} = -\left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \langle \delta n \delta n \rangle + \frac{\partial P}{\partial u} \langle \delta n \delta H \rangle\right) \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \\ (AC)_{\alpha\alpha} = -k_B T (u+p) \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \\ (AC)_{\alpha\alpha} = -\left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \langle \delta n \delta H \rangle + \frac{\partial P}{\partial u} \langle \delta H \delta H \rangle\right) \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \\ \text{その他の } (AC)_{ij} = 0 \end{cases} \quad (5.64)$$

となる($\alpha=1,2,3$). ここでグランド・カノニカル分布では[今、熱平衡状態を考えている]

$$\begin{cases} \langle \delta n \delta n \rangle = \lambda \frac{\partial \rho}{\partial \lambda} \\ \langle \delta n \delta H \rangle = \lambda \frac{\partial u}{\partial \lambda} = -\frac{\partial P}{\partial \beta} \\ \langle \delta H \delta H \rangle = -\frac{\partial u}{\partial \beta} \end{cases} \quad (5.65)$$

なので(演習問題[6], λ :ファジイ, $\beta \equiv 1/k_B T$),

$$\begin{cases} (AC)_{\alpha 0} = -\lambda \frac{\partial P}{\partial \lambda} \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \\ (AC)_{\alpha\alpha} = \frac{\partial P}{\partial \beta} \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \end{cases} \quad (5.66)$$

と書き換えられる. ここで §2.4より, セル Δ における粒子系の大分配関数 $Z(\Delta)$ に対して

$$P = \lim_{|\Delta| \rightarrow \infty} \frac{1}{|\Delta| \beta} \log Z(\Delta) \quad (5.67)$$

だから,

$$\begin{cases} \lambda \frac{\partial P}{\partial \lambda} = k_B T P \\ \frac{\partial P}{\partial \beta} = \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \frac{1}{\beta}\right) P P + \lim_{|\Delta| \rightarrow \infty} \frac{1}{|\Delta| \beta} \frac{\partial}{\partial \beta} \log Z(\Delta) = -k_B T (p+u) \end{cases} \quad (5.68)$$

である[標高次節で補足]. よって行列(5.63)の全成分も得る. □

さて, セル関数 $\psi(\alpha)$, $\phi(\alpha)$ は $|\alpha| \rightarrow \infty$ で素早くゼロになることに注意して, 部分積分により

$$\langle \psi | \frac{\partial}{\partial x} \phi \rangle = \int d^3x \psi \frac{\partial}{\partial x} \phi = - \int d^3x \left(\frac{\partial}{\partial x} \psi\right) \phi = \langle -\frac{\partial}{\partial x} \psi | \phi \rangle$$

となる. これを共役演算子の定義式(5.43)と比較すると

$$\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)^* = -\frac{\partial}{\partial x} \quad (5.71)$$

が見出される. すると式(5.63)とよび $(AC)^\dagger = -AC$ となる. ここで恒等的に $(AC)^\dagger = C^\dagger A^\dagger$ なので

(演習問題[4], 略解: $(AC)^\dagger_{ij} = (AC)_{ji}^* = (A_{jk} C_{ki})^* = (C_{ki})^* (A_{jk})^* = (C^\dagger)_{ik} (A^\dagger)_{kj} = (C^\dagger A^\dagger)_{ij}$),

これは $C^\dagger A^\dagger = -AC$ を意味する. 普通の(演算子でない)行列行列Cに対しては $C^\dagger = C$ なので, 式(5.63):

$BB^\dagger = -(AC + C^\dagger A^\dagger)$ の右辺はゼロになるから, 式(5.75)も得る.

§5.5 について

解(5.50)から得た $\langle \xi_i(\phi, t) \rangle$ の式(5.53)について

$$\langle \xi_i(\phi, t) \rangle = \int d^3x \phi_a(x) \langle \xi_i(x, t) \rangle$$

$$= \int d^3x \phi_a(x) (e^{At})_{ij} \xi_j(x, 0) \quad \text{において}$$

$\psi = \phi_a, A = (e^{At})_{ij}, \phi = \xi_j$ と見て

(5.43): $\langle \psi | A \phi \rangle = \langle A^* \psi | \phi \rangle$ を用いる

$$A^* = (e^{At})_{ij}^* = (e^{A^t t})_{ji}$$

$$= \left[\sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^n}{n!} (AA^t)^n \right]_{ji} = \left[\sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^n}{n!} (A^t A)^n \right]_{ji}$$

$$= (e^{A^t t})_{ji} \quad \text{注意}$$

$$\langle \xi_i(\phi, t) \rangle = \int d^3x (e^{A^t t})_{ji} \phi_a(x) \xi_j(x, 0)$$

また $\xi_i(\phi, t)$ の式(5.56)について

$$\xi_i(\phi, t) = \int d^3x \phi_a(x) \xi_i(x, t)$$

$$= \int d^3x \phi_a(x) (e^{At})_{ij} \xi_j(x, 0)$$

$$+ \int d^3x \int_0^t ds \phi_a(x) (e^{A(t-s)})_{ij} B_{jk} R_k(x, s)$$

とあり、最後の第2項は $\langle \xi_i(\phi, 0) \rangle$ の式(5.53)に等しい。

第1項について $\psi = \phi_a, A = (e^{A(t-s)})_{ij} B_{jk}, \phi = R_k$ と見て

(5.43): $\langle \psi | A \phi \rangle = \langle A^* \psi | \phi \rangle$ を用いる

$$A^* = (e^{A(t-s)B})_{jk}^* = (e^{A^t(t-s)B^t})_{kj}$$

$$= (B^t e^{A^t(t-s)})_{kj} = B^t_{kj} (e^{A^t(t-s)})_{ji} \quad \text{注意}$$

$$\text{(第1項)} = \int d^3x \int_0^t ds B^t_{kj} (e^{A^t(t-s)})_{ji} \phi_a(x) R_k(x, s)$$

演習問題[5] $\langle \xi_i(\phi, 0) \xi_j(\phi, t) \rangle$ の式(5.57)の導出

$$\xi_i(\phi, t) = \int d^3x (e^{At})_{ki} \phi_a(x) \xi_k(x, 0) \quad \leftarrow \textcircled{1}$$

$$+ \int_0^t ds \int d^3x (B^t)_{lk} (e^{A(t-s)})_{ki} \phi_a(x) R_l(x, s) \quad \leftarrow \textcircled{2}$$

$$\xi_j(\phi, t) = \int d^3y (e^{At})_{kj} \phi_b(y) \xi_k(y, 0) \quad \leftarrow \textcircled{3}$$

$$+ \int_0^t ds' \int d^3y (B^t)_{lk'} (e^{A(t-s')})_{kj} \phi_b(y) R_{l'}(y, s') \quad \leftarrow \textcircled{4}$$

1: \neq 2 $\langle \textcircled{1} \textcircled{4} \rangle = 0, \langle \textcircled{2} \textcircled{3} \rangle = 0$

$$\langle \textcircled{1} \textcircled{3} \rangle = \int d^3x (e^{At})_{ki} \phi_a(x) \int d^3y (e^{At})_{kj} \phi_b(y)$$

$$\times \xi_k(x, 0) \xi_k(y, 0)$$

$$\langle \textcircled{2} \textcircled{4} \rangle = \int_0^t ds \int d^3x \int_0^t ds' \int d^3y$$

$$(B^t)_{lk} (e^{A(t-s)})_{ki} \phi_a(x) (B^t)_{l'k'} (e^{A(t-s')})_{kj} \phi_b(y)$$

$$\times \langle R_l(x, s) R_{l'}(y, s') \rangle \leftarrow \delta_{ll'} \delta(x-y) \delta(s-s')$$

$$= \int_0^t ds \int d^3x (B^t)_{lk} (e^{A(t-s)})_{ki} \phi_a(x) e^{A(t-s)} (B^t)_{lk'} (e^{A(t-s')})_{kj} \phi_b(x)$$

\uparrow
A
 \uparrow
ψ
 \uparrow
φ

∴ (5.43) で A を A^* におきかえた

$\langle A \psi | \phi \rangle = \langle \psi | A^* \phi \rangle$ を

$$A^* = (B^t e^{A^t(t-s)})_{kj} = (e^{A^t(t-s)} B)_{kj} = (e^{A^t(t-s)})_{ik} B_{kl} \quad \text{注意}$$

として用いる

$$\langle \textcircled{2} \textcircled{4} \rangle = \int_0^t ds \int d^3x \phi_a(x) (e^{A^t(t-s)})_{ik} B_{kl} (B^t)_{lk'} (e^{A^t(t-s')})_{kj} \phi_b(x)$$

と見れば示す可也。

時間微分(5.61)の導出

§5.4の補足で導いた公式

$$\frac{d}{dt} \int_0^t ds f(t, s) = f(t, t) + \int_0^t ds \frac{\partial f(t, s)}{\partial t} \quad \text{は}$$

$f(t, s)$ が行列である場合

∴ $f(t, s) = e^{A(t-s)} B B^t e^{A^t(t-s)}$ とおいて用いる

$$\frac{d}{dt} (\text{右辺}) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\epsilon} \int_0^t ds f(t, s)$$

$$= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left\{ f(t, t) + \int_0^t ds \frac{\partial f(t, s)}{\partial t} \right\}$$

において $f(t, t) = B B^t$

$$\int_0^t ds \frac{\partial f(t, s)}{\partial t} = \int_0^t ds \left[A e^{A(t-s)} B B^t e^{A^t(t-s)} \right]$$

$$+ \left[e^{A(t-s)} B B^t e^{A^t(t-s)} \right] A^t$$

$$= A C + C A^t \quad \text{と示す可也。}$$

■ 式 (5.65) の導出 (演習問題 [6])

セムΔの中の粒子系の大分配関数(2.15):

$$Z(\lambda) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \lambda^n \int d^{3n}p \int_{\Delta^n} d^{3n}q e^{-\beta \mathcal{H}_n}$$

1: 対して,

$$\left\{ \begin{aligned} \langle n(\lambda) \rangle &= \lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \log Z(\lambda) \quad \dots \textcircled{1} \\ \langle \delta n \delta n \rangle &= \left(\lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \right)^2 \lim_{|\lambda| \rightarrow \infty} \frac{1}{|\lambda|} \log Z(\lambda) \quad \dots \textcircled{2} \\ \langle \mathcal{H}(\lambda) \rangle &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z(\lambda) \quad \dots \textcircled{3} \\ \langle \delta \mathcal{H} \delta \mathcal{H} \rangle &= \lim_{|\lambda| \rightarrow \infty} \frac{1}{|\lambda|} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \log Z(\lambda) \quad \dots \textcircled{4} \\ \langle \delta n \delta \mathcal{H} \rangle &= \lim_{|\lambda| \rightarrow \infty} \frac{1}{|\lambda|} \left(\lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \right) \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} \right) \log Z(\lambda) \quad \dots \textcircled{5} \end{aligned} \right.$$

を示す。

● $\langle n(\lambda) \rangle$ の式 ① の導出

$$\begin{aligned} \lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \log Z(\lambda) &= \lambda \frac{\partial Z(\lambda) / \partial \lambda}{Z(\lambda)} \\ &= \lambda \frac{1}{Z(\lambda)} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda^{n-1}}{(n-1)!} \int d^{3n}p \int_{\Delta^n} d^{3n}q e^{-\beta \mathcal{H}_n} \\ &= \frac{1}{Z(\lambda)} \sum_{n=0}^{\infty} n \frac{\lambda^n}{n!} \int d^{3n}p \int_{\Delta^n} d^{3n}q e^{-\beta \mathcal{H}_n} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \int d^{3n}p \int_{\Delta^n} d^{3n}q n \mu_n^{(30)} \\ &\quad \left(\mu_n^{(30)} = \frac{\lambda^n e^{-\beta \mathcal{H}_n}}{n! Z(\lambda)} : (2.14) \right) \\ &= \langle n(\lambda) \rangle. \end{aligned}$$

● $\langle \delta n \delta n \rangle$ の式 ② の導出

$$\begin{aligned} \left(\lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \right)^2 \log Z(\lambda) &= \lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \left(\lambda \frac{\partial Z(\lambda) / \partial \lambda}{Z(\lambda)} \right) \\ &= \lambda \frac{\partial Z(\lambda) / \partial \lambda}{Z(\lambda)} + \lambda^2 \frac{\partial^2 Z(\lambda) / \partial \lambda^2}{Z(\lambda)} - \left(\lambda \frac{\partial Z(\lambda) / \partial \lambda}{Z(\lambda)} \right)^2 \end{aligned}$$

1: 対して,

(最右辺第1項) = $\langle n(\lambda) \rangle$ (∵ 式①),
(最右辺第2項)

$$\begin{aligned} &= \lambda^2 \frac{1}{Z(\lambda)} \sum_{n=2}^{\infty} \frac{\lambda^{n-2}}{(n-2)!} \int d^{3n}p \int_{\Delta^n} d^{3n}q e^{-\beta \mathcal{H}_n} \\ &= \frac{1}{Z(\lambda)} \sum_{n=0}^{\infty} n(n-1) \frac{\lambda^n}{n!} \int d^{3n}p \int_{\Delta^n} d^{3n}q e^{-\beta \mathcal{H}_n} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \int d^{3n}p \int_{\Delta^n} d^{3n}q n(n-1) \mu_n^{(30)} \\ &\quad \left(\mu_n^{(30)} = \frac{\lambda^n e^{-\beta \mathcal{H}_n}}{n! Z(\lambda)} : (2.14) \right) \end{aligned}$$

$$= \langle n(\lambda)^2 \rangle - \langle n(\lambda) \rangle^2,$$

(最右辺第3項) = $\langle n(\lambda) \rangle^2$ (∵ 式①)

たのて

$$\left(\lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \right)^2 \log Z(\lambda) = \langle n(\lambda)^2 \rangle - \langle n(\lambda) \rangle^2$$

$$\left(\lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \right)^2 \lim_{|\lambda| \rightarrow \infty} \frac{1}{|\lambda|} \log Z(\lambda) = \lim_{|\lambda| \rightarrow \infty} \frac{1}{|\lambda|} \{ \langle n(\lambda)^2 \rangle - \langle n(\lambda) \rangle^2 \} \\ = \langle \delta n \delta n \rangle.$$

● $\langle \mathcal{H}(\lambda) \rangle$ の式③の導出

$$-\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z(\lambda) = -\frac{1}{Z(\lambda)} \frac{\partial Z(\lambda)}{\partial \beta}$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \int d^{3n}p \int_{d^n} d^{3n}b \mathcal{H}_n \mu_n^{(3c)}$$

$$\left(\mu_n^{(3c)} = \frac{\lambda^n e^{-\beta \mathcal{H}_n}}{n! Z(\lambda)} : (2.4) \right)$$

$$= \langle \mathcal{H}(\lambda) \rangle.$$

● $\langle \delta H \delta H \rangle$ の式④の導出

$$\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \log Z(\lambda) = \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{\partial Z(\lambda) / \partial \beta}{Z(\lambda)}$$

$$= \frac{\partial^2 Z(\lambda) / \partial \beta^2}{Z(\lambda)} - \left(\frac{\partial Z(\lambda) / \partial \beta}{Z(\lambda)} \right)^2$$

において

$$\frac{\partial^2 Z(\lambda) / \partial \beta^2}{Z(\lambda)} = \sum_{n=0}^{\infty} \int d^{3n}p \int_{d^n} d^{3n}b \mathcal{H}_n^2 \mu_n^{(3c)}$$

$$\left(\mu_n^{(3c)} = \frac{\lambda^n e^{-\beta \mathcal{H}_n}}{n! Z(\lambda)} : (2.4) \right)$$

$$= \langle \mathcal{H}(\lambda)^2 \rangle,$$

$$\left(\frac{\partial Z(\lambda) / \partial \beta}{Z(\lambda)} \right)^2 = \langle \mathcal{H}(\lambda) \rangle^2 \quad (\because \text{式③})$$

たいて

$$\lim_{|\lambda| \rightarrow 0} \frac{1}{|\lambda|} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \log Z(\lambda)$$

$$= \lim_{|\lambda| \rightarrow 0} \frac{1}{|\lambda|} (\langle \mathcal{H}(\lambda)^2 \rangle - \langle \mathcal{H}(\lambda) \rangle^2) \equiv \langle \delta H \delta H \rangle.$$

● $\langle \delta n \delta H \rangle$ の式⑤の導出

$$\left(\lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \right) \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} \right) \log Z(\lambda)$$

$$= \left(\lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \right) \left(-\frac{\partial Z(\lambda) / \partial \beta}{Z(\lambda)} \right)$$

$$= \lambda \frac{\partial Z(\lambda) / \partial \lambda}{Z(\lambda)^2} \cdot \frac{\partial Z(\lambda)}{\partial \beta} - \lambda \frac{1}{Z(\lambda)} \frac{\partial^2 Z(\lambda)}{\partial \lambda \partial \beta}$$

において

$$\lambda \frac{\partial Z(\lambda) / \partial \lambda}{Z(\lambda)^2} \cdot \frac{\partial Z(\lambda)}{\partial \beta}$$

$$= \left(\lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \log Z(\lambda) \right) \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z(\lambda) \right) =$$

$$= -\langle n(\lambda) \rangle \langle \mathcal{H}(\lambda) \rangle \quad (\because \text{式①, ③}),$$

$$- \lambda \frac{1}{Z(\lambda)} \frac{\partial^2 Z(\lambda)}{\partial \lambda \partial \beta}$$

$$= \lambda \frac{1}{Z(\lambda) \partial \lambda} \sum_{n=0}^{\infty} \mathcal{H}_n \frac{1}{n!} \lambda^n \int d^{3n}p \int_{d^n} d^{3n}b e^{-\beta \mathcal{H}_n}$$

$$= \frac{1}{Z(\lambda)} \sum_{n=0}^{\infty} n \mathcal{H}_n \frac{\lambda^n}{n!} \int d^{3n}p \int_{d^n} d^{3n}b e^{-\beta \mathcal{H}_n}$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \int d^{3n}p \int_{d^n} d^{3n}b n \mathcal{H}_n \mu_n^{(3c)}$$

$$\left(\mu_n^{(3c)} = \frac{\lambda^n e^{-\beta \mathcal{H}_n}}{n! Z(\lambda)} \right)$$

$$= \langle n(\lambda) \mathcal{H}(\lambda) \rangle$$

たいて

$$\lim_{|\lambda| \rightarrow 0} \frac{1}{|\lambda|} \left(\lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \right) \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} \right) \log Z(\lambda)$$

$$= \lim_{|\lambda| \rightarrow 0} \frac{1}{|\lambda|} (\langle n(\lambda) \mathcal{H}(\lambda) \rangle - \langle n(\lambda) \rangle \langle \mathcal{H}(\lambda) \rangle)$$

$$\equiv \langle \delta n \delta H \rangle \quad (\because \text{定義式 (5.15)}).$$

まず演習問題 [1] において、自解の $\langle \delta n \delta H \rangle$ の式 (p.130) 第1の等号は式③から、第3の等号は式①から理解出来る (2行目の $Z(\lambda)$ は $\log Z(\lambda)$ のミスである)。

また p.134 における $\lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \lim_{|\lambda| \rightarrow 0} k_B T \frac{1}{|\lambda|} \log Z(\lambda) = k_B T \rho$ は式①から、 $\langle \delta H \delta H \rangle = \lim_{|\lambda| \rightarrow 0} \frac{1}{|\lambda|} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \log Z(\lambda)$ は式④から、 $u = \lim_{|\lambda| \rightarrow 0} \frac{1}{|\lambda|} \langle \mathcal{H}(\lambda) \rangle = \lim_{|\lambda| \rightarrow 0} \frac{1}{|\lambda|} \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z(\lambda) \right)$ は式③から

理解出来る。

香取真理『非平衡統計力学』

次に演習問題[6]において,

式(5.65)の第1式 $\langle \delta n \delta n \rangle = \lambda \frac{\partial \rho}{\partial \lambda}$,

第3式 $\langle \delta H \delta H \rangle = -\frac{\partial u}{\partial \beta}$ は

演習問題[1]の略解(pp.133-134)において既に示している。

第2式 $\langle \delta n \delta H \rangle = \lambda \frac{\partial u}{\partial \lambda} = -\frac{\partial \rho}{\partial \beta}$ は式①:

$$\langle \delta n \delta H \rangle = \lim_{|\Delta| \rightarrow \infty} \frac{1}{|\Delta|} \left(\lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \right) \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} \right) \log Z(\Delta)$$

において

式① $\Rightarrow \rho = \lim_{|\Delta| \rightarrow \infty} \frac{1}{|\Delta|} \lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \log Z(\Delta)$

式② $\Rightarrow u = \lim_{|\Delta| \rightarrow \infty} \frac{1}{|\Delta|} \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z(\Delta) \right)$

より得られる。

■ 式(5.68)において

$$\lambda \frac{\partial \rho}{\partial \lambda} = k_B T \rho, \quad \lim_{|\Delta| \rightarrow \infty} \frac{1}{|\Delta|} \frac{\partial}{\partial \beta} \log Z(\Delta) = -k_B T u$$

は演習問題[1]の略解(pp.133-134)において示している。

$$\lambda \left(\frac{\partial \rho}{\partial \lambda} \right)_T = \lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \lim_{|\Delta| \rightarrow \infty} k_B T \log Z(\Delta) \\ = k_B T \rho$$

6 揺動散逸定理

[本稿では引き続き Einstein の既約を採用し、空間成分の添字 $\alpha, \beta, \dots = 1, 2, 3$ や流体場の種類を識別する添字 $i, k, \dots = 0, 1, 2, 3, 4$ に関する和を適宜省略する.]

§ 6.1 線形化されたナビエ-ストークス方程式

流体場に対する Euler 方程式から、揺動場に対する線形化された方程式 (5.32):

$$\frac{d\xi}{dt} = A\xi$$

が得られる (§ 5.3). Navier-Stokes 方程式

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}\rho + \mathbf{v} \cdot \nabla\rho + \rho\nabla \cdot \mathbf{v} &= 0, \\ m\rho \frac{\partial}{\partial t}v_\alpha + m\rho\mathbf{v} \cdot \nabla v_\alpha + \frac{\partial}{\partial x_\alpha} &= \mu\Delta v_\alpha + \left(\frac{1}{3}\mu + \zeta\right) \frac{\partial}{\partial x_\alpha}(\nabla \cdot \mathbf{v}), \quad (\alpha = 1, 2, 3) \\ \frac{\partial}{\partial t}e + \nabla \cdot [(e+p)\mathbf{v}] &= \kappa\Delta T + \mu\nabla \cdot \sum_{\alpha=1}^3 \left(v_\alpha \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\mathbf{v} + v_\alpha \nabla v_\alpha\right) + \left(\zeta - \frac{2}{3}\mu\right) \nabla \cdot [(\nabla \cdot \mathbf{v})\mathbf{v}] \end{aligned} \quad (3.58)$$

を同様に線形化すると、線形化された Euler 方程式において

$$\begin{aligned} A &\rightarrow A + D, \\ D &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & D_{11} & D_{12} & D_{13} & 0 \\ 0 & D_{21} & D_{22} & D_{23} & 0 \\ 0 & D_{31} & D_{32} & D_{33} & 0 \\ \frac{\partial T}{\partial \rho}\kappa\Delta & 0 & 0 & 0 & \frac{\partial T}{\partial u}\kappa\Delta \end{pmatrix}, \\ D_{\alpha\beta} &= \frac{1}{m\rho} \left\{ \mu\delta_{\alpha\beta}\Delta + \left(\zeta + \frac{\mu}{3}\right) \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \frac{\partial}{\partial x_\beta} \right\} \quad (\alpha, \beta = 1, 2, 3) \end{aligned} \quad (6.2)$$

と置き換わる (演習問題 [1]). よって揺動場 $\xi_i(\mathbf{x}, t)$ の従う Ornstein-Uhlenbeck (オルンシュタイン-ウーレンベック) 過程の式は、Navier-Stokes 方程式で記述される流体場に対して

$$\frac{d\xi_i}{dt} = \sum_{j=0}^4 (A_{ij} + D_{ij})\xi_j + \sum_{j=0}^4 B_{ij}R_j$$

に修正される。ここで

$$\text{式 (5.62), (5.75)} : BB^\dagger = -(AC + CA^\dagger) = 0 \quad \rightarrow \quad BB^\dagger = -(DC + CD^\dagger) \quad (6.5)$$

と置き換わり、これを評価すると

$$BB^\dagger = -2DC \neq 0, \quad \therefore B \neq 0 \quad (6.13)$$

となる (導出は下記). すなわち散逸項を持つ Navier-Stokes 方程式を用いれば、揺動力の項は消えない.

§ 6.1, 式の導出など

■式 (6.13) の導出 D の式 (6.2) と C の式 (5.14) より

$$DC = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & (DC)_{11} & (DC)_{12} & (DC)_{13} & 0 \\ 0 & (DC)_{21} & (DC)_{22} & (DC)_{23} & 0 \\ 0 & (DC)_{31} & (DC)_{32} & (DC)_{33} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & k_B T^2 \kappa \Delta \end{pmatrix}, \quad (6.6)$$

$$(DC)_{\alpha\beta} = D_{\alpha\beta} (m\rho k_B T) \quad (6.7)$$

となる (例題 6.1) [AC の式 (5.63) の導出 (例題 5.2) と同様].

例題 6.1 の解 (上式 (6.6) の確認) [$\langle \delta n \delta n \rangle$ などの式 (5.65) より]

$$\begin{aligned} (DC)_{40} &= \left(\frac{\partial T}{\partial \rho} \langle \delta n \delta n \rangle + \frac{\partial T}{\partial u} \langle \delta n \delta H \rangle \right) \kappa \Delta \\ &= \left(\lambda \frac{\partial \rho}{\partial \lambda} \frac{\partial T}{\partial \rho} + \lambda \frac{\partial u}{\partial \lambda} \frac{\partial T}{\partial u} \right) \kappa \Delta \\ &= \lambda \frac{dT}{d\lambda} \kappa \Delta, \\ (DC)_{44} &= \left\{ \frac{\partial T}{\partial \rho} \left(-\frac{\partial \rho}{\partial \beta} \right) + \frac{\partial T}{\partial u} \left(-\frac{\partial u}{\partial \beta} \right) \right\} \kappa \Delta \\ &= -\frac{dT}{d\beta} \kappa \Delta \\ &= k_B T^2 \kappa \Delta. \end{aligned}$$

[$(DC)_{\alpha\beta}$ ($\alpha, \beta = 1, 2, 3$), $(DC)_{40}$, $(DC)_{44}$ 以外の成分はゼロになることを確かめられる.]

すると式 (6.6) の DC は 2 階の微分演算子であって対称行列なので,

$$(DC)^\dagger = DC \quad (6.12)$$

が成り立つ (演習問題 [2]).

演習問題 [2] 式 (6.12) の証明 セル関数 ψ, ϕ に対して, 部分積分を繰り返すと

$$\left\langle \psi \left| \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \frac{\partial}{\partial x_\beta} \phi \right. \right\rangle = \int d^3x \psi \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \frac{\partial}{\partial x_\beta} \phi = \int d^3x \phi \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \frac{\partial}{\partial x_\beta} \psi = \left\langle \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \frac{\partial}{\partial x_\beta} \psi \left| \phi \right. \right\rangle$$

なので, $((DC)_{ij})^* = (DC)_{ij}$ となることによる. [1 階微分が反 Hermitic であるのに対し $(\partial_\alpha)^\dagger = -\partial_\alpha$, 2 階微分演算子 DC は Hermitic である.]

よって

$$\begin{aligned} DC &= (DC)^\dagger \\ &= C^\dagger D^\dagger \quad (\S 5.5) \\ &= CD^\dagger \end{aligned}$$

であり, これを式 (6.5) に代入すると

$$BB^\dagger = -2DC$$

となる. 再び式 (6.6) を考慮すると, これはゼロでないことが分かる.

§ 6.1 について

■演習問題 [1](D の式 (6.2) の導出) 散逸を考慮しない流体方程式 (3.42) の代わりに, 散逸を考慮した流体方程式 (3.58) を用いることを考える. このとき, いずれも質量に関する連続の式は同一なので, $\dot{\xi}_0$ の式には付加的な項が現れない. よって

$$D_{0i} = 0 \quad (i = 0, 1, 2, 3, 4)$$

である.

次に運動量に関する連続の式の形に書かれた Euler 方程式 (3.42) の左辺は, Newton の運動方程式の形に書かれた Navier-Stokes 方程式 (3.58) の左辺と一致することに注意する:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t}(m\rho v_\alpha) + \nabla \cdot (m\rho v_\alpha \mathbf{v}) \\ &= m\rho \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \right) v_\alpha + m v_\alpha \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) \right) \\ &= m\rho \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \right) v_\alpha. \end{aligned}$$

これは質量保存則の下で, 運動方程式が運動量保存則と同等であることを意味している. よって Navier-Stokes 方程式 (3.58) の右辺

$$\mu \Delta v_\alpha + \left(\frac{1}{3} \mu + \zeta \right) \frac{\partial}{\partial x_\alpha} (\operatorname{div} \mathbf{v})$$

が Euler 方程式 (3.42) に対する付加的な項となる. これに対して置き換え (5.30):

$$v_\alpha \rightarrow v_\alpha + \eta \frac{\xi_\alpha}{m\rho}$$

を行うことにする*2. このとき現れる η の 1 次の項は

$$\eta \frac{1}{m\rho} \left\{ \mu \Delta \xi_\alpha + \left(\frac{1}{3} \mu + \zeta \right) \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \left(\sum_{\beta=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_\beta} \xi_\beta \right) \right\}$$

であり, η の係数が $\dot{\xi}_\alpha$ ($\alpha = 1, 2, 3$) の式の付加的な項 $\sum_{i=0}^4 D_{\alpha i} \xi_i$ を成すので

$$D_{\alpha i} = \begin{cases} 0 & (i = 0, 4) \\ \frac{1}{m\rho} \left\{ \mu \delta_{\alpha\beta} \Delta + \left(\zeta + \frac{\mu}{3} \right) \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \frac{\partial}{\partial x_\beta} \right\} & (i = \beta = 1, 2, 3) \end{cases} \quad (6.3)$$

を得る.

最後に式 (3.58) におけるエネルギー方程式を考える. その右辺

$$\kappa \Delta T + \mu \nabla \cdot \left(\sum_{\alpha} v_\alpha \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \mathbf{v} + v_\alpha \nabla v_\alpha \right) + \left(\zeta - \frac{2}{3} \mu \right) \nabla \cdot [(\nabla \cdot \mathbf{v}) \mathbf{v}]$$

*2 置き換え (5.29): $\mathbf{v} \rightarrow \mathbf{v} + \eta \nabla \xi$ を施しても良い (§ 5.3 のノート参照).

が散逸を考慮しない式 (3.42) のエネルギー方程式に対する付加的な項である。これに置き換え

$$\text{式 (5.29)} : \mathbf{v} \rightarrow \mathbf{v}\eta, \quad \text{式 (5.30)} : \rho \rightarrow \rho + \xi_0\eta, \quad e \rightarrow u + \xi_4\eta$$

を施したときに現れる η の 1 次の項は $\kappa\Delta T$ にのみ由来し, $T = T(\rho, u)$ と見るとそれは

$$\eta\kappa\Delta \left(\frac{\partial T}{\partial \rho} \xi_0 + \frac{\partial T}{\partial u} \xi_4 \right)$$

である ($\frac{\partial T}{\partial \rho}, \frac{\partial T}{\partial u}$ は平衡状態での値であり, 位置 \mathbf{x} に依らない). η の係数が ξ_4 の式の付加的な項 $\sum_{i=0}^4 D_{4i}\xi_i$ を成すので

$$D_{4i} = \begin{cases} \frac{\partial T}{\partial \rho} \kappa\Delta & (i = 0) \\ 0 & (i = 1, 2, 3) \\ \frac{\partial T}{\partial u} \kappa\Delta & (i = 4) \end{cases}$$

を得る.

§ 6.2 揺動カレント場

$$\begin{aligned} & \text{流体場 } n_i(\mathbf{x}, t) \text{ に対する連続の式 (3.6)} : \quad \frac{\partial n_i}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}_i = 0 \\ \rightarrow & \text{揺動場 } \xi_i(\mathbf{x}, t) \text{ に対する連続の式 (6.15)} : \quad \frac{\partial \xi_i}{\partial t} + \nabla \cdot \tilde{\mathbf{j}}_i = 0, \quad \tilde{\mathbf{j}}_i(\mathbf{x}, t) : \text{揺動カレント場.} \end{aligned}$$

カレント場の揺らぎの平均は

$$\langle \tilde{\mathbf{j}}_i(\mathbf{x}, t) \rangle = 0$$

である. また揺動カレント場の共分散は, ガウシアン・ホワイト・ノイズ $R_i(\mathbf{x}, t)$ の共分散 (5.49):

$$\langle R_i(\mathbf{x}, t) R_j(\mathbf{y}, s) \rangle = \delta_{ij} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{y}) \delta(t - s)$$

に対応して,

$$\langle \tilde{j}_{i\gamma}(\mathbf{x}, t) \tilde{j}_{j\delta}(\mathbf{y}, s) \rangle = (d^{\gamma\delta})_{ij} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{y}) \delta(t - s) \quad (6.18)$$

の形に書けるものと仮定する (ただし $\tilde{j}_{i\gamma}$ は $\tilde{\mathbf{j}}$ の γ 成分であり, $(d^{\gamma\delta})_{ij}$ はそれを (i, j) 成分に持つような 5×5 の行列 $d^{\gamma\delta}$ を作る). $d^{\gamma\delta}$ を定めるには, Ornstein-Uhlenbeck 過程 (6.14) において揺動場の揺らぎをもたらし揺動力 $\sum_{j=0}^4 B_{ij} R_j(\mathbf{x}, t)$ と, 連続の式 (6.15) において揺動場の揺らぎをもたらしカレント場からの寄与 $\nabla \cdot \tilde{\mathbf{j}}_i(\mathbf{x}, t)$ が等しいと考えると,

$$\sum_{j=0}^4 B_{ij} R_j(\mathbf{x}, t) = \nabla \cdot \tilde{\mathbf{j}}_i(\mathbf{x}, t) \quad (6.17)$$

とおけることを用いる. すると

$$\sum_{\gamma=1}^3 \sum_{\delta=1}^3 d^{\gamma\delta} \frac{\partial}{\partial x_\gamma} \frac{\partial}{\partial x_\delta} = 2DC \quad (6.27)$$

が導かれる (導出は下記). これは

$$d^{\gamma\delta} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & d_{11}^{\gamma\delta} & d_{12}^{\gamma\delta} & d_{13}^{\gamma\delta} & 0 \\ 0 & d_{21}^{\gamma\delta} & d_{22}^{\gamma\delta} & d_{23}^{\gamma\delta} & 0 \\ 0 & d_{31}^{\gamma\delta} & d_{32}^{\gamma\delta} & d_{33}^{\gamma\delta} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (6.28)$$

$$d_{\alpha\beta}^{\gamma\delta} = 2k_B T \left\{ \mu(\delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\delta} + \delta_{\alpha\delta}\delta_{\beta\gamma}) + \left(\zeta - \frac{2\mu}{3} \right) \delta_{\alpha\gamma}\delta_{\beta\delta} \right\} \quad (\alpha, \beta = 1, 2, 3) \quad (6.29)$$

とすると満たされる (演習問題 [3]). これはあくまで十分条件であるが, 別の考察から改めて上式 (6.28),(6.29) を得ることができる (演習問題 [4],[5]).

§ 6.2, 式の導出など

■式 (6.27) の導出 式 (6.17) より

$$\int d^3x \phi_\alpha(\mathbf{x}) B_{ik} R_k(\mathbf{x}, t) = \int d^3x \phi_\alpha(\mathbf{x}) \nabla \cdot \tilde{\mathbf{j}}(\mathbf{x}, t).$$

左辺に共役な演算子の定義式 (5.44) を適用し, 右辺を部分積分すると

$$\int d^3x (B_{ik}^* \phi_\alpha(\mathbf{x})) R_k(\mathbf{x}, t) = - \int d^3x \left(\frac{\partial}{\partial x_\gamma} \phi_\alpha(\mathbf{x}) \right) \tilde{j}_{i\gamma}(\mathbf{x}, t). \quad (6.22)$$

ここから

$$\int d^3x (B_{ik}^* \phi_\alpha(\mathbf{x})) (B_{jk} \phi_\beta(\mathbf{x})) = \int d^3x \left(\frac{\partial}{\partial x_\gamma} \phi_\alpha(\mathbf{x}) \right) \left(\frac{\partial}{\partial x_\delta} \phi_\beta(\mathbf{x}) \right) (d^{\gamma\delta})_{ij} \quad (6.23)$$

を得る [本稿次節で補足]. 再び左辺に共役な演算子の定義式 (5.44) を適用し, 右辺を部分積分すると

$$\int d^3x \phi_\alpha(\mathbf{x}) B_{ik} B_{jk}^* \phi_\beta(\mathbf{x}) = - \int d^3x \phi_\alpha(\mathbf{x}) \left(\frac{\partial}{\partial x_\gamma} \frac{\partial}{\partial x_\delta} \phi_\beta(\mathbf{x}) \right) (d^{\gamma\delta})_{ij}$$

であり, これが任意のセル関数 $\phi_\alpha(\mathbf{x}), \phi_\beta(\mathbf{x})$ に対して成り立つことを要求すると,

$$B_{ik} B_{jk}^* = -(d^{\gamma\delta})_{ij} \frac{\partial}{\partial x_\gamma} \frac{\partial}{\partial x_\delta}, \quad \text{i.e.} \quad BB^\dagger = -d^{\gamma\delta} \frac{\partial}{\partial x_\gamma} \frac{\partial}{\partial x_\delta}$$

が見出される. 式 (6.13): $BB^\dagger = -2DC$ と組合せると, 式 (6.27) が得られる.

■演習問題 [3] 式 (6.28),(6.29) \Rightarrow 式 (6.27) の確認 略解:

$$\begin{aligned} & \left\{ \mu(\delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\delta} + \delta_{\alpha\delta}\delta_{\beta\gamma}) + \left(\zeta - \frac{2\mu}{3} \right) \delta_{\alpha\gamma}\delta_{\beta\delta} \right\} \frac{\partial}{\partial x_\gamma} \frac{\partial}{\partial x_\delta} \\ &= \mu \delta_{\alpha\beta} \sum_\gamma \frac{\partial^2}{\partial x_\gamma^2} + \mu \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \frac{\partial}{\partial x_\beta} + \left(\zeta - \frac{2\mu}{3} \right) \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \frac{\partial}{\partial x_\beta} \\ &= \mu \delta_{\alpha\beta} \Delta + \left(\zeta + \frac{\mu}{3} \right) \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \frac{\partial}{\partial x_\beta} \end{aligned}$$

および

$$\kappa \delta_{\gamma\delta} \frac{\partial}{\partial x_\gamma} \frac{\partial}{\partial x_\delta} = \kappa \Delta.$$

■演習問題 [4] の概要 $(\hat{d}^{\gamma\delta})_{ij}, (\hat{b}^{\gamma\delta})_{ij}$ を

$$\frac{1}{2}\{(\hat{d}^{\gamma\delta})_{ij} + (\hat{d}^{\delta\gamma})_{ij}\} \equiv (DC)_{ij}x_\gamma x_\delta, \quad (\hat{b}^{\gamma\delta})_{ij} \equiv \frac{1}{2}(A^2C)_{ij}x_\gamma x_\delta \quad (6.40)$$

によって定義すると、その具体的な表式は

$$\hat{d}^{\gamma\delta} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \hat{d}_{11}^{\gamma\delta} & \hat{d}_{12}^{\gamma\delta} & \hat{d}_{13}^{\gamma\delta} & 0 \\ 0 & \hat{d}_{21}^{\gamma\delta} & \hat{d}_{22}^{\gamma\delta} & \hat{d}_{23}^{\gamma\delta} & 0 \\ 0 & \hat{d}_{31}^{\gamma\delta} & \hat{d}_{32}^{\gamma\delta} & \hat{d}_{33}^{\gamma\delta} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (3)$$

$$\hat{d}_{\alpha\beta}^{\gamma\delta} = 2k_B T \left\{ \mu(\delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\delta} + \delta_{\alpha\delta}\delta_{\beta\gamma}) + \left(\zeta - \frac{2\mu}{3} \right) \delta_{\alpha\gamma}\delta_{\beta\delta} \right\}, \quad (\alpha, \beta = 1, 2, 3)$$

$$\hat{b}^{\gamma\delta} = \begin{pmatrix} \frac{k_B T \rho}{m} \delta_{\gamma\delta} & 0 & 0 & 0 & \frac{k_B T(u+p)}{m} \delta_{\gamma\delta} \\ 0 & \hat{b}_{11}^{\gamma\delta} & \hat{b}_{12}^{\gamma\delta} & \hat{b}_{13}^{\gamma\delta} & 0 \\ 0 & \hat{b}_{21}^{\gamma\delta} & \hat{b}_{22}^{\gamma\delta} & \hat{b}_{23}^{\gamma\delta} & 0 \\ 0 & \hat{b}_{31}^{\gamma\delta} & \hat{b}_{32}^{\gamma\delta} & \hat{b}_{33}^{\gamma\delta} & 0 \\ \frac{k_B T(u+p)}{m} \delta_{\gamma\delta} & 0 & 0 & 0 & \frac{k_B T(u+p)^2}{m\rho} \delta_{\gamma\delta} \end{pmatrix}, \quad (4)$$

$$\hat{b}_{\alpha\beta}^{\gamma\delta} = \frac{k_B T}{2} \left\{ \rho \frac{\partial p}{\partial \rho} + (u+p) \frac{\partial p}{\partial u} \right\} (\delta_{\alpha\gamma}\delta_{\beta\delta} + \delta_{\alpha\delta}\delta_{\beta\gamma}) \quad (\alpha, \beta = 1, 2, 3)$$

となる。また式 (5.38):

$$\langle \xi_i(\phi_\alpha, t) \xi_j(\phi_\beta, 0) \rangle = \int d^3 x \phi_\alpha(\mathbf{x}) (e^{At} C)_{ij} \phi_\beta(\mathbf{x})$$

を用いると、

$$\int d^3 x x_\gamma x_\delta S_{ij}(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{2} \{ (\hat{d}^{\gamma\delta})_{ij} + (\hat{d}^{\delta\gamma})_{ij} \} |t| + (\hat{b}^{\gamma\delta})_{ij} t^2 \quad (6.41)$$

が導かれる。

■演習問題 [4] の詳細 式 (5.38) で $A \rightarrow A + D$ とし、 $A_{ik}^* = -A_{ik}, D_{ik}^* = D_{ik}$ を用いると

$$\begin{aligned} \langle \xi_i(\phi_\alpha, t) \xi_j(\phi_\beta, 0) \rangle &= \int d^3 x \phi_\alpha(\mathbf{x}) (e^{(A+D)t} C)_{ij} \phi_\beta(\mathbf{x}) \\ &= \int d^3 x \left\{ (e^{(-A+D)t} C)_{ij} \phi_\alpha(\mathbf{x}) \right\} \phi_\beta(\mathbf{x}) \quad (t \geq 0) \end{aligned} \quad (6.37)$$

となる。

(1) 特に、 $\phi_\alpha(\mathbf{x}) = x_\gamma x_\delta, \phi_\beta = \delta(\mathbf{x})$ とおくと [本稿次節で補足]、式 (6.37) は

$$\begin{aligned} (\text{左辺}) &= \int d^3 x d^3 y x_\gamma x_\delta \delta(\mathbf{y}) \langle \xi_i(\mathbf{x}, t) \xi_j(\mathbf{y}, 0) \rangle, \\ (\text{右辺}) &= \int d^3 x \left\{ (e^{(-A+D)t} C)_{ij} x_\gamma x_\delta \right\} \delta(\mathbf{x}) \end{aligned}$$

となるので [本稿次節で補足]、

$$\int d^3 x x_\gamma x_\delta \langle \xi_i(\mathbf{x}, t) \xi_j(\mathbf{o}, 0) \rangle = (e^{(-A+D)t} C)_{ij} x_\gamma x_\delta \Big|_{\mathbf{x}=\mathbf{o}} \quad (6.38)$$

と書き換えられる (\mathbf{o} は原点)。

(2)

$$\begin{aligned} \text{(式 (6.38) の右辺)} &= (DC)_{ij}x_\gamma x_\delta t + \frac{1}{2}(A^2C)_{ij}x_\gamma x_\delta t^2, \\ (\hat{d}^{\gamma\delta}, \hat{b}^{\gamma\delta} \text{ の定義式 (6.40)}) &\Rightarrow \text{(式 (6.41))} \end{aligned} \quad (6.39)$$

の証明 [解答は本稿次節].

(3) § 5.5 の例題 5.2 と同様に計算すると, $\hat{d}^{\gamma\delta}, \hat{b}^{\gamma\delta}$ の全成分 (3),(4) が得られる [解答は本稿次節].

■演習問題 [5] 流体場 $n_i(\mathbf{x}, t)$ に対する連続の式 (3.6) より,

$$(n_i(\mathbf{x}, t) - \langle n_i(\mathbf{x}, t) \rangle) - (n_i(\mathbf{x}, 0) - \langle n_i(\mathbf{x}, 0) \rangle) = - \int_0^t ds \nabla \cdot (\mathbf{j}_i(\mathbf{x}, s) - \langle \mathbf{j}_i(\mathbf{x}, s) \rangle) \quad (6.42)$$

が得られる.

(1) ここから

$$\begin{aligned} &\int d^3x x_\gamma x_\delta \{S_{ij}(\mathbf{x}, t) + S_{ij}(\mathbf{x}, -t) - 2S_{ij}(\mathbf{x}, 0)\} \\ &= \int_0^t ds \int_0^t ds' \int d^3x \{ \langle j_{i\gamma}(\mathbf{x}, s) j_{j\delta}(\mathbf{o}, s') \rangle + \langle j_{i\delta}(\mathbf{x}, s) j_{j\gamma}(\mathbf{o}, s') \rangle \\ &\quad - \langle j_{i\gamma}(\mathbf{x}, s) \rangle \langle j_{j\delta}(\mathbf{o}, s') \rangle - \langle j_{i\delta}(\mathbf{x}, s) \rangle \langle j_{j\gamma}(\mathbf{o}, s') \rangle \} \end{aligned} \quad (6.43')$$

が導かれる (\mathbf{o} は原点) [解答は本稿次節].

(2) これを演習問題 [4] の式 (6.41) と比較すると

$$\begin{aligned} &(\hat{d}^{\gamma\delta})_{ij} + (\hat{d}^{\delta\gamma})_{ij} \\ &= \int_0^\infty dt \left[\int d^3x \{ \langle j_{i\gamma}(\mathbf{x}, t) j_{j\delta}(\mathbf{o}, 0) \rangle + \langle j_{i\delta}(\mathbf{x}, t) j_{j\gamma}(\mathbf{o}, 0) \rangle \right. \\ &\quad \left. - \langle j_{i\gamma}(\mathbf{x}, t) \rangle \langle j_{j\delta}(\mathbf{o}, 0) \rangle - \langle j_{i\delta}(\mathbf{x}, t) \rangle \langle j_{j\gamma}(\mathbf{o}, 0) \rangle \} - 2(\hat{b}^{\gamma\delta})_{ij} \right] \end{aligned} \quad (6.44')$$

が見出される. さらにこれを Green-久保公式 (6.35):

$$(d^{\gamma\delta})_{ij} = \int_0^\infty dt \left[\int d^3x \{ \langle j_{i\gamma}(\mathbf{x}, t) j_{j\delta}(\mathbf{o}, 0) \rangle - \langle j_{i\gamma}(\mathbf{x}, t) \rangle \langle j_{j\delta}(\mathbf{o}, 0) \rangle \} - (b^{\gamma\delta})_{ij} \right]$$

と比較して

$$(d^{\gamma\delta})_{ij} = (\hat{d}^{\gamma\delta})_{ij}, \quad (b^{\gamma\delta})_{ij} = (\hat{b}^{\gamma\delta})_{ij} \quad (6.45)$$

を得る [解答は本稿次節].

■演習問題 [4], 演習問題 [5] の結論 演習問題 [4], 演習問題 [5] の結論を合わせると, $d^{\gamma\delta}$ の表式 (6.28):

$$\begin{aligned} d^{\gamma\delta} &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & d_{11}^{\gamma\delta} & d_{12}^{\gamma\delta} & d_{13}^{\gamma\delta} & 0 \\ 0 & d_{21}^{\gamma\delta} & d_{22}^{\gamma\delta} & d_{23}^{\gamma\delta} & 0 \\ 0 & d_{31}^{\gamma\delta} & d_{32}^{\gamma\delta} & d_{33}^{\gamma\delta} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \\ d_{\alpha\beta}^{\gamma\delta} &= 2k_B T \left\{ \mu(\delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\delta} + \delta_{\alpha\delta}\delta_{\beta\gamma}) + \left(\zeta - \frac{2\mu}{3} \right) \delta_{\alpha\gamma}\delta_{\beta\delta} \right\}, \quad (\alpha, \beta = 1, 2, 3) \end{aligned}$$

および $b^{\gamma\delta}$ の表式 (6.33):

$$b^{\gamma\delta} = \begin{pmatrix} \frac{k_B T \rho}{m} \delta_{\gamma\delta} & 0 & 0 & 0 & \frac{k_B T(u+p)}{m} \delta_{\gamma\delta} \\ 0 & b_{11}^{\gamma\delta} & b_{12}^{\gamma\delta} & b_{13}^{\gamma\delta} & 0 \\ 0 & b_{21}^{\gamma\delta} & b_{22}^{\gamma\delta} & b_{23}^{\gamma\delta} & 0 \\ 0 & b_{31}^{\gamma\delta} & b_{32}^{\gamma\delta} & b_{33}^{\gamma\delta} & 0 \\ \frac{k_B T(u+p)}{m} \delta_{\gamma\delta} & 0 & 0 & 0 & \frac{k_B T(u+p)^2}{m\rho} \delta_{\gamma\delta} \end{pmatrix},$$

$$b_{\alpha\beta}^{\gamma\delta} = \frac{k_B T}{2} \left\{ \rho \frac{\partial p}{\partial \rho} + (u+p) \frac{\partial p}{\partial u} \right\} (\delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta} + \delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma}) \quad (\alpha, \beta = 1, 2, 3)$$

が示される.

§ 6.2 について

■式 (6.23) の導出 式 (6.22) の左辺を $i \rightarrow j, \phi_\alpha \rightarrow \phi_\beta$ としたものと掛け合わせて確率変数の平均をとると

$$\begin{aligned} & \int d^3x d^3y \sum_{k=0}^4 \sum_{l=0}^4 (B_{ik}^* \phi_\alpha(\mathbf{x})) (B_{jl}^* \phi_\beta(\mathbf{y})) \langle R_k(\mathbf{x}, t) R_l(\mathbf{y}, s) \rangle \\ &= \int d^3x d^3y \sum_{k=0}^4 \sum_{l=0}^4 (B_{ik}^* \phi_\alpha(\mathbf{x})) (B_{jl}^* \phi_\beta(\mathbf{y})) \delta_{kl} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{y}) \delta(t - s) \\ &= \delta(t - s) \int d^3x \sum_{k=0}^4 (B_{ik}^* \phi_\alpha(\mathbf{x})) (B_{jk}^* \phi_\beta(\mathbf{x})) \end{aligned}$$

となる. 一方, 式 (6.22) の右辺を $i \rightarrow j, \phi_\alpha \rightarrow \phi_\beta$ としたものと掛け合わせて確率変数の平均をとると

$$\begin{aligned} & \int d^3x d^3y \sum_{\gamma=1}^3 \left(\frac{\partial}{\partial x_\gamma} \phi_\alpha(\mathbf{x}) \right) \sum_{\delta=1}^3 \left(\frac{\partial}{\partial x_\delta} \phi_\beta(\mathbf{y}) \right) \langle \tilde{j}_{i\gamma}(\mathbf{x}, t) \tilde{j}_{j\delta}(\mathbf{y}, s) \rangle \\ &= \int d^3x d^3y \sum_{\gamma=1}^3 \left(\frac{\partial}{\partial x_\gamma} \phi_\alpha(\mathbf{x}) \right) \sum_{\delta=1}^3 \left(\frac{\partial}{\partial x_\delta} \phi_\beta(\mathbf{y}) \right) (d^{\gamma\delta})_{ij} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{y}) \delta(t - s) \\ &= \delta(t - s) \int d^3x \sum_{\gamma=1}^3 \left(\frac{\partial}{\partial x_\gamma} \phi_\alpha(\mathbf{x}) \right) \sum_{\delta=1}^3 \left(\frac{\partial}{\partial x_\delta} \phi_\beta(\mathbf{x}) \right) (d^{\gamma\delta})_{ij} \end{aligned}$$

となる. これらの $\delta(t - s)$ の係数を等置して式 (6.23) を得る.

■演習問題 [4] の解答・補足

(1) $\phi_\alpha(\mathbf{x}) = x_\gamma x_\delta$ はセル関数としての性質を満たしていない. しかし式 (6.37) または式 (5.38) の導出には $\phi_\alpha(\mathbf{x})$ がセル関数であることを用いておらず, $\phi_\alpha(\mathbf{x}) = x_\gamma x_\delta$ としても良いと考えられる.

略解 (p.135) における

$$\langle \xi_i(\phi_\alpha, t) \xi_j(\phi_\beta, 0) \rangle = \int d^3x d^3y x_\gamma x_\delta \delta(\mathbf{y}) \langle \xi_i(\mathbf{x}, t) \xi_j(\mathbf{y}, 0) \rangle$$

は式 (5.19):

$$\xi_i^\varepsilon(\phi_\alpha, t) = \int d^3x \phi_\alpha(\mathbf{x}) \xi_i^\varepsilon(\mathbf{x}, t)$$

による.

(2) 行列 A のゼロでない成分は 1 階の空間微分演算子であり，行列 D のゼロでない成分は 2 階の空間微分演算子である．すると $(e^{(-A+D)t}C)_{ij}x_\delta x_\gamma|_{\mathbf{x}=0}$ に対してゼロでない寄与をするのは

$$e^{(-A+D)t} = 1 + (-A + D)t + \frac{1}{2}(-A + D)^2 t^2 + \dots$$

のうち 2 階微分の項 $Dt + \frac{1}{2}A^2 t^2$ であり， $x_\delta x_\gamma$ を 2 階微分すると定数項となるから， $\mathbf{x} = 0$ を代入する操作は省いて良い．よって式 (6.39):

$$(e^{(-A+D)t}C)_{ij}x_\delta x_\gamma|_{\mathbf{x}=0} = (DC)_{ij}x_\gamma x_\delta t + \frac{1}{2}(A^2 C)_{ij}x_\gamma x_\delta t^2$$

を得る．

後半の「(式 (6.40)) \Rightarrow (式 (6.41))」について，まず $S_{ij}(\mathbf{x}, t) = \langle \xi_i(\mathbf{x}, t)\xi_j(\mathbf{o}, 0) \rangle$ とできることを説明する．式 (5.30) の代わりに摂動パラメーター η を省いて，単に $\xi_i = n_i - \langle n_i \rangle$ で揺動場を定義してしまおう (これは § 6.3 における $\tilde{\mathbf{j}}_i = \mathbf{j}_i - \langle \mathbf{j}_i \rangle$ と整合する措置である)．すると

$$\begin{aligned} S_{ij}(\mathbf{x} - \mathbf{y}) &= \langle n_i(\mathbf{x}, t)n_j(\mathbf{y}, 0) \rangle - \langle n_i(\mathbf{x}, t) \rangle \langle n_j(\mathbf{y}, 0) \rangle : (5.20) \\ &= \langle (n_i(\mathbf{x}, t) - \langle n_i(\mathbf{x}, t) \rangle)(n_j(\mathbf{y}, 0) - \langle n_j(\mathbf{y}, 0) \rangle) \rangle \\ &= \langle \xi_i(\mathbf{x}, t)\xi_j(\mathbf{y}, 0) \rangle \end{aligned}$$

となる．これは流体場 n_i の共分散が，揺動場 ξ_i の相関関数に他ならないことを意味している．ここから，確かに

$$S_{ij}(\mathbf{x}, t) = \langle \xi_i(\mathbf{x}, t)\xi_j(\mathbf{o}, 0) \rangle$$

となる．

これを式 (6.38) 左辺に代入し，式 (6.39)，式 (6.40) を式 (6.38) 右辺に代入すると

$$\int d^3x x_\gamma x_\delta S_{ij}(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{2} \{ (\hat{d}^{\gamma\delta})_{ij} + (\hat{d}^{\delta\gamma})_{ij} \} t + (\hat{b}^{\gamma\delta})_{ij} t^2$$

となる．問題文冒頭にあるように $t \geq 0$ を考えているので，右辺の t は $|t|$ に置き換えても良い．

(3)

$$\begin{aligned} \partial_\alpha \partial_\beta (x_\gamma x_\delta) &= \partial_\alpha (\delta_{\beta\gamma} + x_\gamma \delta_{\beta\delta}) = \delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta} + \delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma}, \\ \therefore \Delta(x_\gamma x_\delta) &= \sum_{\alpha=1}^3 \partial_\alpha \partial_\alpha (x_\gamma x_\delta) = 2\delta_{\gamma\delta} \end{aligned} \quad (5)$$

および DC の式 (6.6) により

$$\begin{aligned} (DC)_{\alpha\beta} x_\gamma x_\delta &= k_B T \left\{ \mu \delta_{\alpha\beta} \Delta + \left(\zeta + \frac{\mu}{3} \right) \partial_\alpha \partial_\beta \right\} x_\gamma x_\delta \\ &= k_B T \left\{ 2\mu \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} + \left(\zeta + \frac{\mu}{3} \right) (\delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta} + \delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma}) \right\}, \quad (\alpha, \beta = 1, 2, 3) \\ (DC)_{44} x_\gamma x_\delta &= k_B T^2 \kappa \Delta(x_\gamma x_\delta) \\ &= 2k_B T^2 \kappa \delta_{\gamma\delta} \\ &= \frac{1}{2} \{ (d^{\gamma\delta})_{44} + (d^{\delta\gamma})_{44} \}, \\ \text{それ以外の } (DC)_{ij} x_\gamma x_\delta &= 0 \end{aligned}$$

となる。ここで $\alpha, \beta = 1, 2, 3$ に対して

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2}\{(d^{\gamma\delta})_{\alpha\beta} + (d^{\delta\gamma})_{\alpha\beta}\} \\ &= \frac{1}{2} \cdot 2k_B T \left\{ 2\mu\delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\delta} + \mu(\delta_{\alpha\delta}\delta_{\beta\gamma} + \delta_{\alpha\gamma}\delta_{\beta\delta}) + \left(\zeta - \frac{2\mu}{3}\right)(\delta_{\alpha\gamma}\delta_{\beta\delta} + \delta_{\alpha\delta}\delta_{\beta\gamma}) \right\} \\ &= k_B T \left\{ 2\mu\delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\delta} + \left(\zeta + \frac{\mu}{3}\right)(\delta_{\alpha\gamma}\delta_{\beta\delta} + \delta_{\alpha\delta}\delta_{\beta\gamma}) \right\} \\ &= (DC)_{\alpha\beta} x_\gamma x_\delta \end{aligned}$$

であることに注意すると

$$\frac{1}{2}\{(\hat{d}^{\gamma\delta})_{ij} + (\hat{d}^{\delta\gamma})_{ij}\} \equiv (DC)_{ij} x_\gamma x_\delta = \frac{1}{2}\{(d^{\gamma\delta})_{ij} + (d^{\delta\gamma})_{ij}\}, \quad \therefore \hat{d}^{\gamma\delta} = d^{\gamma\delta}$$

を得る。

さらに A の式 (5.33) と AC の式 (5.63) により

$$A^2 C = \begin{pmatrix} k_B T \frac{\rho}{m} \Delta & 0 & 0 & 0 & k_B T \frac{u+p}{m} \Delta \\ 0 & (A^2 C)_{11} & (A^2 C)_{12} & (A^2 C)_{13} & 0 \\ 0 & (A^2 C)_{21} & (A^2 C)_{22} & (A^2 C)_{23} & 0 \\ 0 & (A^2 C)_{31} & (A^2 C)_{32} & (A^2 C)_{33} & 0 \\ k_B T \frac{u+p}{m} \Delta & 0 & 0 & 0 & k_B T \frac{(u+p)^2}{m\rho} \Delta \end{pmatrix},$$

$$(A^2 C)_{\alpha\beta} = k_B T \left\{ \rho \frac{\partial p}{\partial \rho} + (u+p) \frac{\partial p}{\partial u} \right\} \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \frac{\partial}{\partial x_\beta} \quad (\alpha, \beta = 1, 2, 3)$$

となる。2階微分の式 (5) を用いると

$$(\hat{b}^{\gamma\delta})_{ij} \equiv \frac{1}{2}(A^2 C)_{ij} x_\gamma x_\delta = (b^{\gamma\delta})_{ij}$$

となることが分かる。

■演習問題 [5] の解答・補足

(1) 式 (6.42) の左辺を $\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{o}, i \rightarrow j$ と置き換えたものと掛け合わせて平均 $\langle \quad \rangle$ をとると

$$\begin{aligned} & \langle \{ \{ n_i(\mathbf{x}, t) - \langle n_i(\mathbf{x}, t) \rangle \} - \{ n_i(\mathbf{x}, 0) - \langle n_i(\mathbf{x}, 0) \rangle \} \} [\{ n_j(\mathbf{o}, t) - \langle n_j(\mathbf{o}, t) \rangle \} - \{ n_j(\mathbf{o}, 0) - \langle n_j(\mathbf{o}, 0) \rangle \}] \rangle \\ &= - \langle n_i(\mathbf{x}, t) \{ n_j(\mathbf{o}, 0) - \langle n_j(\mathbf{o}, 0) \rangle \} \rangle - \langle n_i(\mathbf{x}, 0) \{ n_j(\mathbf{o}, t) - \langle n_j(\mathbf{o}, t) \rangle \} \rangle \\ & \quad + \langle n_i(\mathbf{x}, t) \{ n_j(\mathbf{o}, t) - \langle n_j(\mathbf{o}, t) \rangle \} \rangle + \langle n_i(\mathbf{x}, 0) \{ n_j(\mathbf{o}, 0) - \langle n_j(\mathbf{o}, 0) \rangle \} \rangle \\ &= - \{ \langle n_i(\mathbf{x}, t) n_j(\mathbf{o}, 0) \rangle - \langle n_i(\mathbf{x}, t) \rangle \langle n_j(\mathbf{o}, 0) \rangle \} - \{ \langle n_i(\mathbf{x}, 0) n_j(\mathbf{o}, t) \rangle - \langle n_i(\mathbf{x}, 0) \rangle \langle n_j(\mathbf{o}, t) \rangle \} \\ & \quad + \{ \langle n_i(\mathbf{x}, t) n_j(\mathbf{o}, t) \rangle - \langle n_i(\mathbf{x}, t) \rangle \langle n_j(\mathbf{o}, t) \rangle \} + \{ \langle n_i(\mathbf{x}, 0) n_j(\mathbf{o}, 0) \rangle - \langle n_i(\mathbf{x}, 0) \rangle \langle n_j(\mathbf{o}, 0) \rangle \} \\ &= - S_{ij}(\mathbf{x}, t) - S_{ij}(\mathbf{x}, -t) + 2S_{ij}(\mathbf{x}, 0) \quad (\because S_{ij}(\mathbf{x}, t) \text{ の定義式 (5.22)}) \end{aligned}$$

となる。一方、式 (6.42) の右辺を $\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{o}, i \rightarrow j$ と置き換えたものと掛け合わせて平均 $\langle \quad \rangle$ をとると

$$- \int_0^t ds \int_0^t ds' \langle [\nabla \cdot \{ \mathbf{j}_i(\mathbf{x}, s) - \langle \mathbf{j}_i(\mathbf{x}, s) \rangle \}] [\nabla' \cdot \{ \mathbf{j}_i(\mathbf{x}', s') - \langle \mathbf{j}_i(\mathbf{x}', s') \rangle \}]_{\mathbf{x}'=\mathbf{o}} \rangle$$

となる。ここで被積分関数を

$$\begin{aligned} & \langle [\nabla \cdot \{ \mathbf{j}_i(\mathbf{x}, s) - \langle \mathbf{j}_i(\mathbf{x}, s) \rangle \}] [\nabla' \cdot \{ \mathbf{j}_i(\mathbf{x}', s') - \langle \mathbf{j}_i(\mathbf{x}', s') \rangle \}]_{\mathbf{x}'=\mathbf{o}} \rangle \\ &= \sum_{\alpha, \beta} \partial_\alpha \partial_\beta \langle \{ j_{i\alpha}(\mathbf{x}, s) - \langle j_{i\alpha}(\mathbf{x}, s) \rangle \} \{ j_{i\beta}(\mathbf{o}, s') - \langle j_{i\beta}(\mathbf{o}, s') \rangle \} \rangle \\ &= \sum_{\alpha, \beta} \partial_\alpha \partial_\beta \langle \{ j_{i\alpha}(\mathbf{x}, s) j_{i\beta}(\mathbf{o}, s') \rangle - \langle j_{i\alpha}(\mathbf{x}, s) \rangle \langle j_{i\beta}(\mathbf{o}, s') \rangle \rangle \end{aligned}$$

と計算できると考えれば，略解の式 (p.136)

$$\begin{aligned} & S_{ij}(\mathbf{x}, t) + S_{ij}(\mathbf{x}, -t) - 2S_{ij}(\mathbf{x}, 0) \\ &= \int_0^t ds \int_0^t ds' \sum_{\alpha, \beta} \partial_\alpha \partial_\beta \{ \langle j_{i\alpha}(\mathbf{x}, s) j_{i\beta}(\mathbf{o}, s') \rangle - \langle j_{i\alpha}(\mathbf{x}, s) \rangle \langle j_{i\beta}(\mathbf{o}, s') \rangle \} \end{aligned}$$

を得る．よって

$$\begin{aligned} & \int d^3x x_\gamma x_\delta \{ S_{ij}(\mathbf{x}, t) + S_{ij}(\mathbf{x}, -t) - 2S_{ij}(\mathbf{x}, 0) \} \\ &= \int_0^t ds \int_0^t ds' \int d^3x \sum_{\alpha, \beta} x_\gamma x_\delta \partial_\alpha \partial_\beta \{ \langle j_{i\alpha}(\mathbf{x}, s) j_{i\beta}(\mathbf{o}, s') \rangle - \langle j_{i\alpha}(\mathbf{x}, s) \rangle \langle j_{i\beta}(\mathbf{o}, s') \rangle \} \\ &= \int_0^t ds \int_0^t ds' \int d^3x \sum_{\alpha, \beta} (\delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta} + \delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma}) \{ \langle j_{i\alpha}(\mathbf{x}, s) j_{i\beta}(\mathbf{o}, s') \rangle - \langle j_{i\alpha}(\mathbf{x}, s) \rangle \langle j_{i\beta}(\mathbf{o}, s') \rangle \} \quad (\text{部分積分した}) \\ &= \int_0^t ds \int_0^t ds' \int d^3x \{ \langle j_{i\gamma}(\mathbf{x}, s) j_{j\delta}(\mathbf{o}, s') \rangle + \langle j_{i\delta}(\mathbf{x}, s) j_{j\gamma}(\mathbf{o}, s') \rangle - \langle j_{i\gamma}(\mathbf{x}, s) \rangle \langle j_{j\delta}(\mathbf{o}, s') \rangle - \langle j_{i\delta}(\mathbf{x}, s) \rangle \langle j_{j\gamma}(\mathbf{o}, s') \rangle \} \end{aligned}$$

が導かれる．この結果は式 (6.43) と多少異なっているものの，以下で見るようにこれを用いて，最終的な結論である式 (6.45) を示すことができる．

(2) 略解の式 (p.136) において，積分変数を $s \leftrightarrow s'$ と入れ替えて

$$\int_0^t ds' \left[\{ (\hat{d}^{\gamma\delta})_{ij} + (\hat{d}^{\delta\gamma})_{ij} \} + 2 \int_0^t ds (\hat{b}^{\gamma\delta})_{ij} \right]$$

と書いておき，これを小問 (1) で得た式と比較して s' についての積分の被積分関数を等置すると

$$\begin{aligned} & \{ (\hat{d}^{\gamma\delta})_{ij} + (\hat{d}^{\delta\gamma})_{ij} \} + 2 \int_0^t ds (\hat{b}^{\gamma\delta})_{ij} \\ &= \int_0^t ds \int d^3x \{ \langle j_{i\gamma}(\mathbf{x}, s) j_{j\delta}(\mathbf{o}, s') \rangle + \langle j_{i\delta}(\mathbf{x}, s) j_{j\gamma}(\mathbf{o}, s') \rangle - \langle j_{i\gamma}(\mathbf{x}, s) \rangle \langle j_{j\delta}(\mathbf{o}, s') \rangle - \langle j_{i\delta}(\mathbf{x}, s) \rangle \langle j_{j\gamma}(\mathbf{o}, s') \rangle \} \end{aligned}$$

となる．この式の左辺は，従って右辺は s' に依らないから $s' = 0$ と置いて構わない． $t \rightarrow \infty$ とし積分変数を $s \rightarrow t$ と改めると，式 (6.44) の代わりに

$$\begin{aligned} & (\hat{d}^{\gamma\delta})_{ij} + (\hat{d}^{\delta\gamma})_{ij} \\ &= \int_0^\infty dt \left[\int d^3x \{ \langle j_{i\gamma}(\mathbf{x}, t) j_{j\delta}(\mathbf{o}, 0) \rangle + \langle j_{i\delta}(\mathbf{x}, t) j_{j\gamma}(\mathbf{o}, 0) \rangle - \langle j_{i\gamma}(\mathbf{x}, t) \rangle \langle j_{j\delta}(\mathbf{o}, 0) \rangle - \langle j_{i\delta}(\mathbf{x}, t) \rangle \langle j_{j\gamma}(\mathbf{o}, 0) \rangle \} - 2(\hat{b}^{\gamma\delta})_{ij} \right] \end{aligned}$$

を得る．この結果を Green-久保公式 (6.35):

$$(d^{\gamma\delta})_{ij} = \int_0^\infty dt \left[\int d^3x \{ \langle j_{i\gamma}(\mathbf{x}, t) j_{j\delta}(\mathbf{o}, 0) \rangle - \langle j_{i\gamma}(\mathbf{x}, t) \rangle \langle j_{j\delta}(\mathbf{o}, 0) \rangle \} - (b^{\gamma\delta})_{ij} \right]$$

と比較すると，式 (6.45):

$$(d^{\gamma\delta})_{ij} = (\hat{d}^{\gamma\delta})_{ij}, \quad (b^{\gamma\delta})_{ij} = (\hat{b}^{\gamma\delta})_{ij}$$

が結論される．

§ 6.3 グリーン-久保 公式

$d^{\gamma\delta}$ を定義する共分散の式 (6.18):

$$\begin{aligned} \langle \tilde{j}_{i\gamma}(\mathbf{x}, t) \tilde{j}_{j\delta}(\mathbf{y}, s) \rangle &= (d^{\gamma\delta})_{ij} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{y}) \delta(t - s) \\ \Rightarrow (d^{\gamma\delta})_{ij} &= \int_0^\infty dt \int d^3x \langle \tilde{j}_{i\gamma}(\mathbf{x}, t) \tilde{j}_{j\delta}(\mathbf{o}, 0) \rangle \end{aligned}$$

(\mathbf{o} は原点) における揺動カレント場 $\tilde{j}_i(\mathbf{x}, t)$ は確率変数である。しかし実際には分子 1 つ 1 つの運動は決定論的であり、流体場は初期状態が分布しているために分布する。そこで揺動カレント場 $\tilde{j}_i(\mathbf{x}, t)$ を、この分布に関するカレント場 $j_i(\mathbf{x}, t)$ の平均からのズレ

$$\tilde{j}_i(\mathbf{x}, t) = j_i(\mathbf{x}, t) - \langle j_i(\mathbf{x}, t) \rangle$$

と見なすと [演習問題 [4](2) での措置 $\xi_i = n_i - \langle n \rangle_i$ と整合],

$$(d^{\gamma\delta})_{ij} = \int_0^\infty dt \int d^3x \{ \langle j_{i\gamma}(\mathbf{x}, t) j_{j\delta}(\mathbf{o}, 0) \rangle - \langle j_{i\gamma}(\mathbf{x}, t) \rangle \langle j_{j\delta}(\mathbf{o}, 0) \rangle \}$$

となる。被積分関数は流体カレント場の時間相関関数の定常値からの (局所的な) 揺らぎとなっている。さらに現実の流体では相関が強く、 $t \rightarrow \infty$ の極限でも相関がゼロにならないため、

$$(b^{\gamma\delta})_{ij} \equiv \lim_{t \rightarrow \infty} \int d^3x \{ \langle j_{i\gamma}(\mathbf{x}, t) j_{j\delta}(\mathbf{o}, 0) \rangle - \langle j_{i\gamma}(\mathbf{x}, t) \rangle \langle j_{j\delta}(\mathbf{o}, 0) \rangle \}$$

を差し引いて

$$(d^{\gamma\delta})_{ij} = \int_0^\infty dt \left[\int d^3x \{ \langle j_{i\gamma}(\mathbf{x}, t) j_{j\delta}(\mathbf{o}, 0) \rangle - \langle j_{i\gamma}(\mathbf{x}, t) \rangle \langle j_{j\delta}(\mathbf{o}, 0) \rangle \} - (b^{\gamma\delta})_{ij} \right] \quad (6.35)$$

と考える。これは **Green-久保公式** と呼ばれ、ここに

$$\begin{aligned} b^{\gamma\delta} &= \begin{pmatrix} \frac{k_B T \rho}{m} \delta_{\gamma\delta} & 0 & 0 & 0 & \frac{k_B T (u+p)}{m} \delta_{\gamma\delta} \\ 0 & b_{11}^{\gamma\delta} & b_{12}^{\gamma\delta} & b_{13}^{\gamma\delta} & 0 \\ 0 & b_{21}^{\gamma\delta} & b_{22}^{\gamma\delta} & b_{23}^{\gamma\delta} & 0 \\ 0 & b_{31}^{\gamma\delta} & b_{32}^{\gamma\delta} & b_{33}^{\gamma\delta} & 0 \\ \frac{k_B T (u+p)}{m} \delta_{\gamma\delta} & 0 & 0 & 0 & \frac{k_B T (u+p)^2}{m\rho} \delta_{\gamma\delta} \end{pmatrix}, \quad (6.33) \\ b_{\alpha\beta}^{\gamma\delta} &= \frac{k_B T}{2} \left\{ \rho \frac{\partial p}{\partial \rho} + (u+p) \frac{\partial p}{\partial u} \right\} (\delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta} + \delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma}) \quad (\alpha, \beta = 1, 2, 3) \end{aligned}$$

であることが示される (演習問題 [4],[5])。

また、この右辺は流体のカレント場の揺らぎを表すのに対し、左辺の $(d^{\gamma\delta})_{ij}$ は流体の散逸に関する輸送係数 κ, μ, ζ を用いて表される。よってこれは揺動と散逸を関係付けるものであるため、揺動散逸定理とも呼ばれる。[揺動散逸定理の 1 例である.] 具体的には

式 (6.36)

熱伝導係数

$$\kappa = \frac{1}{6k_B T^2} \int_0^\infty dt \left[\int d^3x \langle \mathbf{j}_4(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{j}_4(\mathbf{o}, 0) \rangle - 3k_B T \frac{(u+p)^2}{m\rho} \right]$$

ずり粘性係数

$$\mu = \frac{1}{2k_B T} \int_0^\infty dt \int d^3x \langle j_{12}(\mathbf{x}, t) j_{12}(\mathbf{o}, 0) \rangle$$

体積粘性係数

$$\zeta = \frac{1}{18k_B T} \int_0^\infty dt \left[\int d^3x \langle j_{\alpha\alpha}(\mathbf{x}, t) j_{\beta\beta}(\mathbf{o}, 0) \rangle - (3p)^2 \right] - 6k_B T \left(\rho \frac{\partial p}{\partial \rho} + (u+p) \frac{\partial p}{\partial u} \right)$$

となる (演習問題 [6]).

さらに輸送係数は外からの作用 (応力や温度勾配) に対する流体の応答の度合いを表す. そして Green-久保公式は, 流体自身の揺らぎが大きいほど応答も大きくなることを表している.

§ 6.3, 式の導出など

■演習問題 [6](輸送係数 κ, μ, ζ の式 (6.36) の導出) ビリアル定理の結果 (3.39),(3.40):

$$\langle j_{\alpha\beta} \rangle_{\rho, \beta, v} = m\rho v_\alpha v_\beta + \delta_{\alpha\beta} p, \quad \langle \mathbf{j}_4 \rangle_{\rho, \beta, v} = (e+p)\mathbf{v}$$

において, 熱平衡状態からのズレ \mathbf{v} の 2 次以上を無視すると,

$$\langle j_{\alpha\beta}(\mathbf{x}, t) \rangle = \delta_{\alpha\beta} p, \quad \langle \mathbf{j}_4(\mathbf{x}, t) \rangle \cdot \langle \mathbf{j}_4(\mathbf{o}, 0) \rangle = 0 \quad (6.46)$$

となることを用いる [解答は本稿次節].

§ 6.3 について

■演習問題 [6] 略解 (p.136) における κ の式の導出について p.136 の略解と異なり, Green-久保公式 (6.35) において $i = j = 4$ および $\gamma = \delta$ として, $\gamma = 1, 2, 3$ について和をとる. すると左辺は $d^{\gamma\delta}$ の式 (6.28) により

$$\sum_{\gamma=1}^3 (d^{\gamma\gamma})_{44} = 6k_B T^2 \kappa$$

となる. 一方, 右辺は

$$\int_0^\infty dt \left[\int d^3x \{ \langle \mathbf{j}_4(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{j}_4(\mathbf{o}, 0) \rangle - \langle \mathbf{j}_4(\mathbf{x}, t) \rangle \cdot \langle \mathbf{j}_4(\mathbf{o}, 0) \rangle \} - \sum_{\gamma=1}^3 (b^{\gamma\gamma})_{44} \right]$$

となる. ここで式 (6.46): $\langle \mathbf{j}_4(\mathbf{x}, t) \rangle \cdot \langle \mathbf{j}_4(\mathbf{o}, 0) \rangle = 0$ および $b^{\gamma\delta}$ の式 (6.33) により

$$\sum_{\gamma=1}^3 (b^{\gamma\gamma})_{44} = \frac{3k_B T (u+p)^2}{m\rho}$$

となることに注意してこれらを等置すると κ の表式 (6.36) を得る.

■演習問題 [6] 略解 (p.136) における μ の式の導出について

- $d^{\gamma\delta}$ の式 (6.28) $\Rightarrow (d^{22})_{11} = 2k_B T \mu$
- $b^{\gamma\delta}$ の式 (6.33) $\Rightarrow (b^{22})_{11} = 0$
- 式 (6.46): $\langle j_{12}(\mathbf{x}, t) \rangle \langle j_{12}(\mathbf{o}, 0) \rangle = 0$

■演習問題 [6] 略解 (p.136) における ζ の式の導出について

- $d^{\gamma\delta}$ の式 (6.28) より

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha, \beta} (d^{\alpha\beta})_{\alpha\beta} &= \sum_{\alpha, \beta} 2k_B T \left\{ 2\mu \delta_{\alpha\beta}^2 + \left(\zeta - \frac{2\mu}{3} \right) \delta_{\alpha\alpha} \delta_{\beta\beta} \right\} \\ &= \cancel{12k_B T \mu} + 18k_B T \left(\zeta - \frac{2\mu}{3} \right) \\ &= 18k_B T \zeta. \end{aligned}$$

- $b^{\gamma\delta}$ の式 (6.33) より

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha, \beta} (b^{\alpha\beta})_{\alpha\beta} &= \frac{k_B T}{2} \left\{ \rho \frac{\partial p}{\partial \rho} + (u + p) \frac{\partial p}{\partial u} \right\} \sum_{\alpha, \beta} \{ \delta_{\alpha\alpha} \delta_{\beta\beta} + (\delta_{\alpha\beta})^2 \} \\ &= \frac{k_B T}{2} \left\{ \rho \frac{\partial p}{\partial \rho} + (u + p) \frac{\partial p}{\partial u} \right\} (9 + 3) \\ &= 6k_B T \left\{ \rho \frac{\partial p}{\partial \rho} + (u + p) \frac{\partial p}{\partial u} \right\}. \end{aligned}$$

- 式 (6.46) より

$$\sum_{\alpha, \beta} \langle j_{\alpha\alpha}(\mathbf{x}, t) \rangle \langle j_{\beta\beta}(\mathbf{o}, 0) \rangle = \sum_{\alpha, \beta} p^2 = 9p^2 = (3p)^2.$$

p.127 コラム 久保亮五と元号「平成」

Green-久保公式で知られる久保亮五は、

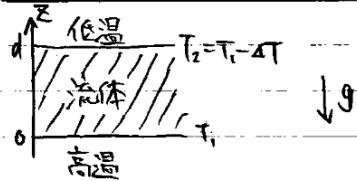
- 統計力学、物性理論において多くの業績を残した。
- 「元号制定委員会」の一人として、元号「平成」の制定にたずさわった。

付録 Bénard対流

第1章，演習問題 [8] の関連資料

『非平衡系の科学I』 北原和夫・吉川研一

6.6 バナール対流 — 流体のパターン形成 — (要点)



流体が静止した定常状態からの物理量のずれ $(v, \delta T, \delta \rho, \delta p)$ の1次までで、

運動方程式の重力 ρg 以外への密度変化の寄与も無視する (Boussinesq 近似) と

$$\begin{cases} \text{運動 eq} & \rho \frac{Dv}{Dt} = -\nabla p + \rho g + \nu \rho \nabla^2 v \\ \text{熱伝導 eq} & \rho T \frac{D\theta}{Dt} = \lambda \nabla^2 T \end{cases}$$

$$\begin{cases} \nabla \cdot \left(\frac{\partial}{\partial t} - \nabla^2 \right) v = +R \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \theta \\ \left(\sigma \frac{\partial}{\partial t} - \nabla^2 \right) \theta = w \end{cases}$$

ここで変数は無次元化されている。

(自由境界条件の下)

$$\begin{cases} \text{温度のずれ} & \theta \equiv \delta T / \Delta T = \Theta(z) e^{i(k_x x + k_y y) + \omega t} \\ \text{z方向の速度} & w \equiv v_z d / \lambda = W(z) e^{i(k_x x + k_y y) + \omega t} \end{cases}$$

となる対流が成長する条件 $Re[\omega] > 0$

が満たされるには、Rayleigh 数

$$R \equiv \frac{\alpha (kT) g d^3}{\lambda \nu} \quad (\alpha = \frac{1}{\rho \beta T} : \text{熱膨張率})$$

が十分大きこと

$$R > R_c = \frac{27\pi^4}{4} \quad \text{が必要であることが見えた。}$$

6.6 について

ミスプリントが目立つ。訂正しつつ補足する。

運動方程式 (6.98)

$$\textcircled{1} \rho \frac{Dv}{Dt} + (\rho v \cdot \nabla) v = -\nabla p + \rho g + \nu \rho \nabla^2 v$$

$$\rightarrow \textcircled{2} \rho \left[\frac{Dv}{Dt} + (\rho v \cdot \nabla) v \right] = -\nabla p + \rho g + \nu \rho \nabla^2 v$$

p.194 2.6 「ここで $\delta p = (0, 0, p)$ とおいた」とあるが、圧力成分 δp を $(0, 0, p)$ として扱っている。以降でもこの点を修正する。

“熱伝導方程式” (6.99): $\rho T \frac{D\theta}{Dt} + (\rho v \cdot \nabla) T = \lambda \nabla^2 T$

は通常の熱伝導方程式 $\frac{DT}{Dt} = \lambda \nabla^2 T$ において

θ を T と置き換えて得られる。

静止流体 ($v=0$) の定常状態 ($\partial/\partial t=0$) では

$$0 = \frac{\partial T}{\partial z} + (\rho v \cdot \nabla) T = \lambda \nabla^2 T = \lambda \frac{d^2 T}{dz^2}$$

なので (6.101): $T_c = T_1 - \Delta T \frac{z}{d}$ を得る。

力のつり合い (6.102)

$$\textcircled{3} \nabla p_c = \rho_s g \rightarrow \textcircled{4} \nabla p_s = \rho_s g$$

定常状態からのずれ (6.103)

$$\textcircled{5} p = p + \delta p \rightarrow \textcircled{6} p = p_s + \delta p$$

p.173 下段 2行目

③ 「ただし式 (6.91) の関係を用いた」

→ ④ 「運動方程式 (6.98) を線形化・Boussinesq 近似だと (6.105) を得る」

2次の微小量を捨てて

$$\rho \left[\frac{\partial v}{\partial t} + (\rho v \cdot \nabla) v \right] \approx \rho_s \frac{\partial v}{\partial t} \delta v$$

$$\text{一方、つり合い} \quad -\nabla p_s + \rho_s g = 0 \text{ (I)}$$

$$-\nabla p + \rho g + \nu \rho \nabla^2 v$$

$$= -\nabla (p_s + \delta p) + (\rho_s + \delta \rho) g + \nu \rho_s \nabla^2 \delta v$$

これを等置し

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - \nu \nabla^2 \right) \delta v = -\frac{\nabla(\delta p)}{\rho_s} + \frac{\delta \rho}{\rho_s} g$$

この右辺は (6.105) 最右辺である。必要ならばこれを

式 (6.105) 中央の式に書きかえられたるを示すには

続き 再びの場合 $\nabla p = \rho_s g$ を用い

$$\frac{\delta p}{\rho_s} g = \frac{(\nabla \rho_s) \delta p}{\rho_s^2} \quad \text{とすればよく}$$

$$(6.105) \text{ 中央 } \textcircled{読} \frac{(\nabla \rho_s) \delta p}{\rho_s^2} \rightarrow \textcircled{正} \frac{(\nabla \rho_s) \delta p}{\rho_s^2}$$

の訂正が必要なることが分かる。

定常状態の密度 ρ_s は一様と仮定して

$$0 = \nabla \cdot \delta v = \nabla \cdot \frac{-\nabla(\delta p) + (\delta \rho) g}{\rho_s}$$

$$= \frac{1}{\rho_s} [-\nabla^2 \delta p + \nabla \cdot (\delta \rho) g] \Leftrightarrow (6.106)$$

を得る。

(6.107)

$$\textcircled{読} \nabla^2 p p = -g \frac{\partial(\delta p)}{\partial z} \rightarrow \textcircled{正} \nabla^2 \delta p = -g \frac{\partial(\delta p)}{\partial z}$$

$$(6.108) \text{ 右辺 } \textcircled{読} -g \frac{\partial^2(\delta p)}{\partial z^2} \rightarrow \textcircled{正} -g \frac{\partial^2(\delta p)}{\partial z^2}$$

p.194 2.9 $\textcircled{読}$ 式(6.102)は \rightarrow $\textcircled{正}$ 式(6.105)は

(6.110)において $\textcircled{読} v \rightarrow \textcircled{正} v_z$

(6.111)右辺において $\textcircled{読} + \rightarrow \textcircled{正} -$

p.194 2.10 $\textcircled{読}$ 式(6.105)を使う

\rightarrow $\textcircled{正}$ 式(6.108)を使う (6.112)が得られる

ことを確かめる。再び ρ_s は一様と仮定を用い

$$-\frac{1}{\rho_s} \nabla^2 \frac{\partial(\delta p)}{\partial z} - g \nabla^2 \frac{\delta p}{\rho_s}$$

$$= -\frac{1}{\rho_s} \left\{ \left(-g \frac{\partial^2}{\partial z^2} \delta p \right) + g \nabla^2 \delta p \right\}$$

$$= -\frac{g}{\rho_s} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \delta p$$

この δp を温度のずれ δT に伴うものと見た場合
結論(6.114)である。

p.194 下3行目

$\textcircled{読}$ 式(6.102)を参考にして

\rightarrow $\textcircled{正}$ 熱伝導 eq(6.99) を書き換えて (6.115) が得られる
次のように分かる。

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - \lambda \nabla^2 \right) \delta T = \left(\frac{\partial}{\partial t} - \lambda \nabla^2 \right) (T_s + \delta T)$$

$$= -(\nu \cdot \nabla) (T_s + \delta T)$$

$$\approx -(\nu \cdot \nabla) T_s \quad (\text{2次微少量を捨てる})$$

無次元化した変数を用いて p.195 2.3

$\textcircled{読}$ 式(6.111), (6.112)は \rightarrow $\textcircled{正}$ 式(6.114), (6.115)は

(6.116)に書き換えることに確かめる。

$\mathbf{x} = (x, y, z)$ とし 運動 eq(6.114)は

$$\left(\frac{1}{d^2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \frac{1}{d^2 \nu} \left(\frac{\partial}{\partial t} - \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \frac{\omega}{d/\lambda}$$

$$= \nabla^2 \left(\frac{\partial}{\partial t} - \nu \nabla^2 \right) \theta_z = \alpha g \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \delta T$$

$$= \alpha g \frac{1}{d^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) (\theta \Delta T)$$

ここで $\nabla = \partial/\partial x$ と改めると

$$\nabla^2 \left(\frac{\partial}{\partial t} - \nabla^2 \right) \omega = \underbrace{\left(\frac{d^3}{\lambda \nu} \times \alpha g \frac{1}{d} \Delta T \right)}_{R} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \theta$$

(6.116) 算式 右辺において

$$\textcircled{読} -R \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \theta \rightarrow \textcircled{正} +R \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \theta$$

の訂正が必要と分かる。

また 熱伝導 eq(6.115)は

$$\frac{1}{d^2 \lambda} \left(\sigma \frac{\partial}{\partial t} - \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) (\theta \Delta T)$$

$$= \left(\frac{1}{d^2 \nu} \frac{\partial}{\partial t} - \frac{1}{d^2 \lambda} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) (\theta \Delta T)$$

$$= \left(\frac{\partial}{\partial t} - \lambda \nabla^2 \right) \delta T = \nu_z \frac{\Delta T}{d} = \frac{\omega}{d/\lambda} \cdot \frac{\Delta T}{d} \quad \text{とわかる}$$

ここで $\nabla = \partial/\partial x$ と改めると

$$\left(\sigma \frac{\partial}{\partial t} - \nabla^2 \right) \theta = \omega \quad \text{を得る}$$

Rayleigh数は $R = \frac{(\text{対流を駆動する } \Delta T, g)}{(\text{対流を妨げる } \nu)}$

とわかる。

『非平衡系の科学』北原和夫・吉川研一

6.6について 続き

対流(6.118)の Θ, W の引数

誤 $z \rightarrow \textcircled{B} Z$

対流(6.118)が運動・熱伝導eq(6.116)も満たす条件(6.119)の確認。

ただし、(6.119)第1式において

誤 $w \rightarrow \textcircled{B} \omega$

(6.119)第2式 左辺

誤 $(D^2 - a^2 - \sigma w)$

$\rightarrow \textcircled{B} (D^2 - a^2 - \sigma \omega) \textcircled{B}$

(6.119)3行目

誤 $a = (k_x^2 + k_y^2) d^2$

$\rightarrow \textcircled{B} a^2 = (k_x^2 + k_y^2) d^2 (= k_x^2 + k_y^2 > 0)$

運動方程式について

$$\begin{aligned} & \nabla^2 \left(\frac{\partial}{\partial t} - \nabla^2 \right) (W(z) e^{i(k_x x + k_y y) + \omega t}) \\ &= \nabla^2 \left[\left\{ (\omega - D^2 - (k_x^2 + k_y^2)) W \right\} e^{i(\dots)} \right] \\ &= -\nabla^2 \left\{ (D^2 - a^2 - \omega) W \right\} e^{i(\dots)} \\ &= -\left\{ (a^2)(D^2 - a^2 - \omega) W + D^2 (D^2 - a^2 - \omega) W \right\} e^{i(\dots)} \\ &= -\left\{ (D^2 - a^2)(D^2 - a^2 - \omega) W \right\} e^{i(\dots)} \quad \text{と} \\ & R \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \textcircled{B} e^{i(k_x x + k_y y) + \omega t} \\ &= R(-a^2) \textcircled{B} e^{i(\dots)} \quad \text{を等置すればよい。} \end{aligned}$$

熱伝導方程式について

$$\begin{aligned} & \left(\sigma \frac{\partial}{\partial t} - \nabla^2 \right) \textcircled{B} e^{i(k_x x + k_y y) + \omega t} \\ &= \left\{ (\sigma \omega + a^2 - D^2) \textcircled{B} \right\} e^{i(\dots)} \quad \text{と等置。} \end{aligned}$$

(6.119)に続く段落でも 誤 $w \rightarrow \textcircled{B} \omega$

すなわち対流(6.118)は

$$\begin{cases} \Theta = \textcircled{B} \textcircled{B} e^{i(k_x x + k_y y + i \text{Im}[\omega] t)} & e^{\text{Re}[\omega] t} \\ w = W(z) e^{i(k_x x + k_y y + i \text{Im}[\omega] t)} & e^{\text{Re}[\omega] t} \end{cases}$$

↑ ↑
位相 時間発展

と等置。これは $\text{Re}[\omega] > 0$ で成長する。

$z=0, d$ の固定境界で $v_x, v_y = 0$ だから、

境界条件(6.120)の $DW = 0$ が

$0 = \nabla \cdot v = \partial v_z / \partial z \sim (DW) e^{i(\dots)}$ と得られる。

自由境界条件(6.122)の $D^2 W = 0$ は
ストレスがないこと

$$\begin{aligned} 0 &= v \Delta w = v \Delta (W e^{i(\dots)}) \\ &= v \{ (\Delta W) e^{i(\dots)} + 2(\nabla W) \cdot (\nabla e^{i(\dots)}) + W (\Delta e^{i(\dots)}) \} \\ &= v e^{i(\dots)} \{ D^2 - (k_x^2 + k_y^2) \} W \\ \therefore D^2 W &= (k_x^2 + k_y^2) W \end{aligned}$$

を境界条件 $W = 0$ と合わせて得る。

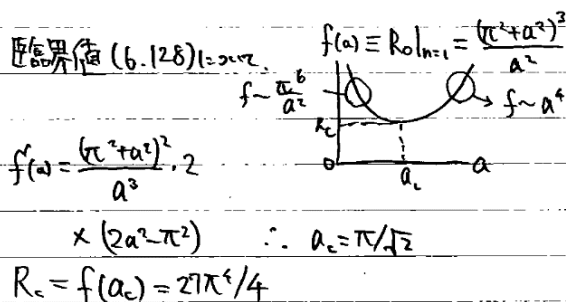
p.196 2.6 誤「式(6.119)は」 \rightarrow 「正」式(6.119)は」
式(6.125)第2式 誤 $-\sigma w \rightarrow \textcircled{B} + \sigma w$
つまり W, Θ に対して式(6.119)で $D^2 \rightarrow -(k\pi)^2$
と置き換えた式が成り立つ。

式(6.125)で $(W, \Theta) \neq 0$ のための条件方程式は
 $A \equiv \pi^2 a^2 + a^2 > 0$ ($\because a^2 \equiv k_x^2 + k_y^2 > 0$) と略記すると
 $0 = -(A^2 + \omega A) (A - \sigma \omega) + R a^2$
 $= -[\sigma A \omega^2 + A^2 (1 - \sigma) \omega + (A^3 - R a^2)]$

でよい。すなわち ω を決める。

正確には $\omega = 0$ かつ $R = \frac{A^3}{a^2} \equiv R_0$: (6.126)

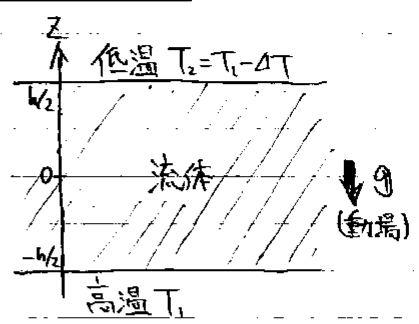
定性的に、 $R \geq R_0$ が(不)安定性 $\text{Re} \omega \geq 0$ に対応すると期待される。



Bénard 対流【要旨】

Bénard対流 → Lorentzモデル

右図のように幅 \$h\$ を隔てた水平な平板間に流体を満たす。
 下板 \$z = -h/2\$ の温度 \$T_1\$ が上板 \$z = h/2\$ の温度 \$T_2\$ よりも
 高く、温度差 \$\Delta T = T_1 - T_2\$ がある閾値も超えて対流が起る。
 このような条件下での対流を Bénard 対流と呼ぶ。



温度分布 \$T\$ の、対流がない定常状態での分布 \$T_s(z)\$ のずれを \$\delta T\$ と書く: \$T = T_s + \delta T\$
 Navier-Stokes 方程式における重力の項以外の、定常状態からの密度変化の寄与を無視した Boussinesq 近似の下では

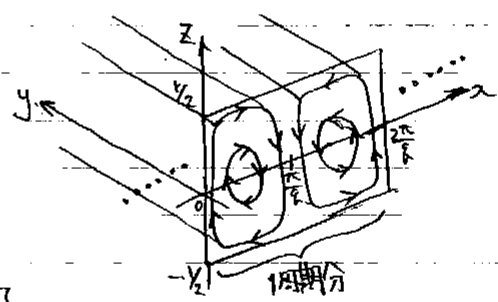
$$\frac{x}{h} \rightarrow x, \quad \frac{y}{h} \rightarrow y, \quad \frac{z}{h} \rightarrow z, \quad \frac{\delta T}{\Delta T} = \theta, \quad \frac{v}{h/K} = u, \quad \frac{\nu}{K} = \alpha: \text{Prandtl 数}$$

と無次元化した変数を用いて、

$$\begin{cases} \text{Navier-Stokes 方程式} \Rightarrow \frac{1}{\alpha} (\frac{\partial}{\partial t} + u \cdot \nabla) u = -\nabla \Pi + Ra_0 \theta \hat{z} + \nabla^2 u \\ \text{熱輸送の方程式} \Rightarrow (\frac{\partial}{\partial t} + u \cdot \nabla) \theta - w = \nabla^2 \theta \end{cases}$$

$$\Pi = \frac{h^3}{\nu \rho k} (\gamma + \rho g z), \quad Ra_0 = \frac{g \alpha h^3 \Delta T}{\nu k} = \text{Rayleigh 数}, \quad \hat{z}: z \text{ 軸方向単位ベクトル}, \quad w: u \text{ の } z \text{ 成分}$$

右図のように \$y\$ 軸を \$0\$ の軸とするような平行な \$0\$-\$\pi\$ が成る
 対流パターンを考えると、これは非圧縮性流体の \$x\$-\$z\$ 面内の
 2次元流だが、速度場は流関数 \$\psi(x, z, t)\$ から
 $w = \partial_x \psi, \quad u = -\partial_z \psi$ と導かれる。



特に \$z = \pm h/2\$ における境界条件

$$w = 0, \quad \partial_z u = 0, \quad \theta = 0 \text{ も満たすように}$$

$$\psi = \psi_0(t) \cos(\pi x) \cos(\pi z), \quad \theta = \theta_1(t) \cos(\pi x) \cos(\pi z) + \theta_2(t) \cos(2\pi z)$$

を考えるとこれは右上図のような \$x\$ 方向に周期 \$2\pi/\alpha\$ で周期的に変化するロール状の速度場と温度変化を表す。
 その時間依存性 \$\psi_0(t), \theta_1(t), \theta_2(t)\$ は上式(*)に代入されている。

具体的には \$\cos(\pi x), \cos(\pi z), \cos(2\pi z), \cos(\pi x) \cos(\pi z), \cos(\pi x) \cos(2\pi z), n=1, 2\$ の成分まで考慮するとして

$$X = \frac{\pi \delta}{\sqrt{(\pi^2 + \delta^2)}} \psi_0, \quad Y = Ra_0 \frac{\pi \delta^2}{\sqrt{(\pi^2 + \delta^2)^3}} \theta_1, \quad Z = Ra_0 \frac{\pi \delta^4}{(\pi^2 + \delta^2)^3} \theta_2 \quad \text{の従方程式 (Lorentz 方程式)}$$

$$\begin{cases} \dot{X} = \sigma(Y - X) \\ \dot{Y} = -XZ + rX - Y \\ \dot{Z} = XY - bZ \end{cases}$$

が見出される。ただし時間は \$(\pi + \delta)t \rightarrow t\$ と改められている。

$$r = \frac{\delta^2}{(\pi + \delta)^3} Ra_0, \quad b = \frac{4\pi^4}{\pi^2 + \delta^2} \text{ である。}$$

Lorentzモデルはカオスを生じる。

【注】 Lorentz方程式は現象を正確に記述するモデルというよりもむしろ、
 対流・カオスについての洞察を得るための単純化した“おもちゃ”のモデルである。

【導出編】

No. 導出1

P・ベルジェほか『カオスの中の秩序』pp.282-286

※本ノートの【要旨】の基礎方程式(*)とは、 R_a の付く項が異なっている

Date

Navier-Stokes 方程式に対する Boussinesq 近似と無次元化

N-S 方程式
$$\rho \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \right) \mathbf{v} = -\nabla p + \rho \mathbf{g} + \rho \nu \nabla^2 \mathbf{v} \quad \leftarrow \begin{array}{l} \text{以下の非圧縮性 } \rho = \rho_s \\ \therefore \nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \text{ も考慮はなし} \end{array}$$

において
$$\begin{cases} \text{重力の項 } \rho \mathbf{g} \text{ 以外} & \rho = \rho_s \text{ (定常状態での値)} \\ \text{重力の項 } \rho \mathbf{g} & \rho = \rho_s + \delta \rho \\ & = \rho_s + \frac{d\rho}{dT} \delta T = \rho_s (1 - \alpha \delta T) \end{cases}$$

とする。(添字 s は対流の古い定常状態を表す, δT は温度分布 T , 定常状態での分布 T_s からのズレ $\delta T = T - T_s$ である)。

ここに $\alpha = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT}$ は熱膨張率である。

※ 質量 m の塊の占める体積を V とするに $\rho = \frac{m}{V}$ なので $\alpha = \frac{dV/dT}{V}$ と書き直せるから, α はその名の通り熱膨張率を表す。

このように重力の項 $\rho \mathbf{g}$ 以外への密度変化の寄与を無視する所以を Boussinesq 近似と呼ぶ。

この下で N-S 方程式は

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \right) \mathbf{v} = -\frac{1}{\rho_s} \nabla p + (1 - \alpha \delta T) \mathbf{g} + \nu \nabla^2 \mathbf{v}$$

無次元化した変数

$$\begin{aligned} \mathbf{x}' = (x', y', z') &\equiv \frac{\mathbf{x}}{h}, & \nabla' &\equiv \left(\frac{\partial}{\partial x'}, \frac{\partial}{\partial y'}, \frac{\partial}{\partial z'} \right), & \tau &\equiv \frac{\kappa}{h^2} t, & \theta &\equiv \frac{\delta T}{\Delta T} \\ \mathbf{u} = (u, v, w) &\equiv \frac{\mathbf{v}}{h/\kappa}, & \sigma &\equiv \frac{\nu}{\kappa} & \text{Prandtl 数} \end{aligned}$$

を用いてこれを書き換える。 ※ [他に係数は $\tau = \frac{\nu}{h^2} t$ と無次元化するにも考えうる]

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \right) \mathbf{v} &= \frac{1}{h^2/\kappa} \left(\frac{\partial}{\partial \tau} + \mathbf{u} \cdot \nabla' \right) \left(\frac{1}{h/\kappa} \mathbf{u} \right) = \frac{\nu \kappa}{h^3} \times \frac{1}{\sigma} \left(\frac{\partial}{\partial \tau} + \mathbf{u} \cdot \nabla' \right) \mathbf{u}, \\ &\frac{h^3}{\nu \kappa} \times \left[-\frac{1}{\rho_s} \nabla p + (1 - \alpha \delta T) \mathbf{g} + \nu \nabla^2 \mathbf{v} \right] \\ &= \frac{h^3}{\nu \kappa} \left(-\frac{1}{\rho_s} \nabla p + \mathbf{g} \right) - \frac{h^3}{\nu \kappa} \alpha (\theta \Delta T) (-g \hat{z}) + \frac{h^3}{\nu \kappa} \nu \frac{1}{h^2} \frac{1}{h/\kappa} \nabla'^2 \mathbf{u} \\ &= -\frac{h^3}{\nu \rho_s \kappa} (\nabla p + \rho_s g \hat{z}) + Ra_0 \theta \hat{z} + \nabla'^2 \mathbf{u} \quad \left(\begin{array}{l} \hat{z}: z \text{ 軸方向の単位ベクトル} \\ Ra = \frac{g \alpha h^3 \Delta T}{\nu \kappa} : \text{Rayleigh 数} \end{array} \right) \end{aligned}$$

$$= -\nabla \Pi + R_0 \theta \hat{z} + \nabla'^2 u, \quad \Pi \equiv \frac{h^3}{2\rho_s k} (p + \rho_s g z)$$

なので

$$\frac{1}{\sigma} \left(\frac{\partial}{\partial t} + u \cdot \nabla' \right) u = -\nabla \Pi + R_0 \theta \hat{z} + \nabla'^2 u$$

を得る。

熱輸送の式の無次元化

$$\text{熱輸送の式} \quad \left(\frac{\partial}{\partial t} + v \cdot \nabla \right) T = k \nabla^2 T$$

から定常状態での温度分布 $T = T_s(z)$ を求める (これは時間 t のみならず、対称性から x, y にも依らない)。

定常状態での値 $v=0, T=T_s(z)$ を代入すると

$$k \frac{d^2}{dz^2} T_s = \left(\frac{\partial}{\partial t} + v \cdot \nabla \right) T_s = 0, \quad \therefore T_s = T_1 - \Delta T \left(\frac{z}{h} + \frac{1}{2} \right) \text{ を得る。}$$

熱輸送の式も 温度分布 T の T_s からのズレ δT に対称式に書き換えよう。

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial t} + v \cdot \nabla \right) \delta T &= \left(\frac{\partial}{\partial t} + v \cdot \nabla \right) (T - T_s) = \left(\frac{\partial}{\partial t} + v \cdot \nabla \right) T - v_z \frac{dT_s}{dz} \\ &= k \nabla^2 T + v_z \frac{\Delta T}{h} = k \nabla^2 \delta T + v_z \frac{\Delta T}{h} \quad (\because \nabla^2 T_s = 0) \end{aligned}$$

$$\Leftrightarrow \left(\frac{\partial}{\partial t} + v \cdot \nabla \right) \delta T - v_z \frac{\Delta T}{h} = k \nabla^2 \delta T$$

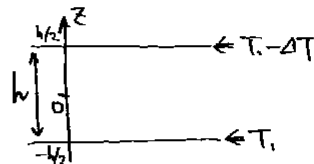
各項は無次元化した変数を用いて

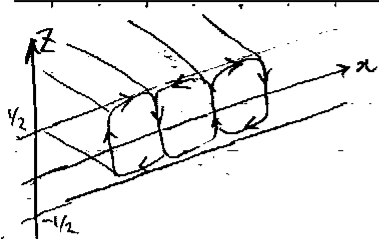
$$\begin{cases} \left(\frac{\partial}{\partial t} + v \cdot \nabla \right) \delta T = \left(\frac{k}{h^2} \Delta T \right) \times \left(\frac{\partial}{\partial t} + u \cdot \nabla' \right) \theta \\ -v_z \frac{\Delta T}{h} = \left(\frac{k}{h^2} \Delta T \right) \times (-w) \\ k \nabla^2 \delta T = \left(\frac{k}{h^2} \Delta T \right) \times (\nabla'^2 \theta) \end{cases}$$

と表すのが、これは

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + u \cdot \nabla' \right) \theta - w = \nabla'^2 \theta$$

となる。





ロール状の対流パターンと境界条件

無次元化した長さとして時間 $\alpha' = \alpha/h$, $\tau = \frac{k}{h^2} t$ を
改めて α, τ と書く。

このとき流体は $-1/2 \leq z \leq 1/2$ を占める。

上図のように対流パターンが、y軸をロールの軸とするような平行なロールからなる場合を考へよう。

これは z 平面内の二次元流であり、Boussinesq 近似は流体を密度 ρ_0 の非圧縮性流体と見なすことも意味だが、流れ関数 $\psi(x, z, t)$ を導入して

$$w = \partial_x \psi, \quad u = -\partial_z \psi \quad \text{である。}$$

$z = \pm 1/2$ での境界条件として

$$w = 0, \quad \partial_z u = 0 \quad (\text{剪断力ゼロ}) \quad \text{を課す。}$$

$\psi(x, z, t) = \psi_0(t) \cos(\pi z) \sin(\beta x)$ とするこゝに導かれる速度場

$$\begin{cases} u = -\partial_z \psi = \pi \psi_0(t) \sin(\pi z) \sin(\beta x) \\ w = \partial_x \psi = \beta \psi_0(t) \cos(\pi z) \cos(\beta x) \end{cases}$$

は上の境界条件を満たしておき、 x 方向に周期 $\frac{2\pi}{\beta}$ で周期的に変化する流れを表す。

一方、温度変化を $\theta(x, z, t) = \theta_1(t) \cos(\pi z) \cos(\beta x) + \theta_2(t) \sin(\pi z)$

とし、高調波成分 $\theta_2(t)$ を考慮した形にすると、

これは速度場と同じ x 方向の周期性をもたせ、さらに $z = \pm 1/2$ で温度が一定に保たれているという境界条件 $\theta = 0$ を満たす。

※ 境界条件 $\partial_z u = 0$ について

歪み速度 $e_{ij} = \frac{1}{2} (\partial_i u_j + \partial_j u_i)$ と応力 T_{ij} の関係式

$$T_{ij} = -p \delta_{ij} + \lambda \delta_{ij} e_{kk} + 2\mu e_{ij}$$

において非圧縮性 $e_{kk} = \nabla \cdot \mathbf{u} = 0$ を考慮して、↑ 巽友正『流体力学』pp. 38-40

面 $z = \pm 1/2$ の単位面積に働かす力の面に接ぶ成分 (x, y 成分) は

$$T_{i3} = -p \delta_{i3} + \mu (\partial_i u_3 + \partial_3 u_i) = \begin{cases} \mu \partial_3 u_i, & i=1 \\ 0, & i=2 \end{cases} \quad \begin{aligned} & (\because z = \pm 1/2 \text{ で } u_3 = 0 \Rightarrow \partial_i u_3 = 0) \\ & (u_2 = 0, \partial_2 u_3 = 0 \text{ の } z\text{-成分流}) \end{aligned}$$

だが、これがゼロになる条件は $\partial_z u = 0$

N-S方程式から得るロ-10状の対流ポテンシャルに対する式

$$\begin{cases} \frac{1}{\sigma} (\partial_t + \mathbf{u} \cdot \nabla) u = -\partial_n \Pi + \nabla^2 u & \dots \textcircled{1} \\ \frac{1}{\sigma} (\partial_t + \mathbf{u} \cdot \nabla) w = -\partial_z \Pi + R_a \theta + \nabla^2 w & \dots \textcircled{2} \end{cases}$$

から $\partial_z \textcircled{1} - \partial_n \textcircled{2}$ を作る,

$$\begin{aligned} \partial_z u - \partial_n w &= \partial_z (-\partial_z \psi) - \partial_n (\partial_n \psi) = -\nabla^2 \psi \quad \text{ただしこれに注意して} \\ -\frac{1}{\sigma} \partial_t (\nabla^2 \psi) + \frac{1}{\sigma} \{ \partial_z (\mathbf{u} \cdot \nabla) u - \partial_n (\mathbf{u} \cdot \nabla) w \} &= -R_a \partial_n \theta - \nabla^2 (\nabla^2 \psi) \end{aligned}$$

を得る。

$$\therefore \text{ロ-10状の対流ポテンシャル} \begin{cases} u = \pi \psi_0(t) \sin(\pi z) \sin(\delta x) \\ w = \delta \psi_0(t) \cos(\pi z) \cos(\delta x) \end{cases} \quad \text{を代入し、}$$

$$\begin{aligned} (\mathbf{u} \cdot \nabla) u &= \pi \psi_0 \sin(\pi z) \sin(\delta x) \partial_n \{ \pi \psi_0 \sin(\pi z) \sin(\delta x) \} \\ &\quad + \delta \psi_0 \cos(\pi z) \cos(\delta x) \partial_z \{ \pi \psi_0 \sin(\pi z) \sin(\delta x) \} \\ &= \pi^2 \psi_0^2 \delta \sin^2(\pi z) \sin^2(\delta x) \cos(\delta x) \\ &\quad + \pi^2 \psi_0^2 \delta \cos^2(\pi z) \sin^2(\delta x) \cos(\delta x) = \frac{1}{2} \pi^2 \psi_0^2 \delta \sin(2\delta x), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\mathbf{u} \cdot \nabla) w &= \pi \psi_0 \sin(\pi z) \sin(\delta x) \partial_n \{ \delta \psi_0 \cos(\pi z) \cos(\delta x) \} \\ &\quad + \delta \psi_0 \cos(\pi z) \cos(\delta x) \partial_z \{ \delta \psi_0 \cos(\pi z) \cos(\delta x) \} \\ &= -\pi \psi_0^2 \delta^2 \sin(\pi z) \cos(\pi z) \sin^2(\delta x) \\ &\quad - \pi \psi_0^2 \delta^2 \sin(\pi z) \cos(\pi z) \cos^2(\delta x) = -\frac{1}{2} \pi \psi_0^2 \delta^2 \sin(2\pi z) \end{aligned}$$

したがって、 $\sin(2\delta x)$ のみならず $N-S$ 方程式では $\sin(2\pi z)$ に比例する高調波も無視して

$$+\frac{1}{\sigma} \dot{\psi}_0 (\pi^2 + \delta^2) \cos(\pi z) \sin(\delta x) \quad \leftarrow \quad -\frac{1}{\sigma} \partial_t (\nabla^2 \psi)$$

$$= +R_a \delta \theta_1 \cos(\pi z) \sin(\delta x) \quad \leftarrow \quad -R_a \partial_n \theta$$

$$-(\pi^2 + \delta^2)^2 \psi_0 \cos(\pi z) \sin(\delta x) \quad \leftarrow \quad -\nabla^2 (\nabla^2 \psi)$$

$$\therefore \boxed{\frac{1}{\sigma} \dot{\psi}_0 = R_a \frac{\delta \theta_1}{\pi^2 + \delta^2} - (\pi^2 + \delta^2)^2 \psi_0} \quad \text{を得る。}$$

熱輸送の方程式から得られるロール状の対流117-2に対する式

熱輸送の方程式 $\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla\right) \theta - \mathcal{W} = \nabla^2 \theta$ に

ロール状の対流117-2 $\begin{cases} u = \pi \psi_0(t) \sin(\pi z) \sin(\beta x) \\ w = \delta \psi_0(t) \cos(\pi z) \cos(\beta x) \\ \theta = \theta_1(t) \cos(\pi z) \cos(\beta x) + \theta_2(t) \sin(2\pi z) \end{cases}$ を代入

$$\begin{aligned} (\mathbf{u} \cdot \nabla) \theta &= \pi \psi_0 \sin(\pi z) \sin(\beta x) \times \left\{ -\beta \theta_1 \cos(\pi z) \sin(\beta x) \right\} \\ &\quad + \delta \psi_0 \cos(\pi z) \cos(\beta x) \times \left\{ -\pi \theta_1 \sin(\pi z) \cos(\beta x) + 2\pi \theta_2 \cos(2\pi z) \right\} \\ &= -\pi \delta \psi_0 \theta_1 \sin(\pi z) \cos(\pi z) \sin^2(\beta x) \\ &\quad - \pi \delta \psi_0 \theta_1 \sin(\pi z) \cos(\pi z) \cos^2(\beta x) + 2\pi \delta \psi_0 \cos(\pi z) \cos(2\pi z) \cos(\beta x) \\ &= -\pi \delta \psi_0 \theta_1 \frac{\sin(2\pi z)}{2} + \frac{2\pi \delta \psi_0 \theta_2 \cos(2\pi z) + \cos(\pi z)}{2} \cos(\beta x) \end{aligned}$$

において $\cos(3\pi z) \cos(\beta x)$ には比例した高調波を無視する

$$\dot{\theta}_1 \cos(\pi z) \cos(\beta x) + \dot{\theta}_2 \sin(2\pi z) \quad \leftarrow \frac{\partial \theta}{\partial t}$$

$$-\pi \delta \psi_0 \theta_1 \frac{\sin(2\pi z)}{2} + \pi \delta \psi_0 \theta_2 \cos(\pi z) \cos(\beta x) \quad \leftarrow \mathbf{u} \cdot \nabla \theta$$

$$-\delta \psi_0 \cos(\pi z) \cos(\beta x) \quad \leftarrow -\mathcal{W}$$

$$= -(\pi^2 + \delta^2) \theta_1 \cos(\pi z) \cos(\beta x) - 4\pi^2 \theta_2 \sin(2\pi z) \quad \leftarrow \nabla^2 \theta$$

よって

● $\cos(\pi z) \cos(\beta x)$ の係数

$$\begin{aligned} \dot{\theta}_1 + \pi \delta \psi_0 \theta_2 - \delta \psi_0 &= -(\pi^2 + \delta^2) \theta_1 \\ \Leftrightarrow \dot{\theta}_1 &= -\pi \delta \psi_0 \theta_2 + \delta \psi_0 - (\pi^2 + \delta^2) \theta_1 \end{aligned}$$

● $\sin(2\pi z)$ の係数

$$\begin{aligned} \dot{\theta}_2 - \frac{1}{2} \pi \delta \psi_0 \theta_1 &= -4\pi^2 \theta_2 \\ \Leftrightarrow \dot{\theta}_2 &= \frac{1}{2} \pi \delta \psi_0 \theta_1 - 4\pi^2 \theta_2 \end{aligned}$$

を得る。

$X \propto \psi, Y \propto \theta_1, Z \propto \theta_2$ の変数変換による Lorentz モデルの式に帰着

$$t' = (\pi^2 + \delta^2)t, \quad X = \frac{\pi \delta}{\sqrt{2}(\pi^2 + \delta^2)} \psi_0, \quad Y = R_a \frac{\pi \delta^2}{\sqrt{2}(\pi^2 + \delta^2)^3} \theta_1, \quad Z = R_a \frac{\pi \delta^2}{(\pi^2 + \delta^2)^3} \theta_2,$$

$$r = \frac{\delta^2}{(\pi^2 + \delta^2)^3} R_a, \quad b = \frac{4\pi^2}{\pi^2 + \delta^2} \quad \text{変数変換し、以上の対応1107-2に代入式}$$

$$\begin{cases} \frac{1}{\sigma} \dot{\psi}_0 = R_a \frac{\delta \theta_1}{\pi^2 + \delta^2} - (\pi^2 + \delta^2) \psi_0 & \text{--- ①} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \dot{\theta}_1 = -\pi \delta \psi_0 \theta_2 + \delta \psi_0 - (\pi^2 + \delta^2) \theta_1 & \text{--- ②} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \dot{\theta}_2 = \frac{1}{2} \pi \delta \psi_0 \theta_1 - 4\pi^2 \theta_2 & \text{--- ③} \end{cases} \quad \text{を書き改める。}$$

以下、 $(\pi^2 + \delta^2)t$ を (τ) と表す。

$$\text{①に於て} \quad \frac{1}{\sigma} \dot{\psi}_0 = \frac{1}{\sigma} (\tau) \frac{d}{dt'} \left(\frac{\sqrt{2}(\tau)}{\pi \delta} X \right) = \frac{\sqrt{2}(\tau)^2}{\pi \delta} \times \frac{1}{\sigma} \frac{dX}{dt'}$$

$$\frac{\pi \delta}{\sqrt{2}(\tau)^2} \times R_a \frac{\delta \theta_1}{(\tau)} = Y \quad \frac{\pi \delta}{\sqrt{2}(\tau)^2} \times \{ -(\tau) \psi_0 \} = -X \quad \text{代入}$$

$$\boxed{\text{①} \Leftrightarrow \frac{dX}{dt'} = \sigma(Y - X)} \quad \text{を得る。}$$

$$\text{②に於て} \quad \dot{\theta}_1 = (\tau) \frac{d}{dt'} \left(\frac{\sqrt{2}(\tau)^3}{R_a \pi \delta^2} Y \right) = \frac{\sqrt{2}(\tau)^4}{R_a \pi \delta^2} \frac{dY}{dt'}$$

$$\frac{R_a \pi \delta^2}{(\tau)^4} \times (-\pi \delta \psi_0 \theta_2) = - \left(\frac{\pi \delta}{\sqrt{2}(\tau)} \psi_0 \right) \left(\frac{R_a \pi \delta^2}{(\tau)^3} \theta_2 \right) = -XZ$$

$$\frac{R_a \pi \delta^2}{(\tau)^4} \times \delta \psi_0 = \left(\frac{R_a \delta^2}{(\tau)^3} \right) \left(\frac{\pi \delta}{\sqrt{2}(\tau)} \psi_0 \right) = rX, \quad \frac{R_a \pi \delta^2}{\sqrt{2}(\tau)^4} \times \{ (\tau) \theta_1 \} = -Y \quad \text{代入}$$

$$\boxed{\text{②} \Leftrightarrow \frac{dY}{dt'} = -XZ + rX - Y} \quad \text{を得る。}$$

$$\text{③に於て} \quad \dot{\theta}_2 = (\tau) \frac{d}{dt'} \left(\frac{(\tau)^3}{R_a \pi \delta^2} Z \right) = \frac{(\tau)^4}{R_a \pi \delta^2} \frac{dZ}{dt'}$$

$$\frac{R_a \pi \delta^2}{(\tau)^4} \times \frac{1}{2} \pi \delta \psi_0 \theta_1 = \left(\frac{\pi \delta}{\sqrt{2}(\tau)} \psi_0 \right) \left(\frac{R_a \pi \delta^2}{\sqrt{2}(\tau)^3} \theta_1 \right) = XY$$

$$\frac{R_a \pi \delta^2}{(\tau)^4} \times (-4\pi^2 \theta_2) = - \left(\frac{4\pi^2}{(\tau)} \right) \left(\frac{R_a \pi \delta^2}{(\tau)^3} \theta_2 \right) = -bZ \quad \text{代入}$$

$$\boxed{\text{③} \Leftrightarrow \frac{dZ}{dt'} = XY - bZ} \quad \text{を得る。}$$

付録 A Liouville の定理

Liouville の定理の証明は、例えば文献 [1, pp.184–186] に見られる．ここでは文献 [2, pp.68–72] にならった証明を載せる．以下の証明は Hamilton の正準方程式に基づいており、それ故、必ずしも粒子系を想定する必要はなく、またデカルト座標に限らず、一般座標と共役な運動量に対しても適用できる．

一般に n 次元空間の動点 $\mathbf{X}(t) = (X_1(t), \dots, X_n(t))$ が速度場

$$\frac{d\mathbf{X}}{dt} = \mathbf{f}(\mathbf{X})$$

に導かれて運動するとき、動点の集合に固定した領域 $\Delta(t)$ の体積 $|\Delta(t)|$ の時間変化率は

$$\frac{d}{dt}|\Delta(t)| = \int_{\Delta(t)} d^n X \operatorname{div} \mathbf{f}, \quad \operatorname{div} \mathbf{f} = \sum_{k=1}^n \frac{\partial f_k}{\partial X_k} \quad (6)$$

で与えられる．これは速度場のわき出しが体積の膨張率となることを表しており、直観的にもっともらしい．実際に上式 (6) が成り立つことを付録 A.1 で証明する．

さて、 N 粒子系の位相空間としてまずは $n = 6N$ 次元の Γ 空間を考えよう． $a (= 1, \dots, N)$ 番目の粒子の位置と運動量をそれぞれ $\mathbf{r}_a, \mathbf{p}_a$ とすると、系の状態は空間座標と運動量の組

$$\mathbf{X} = (q, p) = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$$

を座標とする Γ 空間の 1 点として表される．ここで Hamilton の正準方程式

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (i = 1, \dots, 3N)$$

(ただし H は系のハミルトニアン) に従う複数の動点から成る Γ 空間の領域 $\Gamma(t)$ を考えると、今の場合

$$\operatorname{div} \mathbf{f} = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} - \frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_i} \right) = 0$$

が対応するので、 $d|\Gamma(t)|/dt = 0$ となる．すなわち位相空間の体積は不変である (Liouville の定理)．

次に粒子間相互作用がないとして、同一のハミルトニアン H によって記述される N 粒子系を $n = 6$ 次元の μ 空間 (\mathbf{x}, \mathbf{p}) において考える．このとき Γ 空間で考えた点の集合は異なる系を表していたのに対し、 μ 空間における複数の点は現実の個々の粒子と見なされる．ただし N 個の粒子は密に分布しており、 μ 空間を運動する流体の塊と見なせるものとし、その体積を $\mu(t)$ とする．するとやはり

$$\operatorname{div} \mathbf{f} = \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial \dot{x}_i}{\partial x_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) = \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial^2 H}{\partial x_i \partial p_i} - \frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial x_i} \right) = 0, \quad \therefore \frac{d}{dt}|\mu(t)| = 0$$

となって、 μ 空間の位相体積も不変である．実際、これは形式的には Γ 空間の体積変化率を、特に 1 粒子系に対して書いた式と見なせる．

■力が速度に依る場合 実際は個々の粒子に作用する力が粒子の速度に依存する場合、Liouville の定理は一般には成り立たない．このことを付録 A.2 で確かめる．上記の Liouville の定理の証明と一見矛盾する結果となるのは次の事情による．すなわち力が速度 (運動量) に依存するとき、粒子の正準運動量は力学的運動量とは

異なり得る．とことが Hamilton 方程式における運動量変数は正準運動量であって力学的運動量ではないから，空間座標と力学的運動量によって張られる位相空間の体積に対して，上記の証明は適用できない．

速度に依存する力の重要な例として，荷電粒子が磁場から受ける Lorentz 力が挙げられる．実は Lorentz 力に対しては，結果的に Liouville の定理が成り立つことを付録 A.3 で示す．

A.1 体積変化率の公式 (6) の証明

まず一般に $n \times n$ の行列 A と単位行列 E に対して，

$$\det(E + tA) = 1 + t\text{Tr}A + O(t^2) \quad (7)$$

が成り立つ [2, pp.70–71]．実際， $\varepsilon^{1\dots n} = 1$ を満たす反対称テンソル $\varepsilon^{i_1\dots i_n}$ を用いて行列式を定義に従って計算すると，

$$\begin{aligned} & \det(E + tA) \\ &= \varepsilon^{i_1\dots i_n} (E + tA)_{1i_1} \cdots (E + tA)_{ni_n} \\ &= \varepsilon^{i_1\dots i_n} \delta_{1i_1} \cdots \delta_{ni_n} \\ & \quad + \varepsilon^{i_1\dots i_n} \{ (A_{1i_1} \delta_{2i_2} \cdots \delta_{ni_n}) + (\delta_{1i_1} A_{2i_2} \delta_{3i_3} \cdots \delta_{ni_n}) + \cdots + (\delta_{1i_1} \cdots \delta_{n-1, i_{n-1}} A_{ni_n}) \} t + O(t^2) \\ &= \varepsilon^{1\dots n} + (\varepsilon^{i_1 2 \cdots n} A_{1i_1} + \varepsilon^{1 i_2 3 \cdots n} A_{2i_2} + \cdots + \varepsilon^{1 \cdots (n-1) i_n} A_{ni_n}) t + O(t^2) \\ &= 1 + \varepsilon^{1\dots n} (A_{11} + A_{22} + \cdots + A_{nn}) t + O(t^2) \\ &= 1 + (\text{Tr}A) t + O(t^2) \end{aligned}$$

となる．

ここで動点の時刻 t_0 における初期位置 \mathbf{X} から時刻 $t = t_0 + \Delta t$ における位置 $\mathbf{X}(t)$ への変化を座標変換と見なして，体積を

$$|\Delta(t)| = \int_{\Delta(t_0)} \frac{\partial(\mathbf{X}(t))}{\partial(\mathbf{X})} d^n X \quad (8)$$

と書く．上記の公式 (7) を適用すると，上式右辺における Jacobian は

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\mathbf{X}(t))}{\partial(\mathbf{X})} &= \det \left(E + \left(\frac{\partial f^i(\mathbf{X})}{\partial X^j} \right) \Delta t + O(\Delta t^2) \right) \\ &= 1 + \text{Tr} \left(\frac{\partial f^i(\mathbf{X})}{\partial X^j} \right) \Delta t + O(\Delta t^2) \\ &= 1 + (\text{div} \mathbf{f}) \Delta t + O(\Delta t^2) \end{aligned}$$

と計算される．よって式 (6):

$$\left. \frac{d}{dt} |\Delta(t)| \right|_{t=t_0} = \int_{\Delta(t_0)} (\text{div} \mathbf{f}) d^n X$$

を得る．

なお $n = 3$ 次元空間では，流体の有限の領域 V にわたる速度場 \mathbf{v} の積分は発散定理により

$$\int_V (\nabla \cdot \mathbf{v}) d^3 x = \int_S \mathbf{v} \cdot d\mathbf{S}$$

と書き換えられる (ただし S は V の表面， $d\mathbf{S}$ は面積要素ベクトル)．これは右辺を見ると分かるように，確かに流体 V の体積変化を表している．

A.2 力が速度に依る場合

$6N$ 次元の Γ 空間における動点 $\mathbf{X}(t) = (q, p)$ に対して、付録 A.1 の体積 (8) における Jacobian を直接的に評価しよう。各粒子の質量を m 、位置を \mathbf{x} 、運動量を \mathbf{p} とし、粒子に作用する力を \mathbf{F} と書く (ここで粒子を指定する添字は省略している)。まず簡単のために運動量の非相対論的表式 $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$ を利用すると、

$$\mathbf{x}(t) = \mathbf{x}(t_0) + \frac{\mathbf{p}(t_0)}{m}\Delta t + O(\Delta t^2), \quad \mathbf{p}(t) = \mathbf{p}(t_0) + \mathbf{F}(t_0)\Delta t + O(\Delta t^2)$$

であり、Jacobi 行列は

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial q(t)}{\partial q(t_0)} & \frac{\partial q(t)}{\partial p(t_0)} \\ \frac{\partial p(t)}{\partial q(t_0)} & \frac{\partial p(t)}{\partial p(t_0)} \end{pmatrix} = 1 + A\Delta t + O(\Delta t^2), \quad A \equiv \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{\partial p} \\ \frac{\partial F}{\partial x} & \frac{\partial F}{\partial p} \end{pmatrix}$$

となる。ただし各シンボル $(\partial q(t)/\partial q(t_0)), \dots$ はそれぞれ $3N \times 3N$ の行列であり、例えば $\frac{\partial F}{\partial p}$ については、各粒子に対して定義される 3×3 の行列

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial F_i}{\partial p_j} \end{pmatrix}$$

が N 個、対角部分に並んでいる。付録 A.1 で示した公式 (7) を適用すると、Jacobian は

$$J = \frac{\partial(q(t), p(t))}{\partial(q(t_0), p(t_0))} = 1 + \sum_{N \text{ 粒子}} \sum_{k=1}^3 \frac{\partial F_k}{\partial p_k} \Delta t + O(\Delta t^2)$$

と計算される。すると粒子に働く力が

$$\sum_{k=1}^3 \frac{\partial F_k}{\partial p_k} = 0$$

を満たさない限り、位相空間を運動する領域の体積は不変に保たれない。特に運動量 \mathbf{p} に依らない力 \mathbf{F} に対しては、条件 $\sum_{k=1}^3 \frac{\partial F_k}{\partial p_k} = 0$ が満たされるので、位相体積は不変となる (Liouville の定理)。

同じ事情は相対論的力学においても成り立つ。粒子の 4 元運動量を $p = (p^0, \mathbf{p})$ 、 \mathbf{F} を運動量の座標時間による微分 $d\mathbf{p}/dt$ と等置される力とすると、座標で測った粒子の速度は $\mathbf{v} = c\mathbf{p}/p^0$ なので、

$$\mathbf{x}(t) = \mathbf{x}(t_0) + \frac{c\mathbf{p}(t_0)}{p^0}\Delta t + O(\Delta t^2), \quad \mathbf{p}(t) = \mathbf{p}(t_0) + \mathbf{F}(t_0)\Delta t + O(\Delta t^2)$$

となる。すると同様の表記で、やはり

$$A = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{c\mathbf{p}}{p^0} \right) \\ \frac{\partial F}{\partial x} & \frac{\partial F}{\partial p} \end{pmatrix}, \quad J = \det(E + A\Delta t) + O(\Delta t^2) = 1 + \sum_{N \text{ 粒子}} \sum_{k=1}^3 \frac{\partial F_k}{\partial p_k} \Delta t + O(\Delta t^2)$$

が得られる*3。

*3 ただしここでは符号系 $(-+++)$ を持つ計量テンソルを想定して、反変ベクトルの空間成分の添字を下付きにしてある。

A.3 Lorentz 力

電荷 e が磁束密度 \mathbf{B} から受ける Lorentz 力

$$\mathbf{F} = e\mathbf{v} \times \mathbf{B}$$

に対しては、付録 A.2 で見た条件 $\sum_{k=1}^3 \frac{\partial F_k}{\partial p_k} = 0$ が満たされるので、Liouville の定理は結果的に正しい。実際、粒子の速度の非相対論的な表式 $\mathbf{v} = \mathbf{p}/m$ に対して、このことは次のように確かめられる。

$$F_k = \varepsilon_{krs} \frac{p_r}{m} B_s, \quad \therefore \frac{\partial F_k}{\partial p_i} = \varepsilon_{krs} \frac{\delta_{ir}}{m} B_s = \varepsilon_{kis} \frac{B_s}{m}, \quad \therefore \frac{\partial F_k}{\partial p_k} = \varepsilon_{kks} \frac{B_s}{m} = 0.$$

相対論的力学においても、同じ結果が得られる。 $\mathbf{F} = e\mathbf{v} \times \mathbf{B}$ は運動量の座標時間による微分 $d\mathbf{p}/dt$ と等置される通常の力の正しい表式となっており、単に座標で測った速度を相対論的表式 $\mathbf{v} = \mathbf{p}/m$ に置き換えれば良い。すると

$$\frac{\partial F_i}{\partial p_i} = \frac{\partial}{\partial p_i} (\varepsilon_{ijk} v_j B_k) = c\varepsilon_{ijk} \left(\frac{\partial}{\partial p_i} \frac{p_j}{p^0} \right)$$

の最右辺において

$$\frac{\partial}{\partial p_i} \frac{p_j}{p^0} = \frac{\delta_{ij}}{p^0} + p_j \left\{ -\frac{1}{(p^0)^2} \right\} \frac{p_i}{p_0} = \frac{\delta_{ij}}{p^0} - \frac{p_i p_j}{(p^0)^3} \quad (\because p^0 = \sqrt{(mc)^2 + \mathbf{p}^2})$$

は添字 i, j に関して対称であり、 ε_{ijk} は添字 i, j に関して反対称なので、 $\frac{\partial F_i}{\partial p_i} = 0$ となる。

付録 B Boltzmann 方程式

ここでは剛体球モデルに依らない Boltzmann 方程式の導出を載せておく。

B.1 Boltzmann 方程式の古典的導出

Boltzmann による Boltzmann 方程式の導出は、以下の 2 つの仮定に基づいている。

1. 同時に相互作用する粒子は 2 つまでである、
すなわち衝突は 2 粒子だけを含むような短時間の事象であること。
→ 希薄な気体にしか適用できない (高密度では 3 粒子以上の相互作用が顕著になる)。
2. Stosszahlansatz または分子カオスの仮定、すなわち粒子は統計的性質に従うこと (後述)。
→ 短い時間に衝突する粒子数の“期待値”は計算できる。

後者の統計的仮定が Boltzmann 方程式を時間に関して不可逆にすることがよく知られている。

分布関数の導入

時刻 t に位置 \mathbf{r} の周りの範囲 d^3r 、速度 \mathbf{c}_i の周りの範囲 d^3c_i に含まれる i 種類目の分子数 (期待値) を

$$f_i(\mathbf{r}, \mathbf{c}_i, t) d^3r d^3c_i$$

と書いて、分布関数 $f_i(\mathbf{r}, \mathbf{c}_i, t)$ を定義する。[速度に添字 i を付けているのは、一般には分子の種類 i ごとに作用する外力 \mathbf{F}_i が異なるため、それによってもたらされる加速度 $\dot{\mathbf{c}}_i$ も異なることを忘れないためであると考えれば良い。] Boltzmann による古典的な議論を用いて、分布関数の時間発展を記述する Boltzmann 方程式の導出を行う。

衝突項の導入

化学種 i の分子の質量を m_i とし、分子 i の受ける外力 \mathbf{F}_i は速度 \mathbf{c}_i に依らないものとする。このとき衝突が起きなければ、位相空間 [位置と速度から成る 6 次元の“ μ 空間”] を運動する粒子群に固定した領域の体積は変わらない (Liouville の定理、付録 A 参照)。また着目している領域は常に同じ粒子のみから構成されているから、そこに含まれる粒子数は変わらない。よって運動する粒子群の塊の位置で見た、位相空間の粒子数密度の時間変化率は

$$\frac{Df_i}{Dt} = \frac{\partial f_i}{\partial t} + \mathbf{c}_i \cdot \frac{\partial f_i}{\partial \mathbf{r}_i} + \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} \cdot \frac{\partial f_i}{\partial \mathbf{c}_i} = 0$$

である。ここで

$$\frac{Df_i}{Dt} = \left(\frac{\partial f_i}{\partial t} \right)_{\text{coll}}$$

と書いて、単位時間当たりの粒子数変化に対する衝突の寄与 $(\partial f_i / \partial t)_{\text{coll}}$ を定義する。この衝突項の形を定め、分布関数の時間発展方程式を完成させることが以下の目標となる。

Euler 的な見方を經由した手堅い議論 衝突がなければ分布関数は物質微分 $Df_i/Dt = 0$ を満たす。これを

Euler 的な表現

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} = -\mathbf{c}_i \cdot \frac{\partial f_i}{\partial \mathbf{r}_i} - \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} \cdot \frac{\partial f_i}{\partial \mathbf{c}_i}$$

に移行すると、位相空間に固定した単位体積中の粒子数が、移流によって単位時間に上式だけ変化することになる。衝突がある場合には、粒子数の変化に対する寄与として、右辺の移流項に衝突項 $(\partial f_i / \partial t)_{\text{coll}}$ を加えて Boltzmann 方程式

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} + \mathbf{c}_i \cdot \frac{\partial f_i}{\partial \mathbf{r}_i} + \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} \cdot \frac{\partial f_i}{\partial \mathbf{c}_i} = \left(\frac{\partial f_i}{\partial t} \right)_{\text{coll}}$$

とすれば良い。これは改めて Lagrange 的な見方に戻れば、結果的に $Df_i/Dt = (\partial f_i / \partial t)_{\text{coll}}$ と書ける。

時刻 t から単位時間のうちに、衝突によって

- 位相空間の要素 $d^3r d^3c_i$ に入る粒子数を $\Gamma_i^+ d^3r d^3c_i$
- 位相空間の要素 $d^3r d^3c_i$ を出る粒子数を $\Gamma_i^- d^3r d^3c_i$

と書くと (d^3c_i は十分小さく、衝突する粒子の両方がこの範囲に含まれるものはないとする),

$$\left(\frac{\partial f_i}{\partial t} \right)_{\text{coll}} d^3r d^3c_i = (\Gamma_i^+ - \Gamma_i^-) d^3r d^3c_i$$

である。さらに粒子 j との衝突による f_i の増加量 Γ_{ij}^+ と減少量 Γ_{ij}^- を定義すると、

$$\Gamma_i^+ = \sum_j \Gamma_{ij}^+, \quad \Gamma_i^- = \sum_j \Gamma_{ij}^-$$

と分解される。そこで気体は希薄であり、それ故、2 体衝突だけを考慮すればよいものと仮定して、 Γ_{ij}^\pm を f_i の関数としてあからさまに表そう。

弾性衝突に関する Liouville の法則

準備として化学種 1,2 の分子の 2 体衝突について調べ、弾性衝突に関する Liouville の法則を導く。[Boltzmann 方程式の導出において増加量 Γ_{ij}^+ の表式を得ることは 1 つの難所であり、以下で見るように Γ_{ij}^+ の積分変数を書き換えるのに Liouville の法則が有用となる.]

2 分子を質点とし、粒子間力は中心力であるとする。また外力は粒子間力に比べて小さいものとし、[短時間における衝突を考える際には] 無視できるものとする。[短距離の相互作用を考えれば] 相互作用は粒子が互いにある程度近づいた短時間のうちに行われ (衝突に対応)、粒子がある程度離れると事実上、互いに影響を感じなくなる (衝突前後の始・終状態に対応)。2 粒子の質量を順に m_1, m_2 、衝突前の速度を $\mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2$ 、衝突後の速度を $\mathbf{c}_1', \mathbf{c}_2'$ とする。運動量保存則より重心の速度

$$\mathbf{V} = \frac{m_1 \mathbf{c}_1 + m_2 \mathbf{c}_2}{m_1 + m_2} = \frac{m_1 \mathbf{c}_1' + m_2 \mathbf{c}_2'}{m_1 + m_2}$$

は一定である。衝突前後の相対速度

$$\mathbf{v} = \mathbf{c}_2 - \mathbf{c}_1, \quad \mathbf{v}' = \mathbf{c}_2' - \mathbf{c}_1'$$

と重心の速度 \mathbf{V} を用いると、2 粒子の速度は

$$\begin{aligned} \mathbf{c}_1 &= \mathbf{V} - \frac{m_2}{m_1 + m_2} \mathbf{v}, & \mathbf{c}_2 &= \mathbf{V} + \frac{m_1}{m_1 + m_2} \mathbf{v}, \\ \mathbf{c}_1' &= \mathbf{V} - \frac{m_2}{m_1 + m_2} \mathbf{v}', & \mathbf{c}_2' &= \mathbf{V} + \frac{m_1}{m_1 + m_2} \mathbf{v}' \end{aligned}$$

と表される。2行目の式における \mathbf{V} を具体的に書くと、連立方程式

$$\begin{aligned} \mathbf{c}_1' &= \frac{m_1}{m_1 + m_2} \mathbf{c}_1 + \frac{m_2}{m_1 + m_2} \mathbf{c}_2 - \frac{m_2}{m_1 + m_2} \mathbf{v}', \\ \mathbf{c}_2' &= \frac{m_1}{m_1 + m_2} \mathbf{c}_1 + \frac{m_2}{m_1 + m_2} \mathbf{c}_2 + \frac{m_1}{m_1 + m_2} \mathbf{v}', \\ \mathbf{v} &= \mathbf{c}_2 - \mathbf{c}_1 \end{aligned}$$

を得る。これは変数の線形変換 $(\mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2, \mathbf{v}') \rightarrow (\mathbf{c}_1', \mathbf{c}_2', \mathbf{v})$ を表す式と見なせる。[この変換は変換前後の変数の組 $(\mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2, \mathbf{v}')$, $(\mathbf{c}_1', \mathbf{c}_2', \mathbf{v})$ のそれぞれに、衝突前後の量が混在した形となっている。これは衝突前の速度 $\mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2$ に加えて、衝突後の相対速度 \mathbf{v}' を指定してはじめて、衝突後の速度 $\mathbf{c}_1', \mathbf{c}_2'$ が決まるという事情による.]

逆変換は単に上式において、プライムの付いた量とプライムの付いていない量を入れ替えれば得られる。よって変換と逆変換とで、変換係数は同じであることが分かる。[ここで線形変換 $x_i' = a_{ij}x_j$ における定数係数 $a_{ij} = (\partial x_i' / \partial x_j)$ は Jacobi 行列の成分に他ならないことを思い出そう.] すると変換 $(\mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2, \mathbf{v}') \rightarrow (\mathbf{c}_1', \mathbf{c}_2', \mathbf{v})$ とその逆変換に関する Jacobi 行列をそれぞれ

$$\frac{\partial(\mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2, \mathbf{v}')}{\partial(\mathbf{c}_1', \mathbf{c}_2', \mathbf{v})} = J, \quad \frac{\partial(\mathbf{c}_1', \mathbf{c}_2', \mathbf{v})}{\partial(\mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2, \mathbf{v}')} = J^{-1}$$

と書くと、 $J = J^{-1}$ の関係がある。 $J = J^{-1}$ とより $J = 1$ となるので、積分の変数変換の規則

$$d^3c_1 d^3c_2 d^3v' = d^3c_1' d^3c_2' d^3v$$

が見出される。

ここで弾性衝突を仮定しよう。よく知られているように、2粒子の全運動エネルギーは重心運動のエネルギーと相対運動のエネルギーに分けることができ、運動量保存則の下で重心運動のエネルギーは不変である。弾性衝突は、相対運動のエネルギーも不変となる場合に対応する [1, pp.34-35]。このとき相対速度は大きさが変わらず ($v = v'$)、向きだけが変わる。すると上式は

$$d^3c_1 d^3c_2 d\mathbf{o}' = d^3c_1' d^3c_2' d\mathbf{o}$$

に簡略化される。ここに $d\mathbf{o}, d\mathbf{o}'$ は相対速度 \mathbf{v}, \mathbf{v}' の立体角要素であり、これは弾性衝突に関する Liouville の法則と呼ばれる。

衝突の寄与 Γ_i^\pm の評価

位置と速度の範囲 d^3r, d^3c_1 に含まれる化学種 1 の分子 (粒子 1) と、速度の範囲 d^3c_2 に含まれる化学種 2 の分子 (粒子 2) の衝突を考える。個数

$$f_1(\mathbf{r}, \mathbf{c}_1, t) d^3r d^3c_1$$

だけある粒子 1 の 1 つが原点 O に静止しており、ここに粒子 2 が相対速度 \mathbf{v} で入射する実験室系をとる。粒子 2 の衝突後の速度 \mathbf{v}' は、大きさ $v' = v$ が不変なので、図 3 のような散乱角 χ と方位角 ε だけで指定される。粒子 2 がこれらの範囲 $d\chi$ と $d\varepsilon$ のなかに散乱されるには、入射ビームの同じ方位角の範囲 $d\varepsilon$ において、衝突パラメーター b の対応する範囲 db を持つ断面積 $bdbd\varepsilon$ を通過しなければならない。そのうち微小時間 dt のあいだに 1 つの粒子 1 と衝突する粒子 2 は、底面 $bdbd\varepsilon$ と高さ vdt を持つ空間的な体積 $vbdbd\varepsilon dt$ の“衝突シリンダー”に含まれ、個数

$$f_2(\mathbf{r}, \mathbf{c}_1, t) vbdbd\varepsilon d^3c_2 dt$$

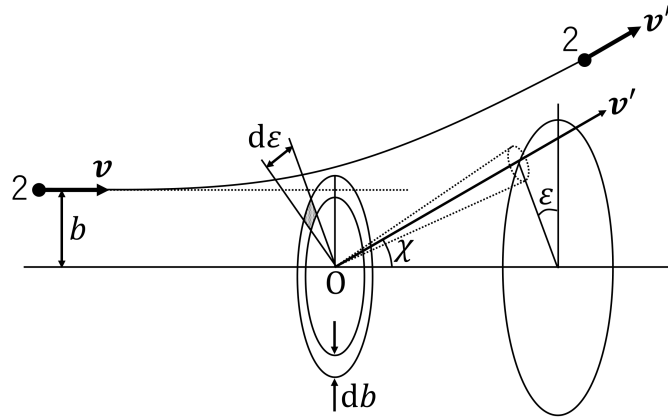


図3 粒子1の静止系における粒子2の散乱と微分断面積

だけあるので [f_2 の引数は粒子1と同じ位置 \mathbf{r} で評価して良い], 時間 dt のうちに起きる, 考えている衝突 (粒子2が断面積 $bdbd\epsilon$ を通過する) の回数は

$$f_1(\mathbf{r}, \mathbf{c}_1, t) f_2(\mathbf{r}, \mathbf{c}_2, t) v b d b d \epsilon d^3 c_1 d^3 c_2 d^3 r dt$$

と表される. ここで異なる速度範囲に属する分子の与えられた体積要素における衝突回数の期待値は統計的に計算できるという, Stosszahlansatz の仮定 (「衝突回数の仮定」のドイツ語) を用いた. すなわち2粒子の位置は無相関であり, 粒子2の位置は粒子1の位置によらないと暗に仮定している*4. 方程式の不可逆性はこの仮定に由来している [結局, 不可逆性は Boltzmann 方程式の衝突項が担う]. 粒子2との衝突によって時間 dt のうちに範囲 $d^3 r, d^3 c_1$ から失われる粒子1の総数 $\Gamma_{12}^- d^3 r, d^3 c_1 dt$ は, 上式を $\mathbf{c}_2, b, \epsilon$ にわたって積分して得られるから,

$$\Gamma_{12}^- = \int_{\mathbf{c}_2, b, \epsilon} f_1(\mathbf{r}, \mathbf{c}_1, t) f_2(\mathbf{r}, \mathbf{c}_2, t) v b d b d \epsilon d^3 c_2.$$

粒子 j との衝突による f_i の減少量 Γ_{ij}^- も, 添字を単純に置き換えた同様の表現によって与えられる.

次に Γ_{12}^+ の表式を求めたい. 衝突後の粒子1の速度が $d^3 c_1$ の範囲に入るには, 先ほどの衝突 $(\mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2) \rightarrow (\mathbf{c}_1', \mathbf{c}_2')$ と逆の衝突 $(\mathbf{c}_1', \mathbf{c}_2') \rightarrow (\mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2)$ を考えれば良い. [順の衝突 $(\mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2) \rightarrow (\mathbf{c}_1', \mathbf{c}_2')$ を時間反転した衝突 $(-\mathbf{c}_1', -\mathbf{c}_2') \rightarrow (-\mathbf{c}_1, -\mathbf{c}_2)$ に, さらに空間反転を施すと逆の衝突 $(\mathbf{c}_1', \mathbf{c}_2') \rightarrow (\mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2)$ が得られる [3, § 2]. そこで粒子1の静止系の図3において時間反転と空間反転を施すと,] 逆の衝突では粒子2は衝突パラメーターがもともと同じく b から $b + db$ であり, 通過する断面積の方位角は原点に関して対称な位置 $-\epsilon$ から $-\epsilon - d\epsilon$ となる. これを踏まえると, 粒子2の通過する断面積の範囲を固定したとき, 短い時間 dt における位置と速度の範囲 $d^3 r, d^3 c_1'$ に含まれる粒子1と, 速度の範囲 $d^3 c_2'$ に含まれる粒子2の衝突回数は, これまでの議論より,

$$f_1(\mathbf{r}, \mathbf{c}_1', t) f_2(\mathbf{r}, \mathbf{c}_2', t) v b d b d \epsilon d^3 c_1' d^3 c_2' d^3 r dt$$

と表される. Liouville の法則をもちいると, これは対応する終状態の速度範囲 $d^3 c_1, d^3 c_2$ を用いて

$$f_1(\mathbf{r}, \mathbf{c}_1', t) f_2(\mathbf{r}, \mathbf{c}_2', t) v b d b d \epsilon d^3 c_1 d^3 c_2 d^3 r dt$$

*4 気体が希薄であれば, 1度衝突して相関を持った粒子が再び衝突する場合を確率的に無視できるから, この仮定が正当化される. このとき1粒子分布関数のみによって系を記述できる [2, pp.66-67].

と書き換えられる．粒子 2 との衝突によって時間 dt のうちに範囲 d^3r, d^3c_1 に飛び込む粒子 1 の総数 $\Gamma_{12}^+ d^3r, d^3c_1 dt$ は，上式を $\mathbf{c}_2, b, \varepsilon$ にわたって積分して得られるから，

$$\Gamma_{12}^+ = \int_{\mathbf{c}_2, b, \varepsilon} f_1(\mathbf{r}, \mathbf{c}_1', t) f_2(\mathbf{r}, \mathbf{c}_2', t) v b d b d \varepsilon d^3 c_2.$$

Boltzmann 方程式

以上から定まる衝突項を用いると，分布関数 f_i の時間発展方程式として Boltzmann 方程式

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{c}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} + \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{c}_i} \right) f_i = \sum_j \int (f_i' f_j' - f_i f_j) v b d b d \varepsilon d^3 c_j$$

が得られる．ここに

$$f_i \equiv f_i(\mathbf{r}, \mathbf{c}_i, t), \quad f_j \equiv f_j(\mathbf{r}, \mathbf{c}_j, t), \quad f_i' \equiv f_i(\mathbf{r}, \mathbf{c}_i', t), \quad f_j' \equiv f_j(\mathbf{r}, \mathbf{c}_j', t)$$

である．あるいは粒子 i の静止系において粒子 j が散乱される方向 (散乱角 χ) の立体角 $d\Omega$ に対応する微分断面積

$$d\sigma_{ij} = \sigma_{ij} d\Omega = b d b d \varepsilon$$

(それは入射速度 v と散乱角 χ の関数である) を用いると，

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{c}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} + \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{c}_i} \right) f_i = \sum_j \int (f_i' f_j' - f_i f_j) v \sigma_{ij} d\Omega d^3 c_j$$

を得る．[この結論はエネルギー・運動量保存則に基づく運動学 (および Boltzmann の仮定) だけから導かれており，具体的な物理 (相互作用の種類) は断面積の中に入る.]

最後に単一成分の気体を想定して Boltzmann 方程式を書くと，

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{c} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{c}} \right) f &= \int (f' f_1' - f f_1) v b d b d \varepsilon d^3 c_1, \\ \text{または} \quad \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{c} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{c}} \right) f &= \int (f' f_1' - f f_1) v \sigma d\Omega d^3 c_1 \end{aligned}$$

となる [ここでは分布関数の添字 1 は気体の種類ではなく，引数の速度の違いを表している].

B.2 量子論を援用した Boltzmann 方程式の導出

粒子の衝突 (反応) を古典的に記述する場合にも，量子力学的に記述する場合にも，Boltzmann 方程式は以下のように導出できる [3, § 2 § 3].

粒子系の分布関数 f が依存する変数のうち，空間座標を除いた変数の組を Γ で表す． Γ の周りの範囲 $d\Gamma$ に含まれる粒子と Γ_1 の周りの範囲 $d\Gamma_1$ に含まれる粒子が衝突して，それぞれ Γ の範囲 $d\Gamma', d\Gamma_1'$ に移るような反応 $\Gamma, \Gamma' \rightarrow \Gamma_1, \Gamma_1'$ を考える．空間の単位体積において単位時間にこの反応が起きる回数は，単位体積における始状態の粒子数 $f(t, \mathbf{r}, \Gamma) d\Gamma, f(t, \mathbf{r}, \Gamma_1) d\Gamma_1$ と終状態の範囲 $d\Gamma', d\Gamma_1'$ に比例するので，

$$w(\Gamma', \Gamma_1'; \Gamma, \Gamma_1) f f_1 d\Gamma d\Gamma_1 d\Gamma' d\Gamma_1'$$

と書ける (以降， $f_1 \equiv f(t, \mathbf{r}, \Gamma_1), f' \equiv f(t, \mathbf{r}, \Gamma')$ などと略記). [この式は $d\Gamma$ の因子が始状態と終状態に関して対称的となっており，すぐ後で見ると，このため逆の衝突の回数を容易に書き下すことができる.]

このとき与えられた Γ に対して, $\Gamma_1, \Gamma', \Gamma_1'$ の可能な全ての値に関して, 単位時間に体積 dV の中で起きる反応 $\Gamma, \Gamma_1 \rightarrow \Gamma', \Gamma_1'$ の総数は

$$dV d\Gamma \int w(\Gamma', \Gamma_1'; \Gamma, \Gamma_1) f f_1 d\Gamma_1 d\Gamma' d\Gamma_1'$$

で与えられる. (同じ条件で) 反応 $\Gamma', \Gamma_1' \rightarrow \Gamma, \Gamma_1$ の総数は

$$dV d\Gamma \int w(\Gamma, \Gamma_1; \Gamma', \Gamma_1') f' f_1' d\Gamma_1 d\Gamma' d\Gamma_1'$$

である. よって輸送方程式

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla f + \mathbf{F} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} = C(f) \quad (9)$$

における衝突項はひとまず

$$C(f) = \int (w' f' f_1' - w f f_1) d\Gamma_1 d\Gamma' d\Gamma_1', \quad w \equiv w(\Gamma', \Gamma_1'; \Gamma, \Gamma_1), \quad w' \equiv w(\Gamma, \Gamma_1; \Gamma', \Gamma_1') \quad (10)$$

と書ける.

衝突項をさらに書き換えるために, w に対するユニタリー性の条件を考慮する. 2つの分子を含む始状態 i と終状態 n を持つ反応の S 行列要素を S_{ni} と書くと^{*5}, S 行列のユニタリー性は

$$\delta_{ik} = \sum_n S_{in}^\dagger S_{nk} = \sum_n S_{ni}^* S_{nk}, \quad \delta_{ik} = \sum_n S_{in} S_{nk}^\dagger = \sum_n S_{in} S_{kn}^*$$

と表され, $i = k$ とおくと

$$1 = \sum_n |S_{ni}|^2, \quad 1 = \sum_n |S_{in}|^2$$

が得られる. 第1式は与えられた始状態 i から可能な全ての終状態 n への遷移確率の和が1になることを意味しており, 第2式によれば全ての可能な始状態 n から与えられた終状態 i への遷移確率の和も1となる. これら2式の最右辺を等置して, 共通して含まれる $n = i$ の項を除くと,

$$\sum_{n(\neq i)} |S_{ni}|^2 = \sum_{n(\neq i)} |S_{in}|^2$$

が成り立つことになる. これは w に対する条件

$$\int w(\Gamma', \Gamma_1'; \Gamma, \Gamma_1) d\Gamma' d\Gamma_1' = \int w(\Gamma, \Gamma_1; \Gamma', \Gamma_1') d\Gamma' d\Gamma_1' \quad (11)$$

を意味する.

これを踏まえて衝突項 (10) にもどると, 被積分関数の第2項は f と f_1 が変数 Γ', Γ_1' に依らないから, Γ', Γ_1' に関する積分をとり出すと

$$- \int w d\Gamma' d\Gamma_1'$$

である. そこでユニタリー性の条件 (11) を用いてこれを書き換えると, 衝突項は

$$C(f) = \int w'(f' f_1' - f f_1) d\Gamma_1 d\Gamma' d\Gamma_1' \quad (12)$$

^{*5} 始・終状態は2粒子が十分に離れており, 相互作用を行っていないと見なせる時刻 $t = \pm\infty$ に設定される. 時刻 $t = -\infty$ から $t = \infty$ への時間発展演算子 S は S 演算子と呼ばれ, 始状態 $|i\rangle$ から時間発展した系の状態 $S|i\rangle$ を終状態 $|n\rangle$ に見出す確率振幅は行列要素 $S_{ni} = \langle n|S|i\rangle$ に他ならない. S_{ni} を要素に持つ行列 \hat{S} を S 行列と呼ぶ (しばしば演算子 S も単に S 行列と呼ばれる).

と書き換えられる。これを輸送方程式 (9) に代入して Boltzmann 方程式

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla f + \mathbf{F} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} = \int w'(f' f_1' - f f_1) d\Gamma_1 d\Gamma' d\Gamma_1'$$

を得る。

単原子の気体を考えると、衝突確率の時間反転と空間反転に関する対称性を用いて同じ結論にたどり着ける。単原子分子の状態は、空間座標と運動量 $\Gamma = \mathbf{p}$ だけで指定できる。ところで古典力学と量子力学の双方において、衝突確率は時間反転と空間反転に関して対称である。このとき衝突 $\mathbf{p}, \mathbf{p}_1 \rightarrow \mathbf{p}', \mathbf{p}_1'$ を時間反転した衝突 $-\mathbf{p}', -\mathbf{p}_1' \rightarrow -\mathbf{p}, -\mathbf{p}_1$ にさらに空間反転を施すと、逆の衝突 $\mathbf{p}', \mathbf{p}_1' \rightarrow \mathbf{p}, \mathbf{p}_1$ が得られるから、対称性は

$$w(\mathbf{p}', \mathbf{p}_1'; \mathbf{p}, \mathbf{p}_1) = w(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1; \mathbf{p}', \mathbf{p}_1')$$

と表される。よって衝突項 (10) は再び、上式 (12) の形

$$C(f) = \int w'(f' f_1' - f f_1) d^3 p_1 d^3 p' d^3 p_1' \quad (13)$$

になる。ここで $w' d^3 p' d^3 p_1' = v_{\text{rel}} d\sigma$ の関係によって、散乱に関する通常の微分断面積 $d\sigma$ を導入することができる (ただし v_{rel} は始状態の運動量 \mathbf{p}, \mathbf{p}_1 に対応する速度 \mathbf{v}, \mathbf{v}' に関する相対速度 $v_{\text{rel}} = |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1|$)、

$$C(f) = \int (f' f_1' - f f_1) v_{\text{rel}} d\sigma d^3 p_1$$

が得られる。実際これは上式 (13) における余分な積分を実行し、 w' の含むエネルギー・運動量保存則を表すデルタ関数因子を消した結果にあたる。[Boltzmann 方程式の古典的な導出 (付録 B.1) で得た衝突項はこの形であった。]

付録 C Boltzmann 方程式の周辺

外力 \mathbf{F} の下での N 粒子系 (質量 m) を考え, Boltzmann 方程式を式 (9), 式 (13) の形

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} = C(f), \quad (14)$$

$$C(f)(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = \int d^3v d^3v' d^3v_1 \sigma(\mathbf{v}\mathbf{v}_1|\mathbf{v}'\mathbf{v}_1')(f'f_1' - ff_1) \quad (15)$$

に書こう. ここに各分布関数 (相空間 (\mathbf{r}, \mathbf{v}) の粒子数密度) は

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

であり, 係数 $\sigma(\mathbf{v}\mathbf{v}_1|\mathbf{v}'\mathbf{v}_1')$ は対称性

$$\sigma(\mathbf{v}\mathbf{v}_1|\mathbf{v}'\mathbf{v}_1') = \sigma(\mathbf{v}_1\mathbf{v}|\mathbf{v}_1'\mathbf{v}') = \sigma(\mathbf{v}'\mathbf{v}_1'|\mathbf{v}\mathbf{v}_1) = \sigma(\mathbf{v}_1'\mathbf{v}'|\mathbf{v}_1\mathbf{v}) \quad (16)$$

を満たす (付録 B.2, 図 4 参照) [4, pp.113–115].

C.1 H 定理 [4, pp.115–117]

はじめに, 以下の議論は M-B 粒子系を仮定しており, B-E 粒子系, F-D 粒子系には適用できないことに注意を促しておく.

エントロピーの密度

$$s(\mathbf{r}, t) = -k_B H(\mathbf{r}, t), \quad H \equiv \int d^3v f \ln f : H \text{ 関数} \quad (17)$$

(本稿下記にて補足) およびその流れ

$$\mathbf{J}_S = -k_B \mathbf{J}_H, \quad \mathbf{J}_H \equiv \int d^3v \mathbf{v} f \ln f$$

を定義する. Boltzmann 方程式 (14) を用いると, 連続の式

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_S = \left(\frac{ds}{dt} \right)_{\text{irr}} \quad (18)$$

が導かれ, 右辺のエントロピー増加速度 (不可逆過程によるものと見なせる) は

$$\left(\frac{ds}{dt} \right)_{\text{irr}} = -k_B \int d^3v (\ln f) C(f) \quad (19)$$

$$\mathbf{v} \leftrightarrow \mathbf{v}_1 \quad \mathbf{v}' \leftrightarrow \mathbf{v}_1' \quad \because \text{同種粒子系}$$

$$\boxed{\mathbf{v} \quad \mathbf{v}_1} \leftrightarrow \boxed{\mathbf{v}' \quad \mathbf{v}_1'} \quad \because \text{可逆性}$$

$$\boxed{\mathbf{v} \leftrightarrow \mathbf{v}_1} \leftrightarrow \boxed{\mathbf{v}' \leftrightarrow \mathbf{v}_1'} \quad \because \text{上記の組合せ}$$

図 4 係数 $\sigma(\mathbf{v}\mathbf{v}_1|\mathbf{v}'\mathbf{v}_1')$ の対称性 (16)

と表される (導出は下記). [ここから Boltzmann 方程式の衝突項 $C(f)$ がエントロピー生成をもたらすことが見て取れる.] 衝突項 (15) を用いてこれを評価すると,

$$\left(\frac{ds}{dt}\right)_{\text{irr}} \geq 0 \quad (20)$$

が示される (導出は下記)*6. これは Boltzmann の H 定理と呼ばれ, エントロピー増大則の力学的な基礎づけに当たる (非可逆性は衝突項の表式 (15) によって導入されている).

$\left(\frac{ds}{dt}\right)_{\text{irr}} = 0$ となるのは [詳細つり合いの原理]

$$ff_1 = f'f_1'$$

が成り立つ場合である. エネルギー・運動量保存則

$$\mathbf{v} + \mathbf{v}_1 = \mathbf{v}' + \mathbf{v}_1', \quad v^2 + v_1^2 = v'^2 + v_1'^2 \quad (21)$$

より, 局所平衡分布関数

$$f^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = n \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m|\mathbf{v} - \mathbf{u}|^2/2}{k_B T}\right) \quad (22)$$

はこれを満たす [十分条件]. ただし各パラメータ $n(\mathbf{r}, t), T(\mathbf{r}, t), \mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$ は Boltzmann 方程式の解 $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ を用いて

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r}, t) &= \int d^3v f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t), \\ n(\mathbf{r}, t)\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) &= \int d^3v \mathbf{v} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t), \\ \frac{3n(\mathbf{r}, t)k_B T(\mathbf{r}, t)}{m} &= \int d^3v |\mathbf{v} - \mathbf{u}|^2 f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \end{aligned} \quad (23)$$

で与えられる [本稿下記にて補足]. しかし局所平衡分布関数 (22) は Boltzmann 方程式の解ではないことに注意する. [一様な静止流体を表す平衡分布関数 $f^{(0)} = n \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2/2}{k_B T}\right)$ (ただし $n, T = \text{const}$) ならば解である. Boltzmann 方程式は非平衡状態で一般に成り立ち, この意味で平衡統計力学を含んでいる.]

*6 式 (18) の両辺を空間全体で積分すると, 無限遠で $f = 0$ より $\mathbf{J}_S = 0$ なので,

$$S = \int s dV : \text{全エントロピー}, \quad \left(\frac{dS}{dt}\right)_{\text{irr}} \equiv \int \left(\frac{ds}{dt}\right)_{\text{irr}} dV$$

に対して

$$\frac{dS}{dt} = \left(\frac{dS}{dt}\right)_{\text{irr}} (\geq 0)$$

となる.

式の導出など

■エントロピーに対する連続の式 (18), (19) の導出

$$\begin{aligned}
\frac{\partial H}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_H &= \int d^3v \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \right) (f \ln f) \\
&= \int d^3v (1 + \ln f) \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \right) f \\
&= \int d^3v (1 + \ln f) \left(C(f) - \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} \right) \quad (\because \text{ Boltzmann 方程式 (14)}) \\
&= \int d^3v (1 + \ln f) C(f) \\
&\quad \left(\text{発散項 } \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \cdot \left(\frac{\mathbf{F}}{m} f \right) \text{ の積分は速度空間の表面積分に変換して落とせる [3, § 4]} \right)
\end{aligned}$$

となる。最右辺の $(1 + \ln f)$ における “1” は、後の付録 C.2 で見るように衝突不変量である：

$$\int d^3v C(f) = 0. \quad (\text{式 (28) 参照})$$

よって H 関数に対する連続の式

$$\frac{\partial H}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_H = \int d^3v (\ln f) C(f)$$

が得られる。各項を $(-k_B)$ 倍したものが、式 (18), (19) である。

■ H 定理 (20) の導出 衝突項 (15) を用いると、エントロピー増加速度 (19) における積分は

$$\int d^3v (\ln f) C(f) = \int d^3v d^3v_1 d^3v' d^3v_1' \sigma(\mathbf{v}\mathbf{v}_1 | \mathbf{v}'\mathbf{v}_1') (f'f_1' - ff_1) \ln f$$

と表される。これは図 4 に示した 3 通りの積分変数の入れ替えを行うと、

$$\begin{aligned}
\int d^3v (\ln f) C(f) &= \int d^3v d^3v_1 d^3v' d^3v_1' \sigma(\mathbf{v}_1\mathbf{v} | \mathbf{v}_1'\mathbf{v}') (f_1'f' - f_1f) \ln f_1, \\
\int d^3v (\ln f) C(f) &= \int d^3v d^3v_1 d^3v' d^3v_1' \sigma(\mathbf{v}'\mathbf{v}_1' | \mathbf{v}\mathbf{v}_1) (ff_1 - f'f_1') \ln f', \\
\int d^3v (\ln f) C(f) &= \int d^3v d^3v_1 d^3v' d^3v_1' \sigma(\mathbf{v}_1'\mathbf{v}' | \mathbf{v}_1\mathbf{v}) (f_1f - f_1'f') \ln f_1'
\end{aligned} \quad (24)$$

と書き換えられる*7。よってこれら 4 通りの表現を平均した

$$\int d^3v (\ln f) C(f) = \frac{1}{4} \int d^3v d^3v_1 d^3v' d^3v_1' \sigma(\mathbf{v}_1\mathbf{v} | \mathbf{v}_1'\mathbf{v}') (f_1'f' - f_1f) (\ln f + \ln f_1 - \ln f' - \ln f_1') \quad (25)$$

$$= \frac{1}{4} \int d^3v d^3v_1 d^3v' d^3v_1' \sigma(\mathbf{v}_1\mathbf{v} | \mathbf{v}_1'\mathbf{v}') (f_1'f' - f_1f) \ln \left(\frac{ff_1}{f'f_1'} \right) \quad (26)$$

が成り立つ*8。ここで $[x, y > 0 \text{ に対して}]$ 不等式

$$(x - y) \ln \frac{y}{x} \leq 0 \quad (27)$$

*7 文献 [4] の式 (3.104) の第 3 式における $\sigma(\mathbf{v}'\mathbf{v}_1' | \mathbf{v}\mathbf{v}_1)$ は式 (24) の第 3 式のように、正確には $\sigma(\mathbf{v}_1'\mathbf{v}' | \mathbf{v}_1\mathbf{v})$ となると考えられる。しかし対称性 (16) より $\sigma(\mathbf{v}'\mathbf{v}_1' | \mathbf{v}\mathbf{v}_1)$ と書いても間違いとは言えず、得られる結果 (25) に変わりはない。

*8 式 (25) において $\ln f$ を代わりに $\varphi(\mathbf{v})$ で置き換えたのが式 (38) である。

が恒等的に成り立つ [確認は本稿次節]. これを $x = f_1' f', y = f_1 f$ とおいて適用すると (式 (26)) ≤ 0 となるので,

$$\left(\frac{ds}{dt}\right)_{\text{irr}} = -k_B \times (\text{式 (26)}) \geq 0: (20)$$

が見出される.

補足

■エントロピー密度の式 (17) について 相空間 (μ 空間) を微小な位相体積 $d^3x d^3v$ の胞 (セル) に分割し, 胞 i (中心の座標 (\mathbf{r}, \mathbf{v})) に含まれる

- 粒子数を $N_i = f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3x d^3v$
- 微視状態の数を $G_i = \frac{d^3x d^3v}{(h/m)^3}$
- 個々の粒子のエネルギーを ε_i (G_i 個の微視状態に共通)
- 平均粒子数を $n_i \equiv \frac{N_i}{G_i} = f(h/m)^3$

と書こう. ここでミクロカノニカル集団を考えると, N 粒子系の全エネルギーは $E = \sum_i \varepsilon_i N_i$ と表されるので, エネルギーが E となる状態数は, 各胞 i に粒子を N_i 個ずつ配る場合の数

$$W(E, N) = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots} G_1^{N_1} G_2^{N_2} \dots$$

で与えられる. よってエントロピーは

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln W \simeq k_B \ln \left(\frac{N^N}{N_1^{N_1} N_2^{N_2} \dots} G_1^{N_1} G_2^{N_2} \dots \right) \quad (\text{Stirlingの公式}) \\ &= k_B \left(N \ln N - \sum_i N_i \ln \frac{N_i}{G_i} \right) \end{aligned}$$

と計算される. 同種粒子の補正 $W \rightarrow W/N! \simeq W/(N^N e^{-N})$ を行うと, 最右辺の第 1 項 $k_B \times N \ln N$ は落ちるので,

$$S = -k_B \sum_i G_i n_i \ln n_i = -k_B \int \frac{d^3x d^3v}{(h/m)^3} \{ (h/m)^3 f \} \ln \{ (h/m)^3 f \}$$

と書ける. このため実空間のエントロピー密度は

$$s = -k_B \int d^3v f \ln \{ f (h/m)^3 \}$$

と同定できる. 式 (17): $s = -k_B \int d^3v f \ln f$ と比べて余計な因子 $(h/m)^3$ は, 真数を無次元化するためにぜひとも必要である. ただしこれを無視したときのおつりの項

$$-k_B \left(\int d^3v f \right) \ln \{ (h/m)^3 \} = -k_B n \ln \{ (h/m)^3 \}$$

は, 全粒子数 $N = \int d^3x n$ が一定なので全エントロピー $S = \int d^3x s$ の変化に寄与しないから, H 定理の結論 $\frac{dS}{dt} \geq 0$ には影響しない.

なお非平衡状態を含め, 一般に微視状態 r の出現確率 w_r に対して, 系のエントロピーは式 (17) の形

$$S = -k_B \sum_r w_r \ln w_r$$

で定義される。これを Gibbs のエントロピーという。ミクロカノニカル集団に対して、これは $w_r = 1/W$ より Boltzmann の関係式 $S = k_B \ln W$ を再現する。平衡統計力学において、Gibbs のエントロピーはカノニカル集団からも導くことができる。実際カノニカル分布 $w_r = \frac{1}{Z} e^{-E_r/kT}$ と自由エネルギーの表式 $F = -kT \ln Z$ より

$$\ln w_r = -\ln Z - \beta E_r = \beta(F - E_r)$$

であり、両辺のカノニカル分布による平均をとると

$$\sum_r w_r \ln w_r = \beta \left(F \sum_r w_r - \sum_r E_r w_r \right) = \beta(F - E) = -\frac{S}{k_B}$$

となる (最後の等号では $F = E - TS$ を用いた)。

■不等式 (27): $(x - y) \ln \frac{y}{x} \leq 0$ の確認 まず仮定 $x, y > 0$ より真数条件 $\frac{y}{x} > 0$ は満たされている。

- $x \geq y > 0$ のとき, $x - y \geq 0$ および $0 < \frac{y}{x} \leq 1$, $\therefore \ln \frac{y}{x} \leq 0$ より成り立つ。
- $y \geq x > 0$ のとき, $x - y \leq 0$ および $1 \leq \frac{y}{x}$, $\therefore \ln \frac{y}{x} \geq 0$ より成り立つ。

■局所平衡分布関数 (22) について

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = C \exp(Av^2 + \mathbf{B} \cdot \mathbf{v} + E)$$

とおくと [f の次元を担う係数 $C(\mathbf{v}$ に依らない定数) を補った],

$$ff_1 = C^2 \exp\{A(v^2 + v_1^2) + \mathbf{B} \cdot (\mathbf{v} + \mathbf{v}_1) + 2E\}$$

なので, エネルギー・運動量保存則 (21) の下で詳細つりあいの原理 $ff_1 = f'f_1'$ が満たされる。係数を

$$A \equiv \frac{m/2}{k_B T}, \quad \mathbf{B} \equiv \frac{-m\mathbf{u}/2}{k_B T}, \quad E \equiv \frac{mu^2/2}{k_B T}$$

[および $C \equiv n(m/2\pi k_B T)^{3/2}$: \mathbf{v} に依らない定数] と選べば, これは局所平衡分布関数 (22) に一致する。

■ $n(\mathbf{r}, t), T(\mathbf{r}, t), \mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$ の式 (23) について 第 1 式の $n(\mathbf{r}, t)$ は粒子数密度である。第 2 式は $n(\mathbf{r}, t)$ をゼロでないと仮定して右辺に移項すると, 単位体積における粒子の平均速度の定義式

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{n(\mathbf{r}, t)} \int d^3v \mathbf{v} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$$

になる。第 3 式 (局所的な温度 $T(\mathbf{r}, t)$ の式) は, 内部エネルギー密度の定義式 (33) より, 両辺 $m/2$ 倍すると見慣れたエネルギー等分配則

$$\frac{3}{2}nk_B T = e$$

になる。

C.2 流体方程式 [4, pp.117-120]

Boltzmann 方程式から流体方程式を導出する。[本稿では外力 \mathbf{F} がゼロでない場合に議論を拡張する。ただし \mathbf{F} は粒子の速度に依らず, また時間に陽に依らないと仮定する.]

衝突 $(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1) \rightarrow (\mathbf{v}', \mathbf{v}_1')$ に際して粒子数[質量], 運動量, エネルギーが保存することは, $\varphi(\mathbf{v}) \equiv m, m\mathbf{v}, \frac{1}{2}m\mathbf{v}^2$ が

$$\varphi(\mathbf{v}) + \varphi(\mathbf{v}_1) = \varphi(\mathbf{v}') + \varphi(\mathbf{v}_1')$$

を満たす衝突不変量であることを意味する. このことは式 (15) の衝突項 $C(f)$ に対して,

$$\begin{aligned} 0 &= \int d^3v C(f)\varphi \\ &= \frac{\partial}{\partial t} \left(\int d^3v \varphi f \right) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \left(\int d^3v \mathbf{v} \varphi f \right) - \int d^3v \left(\frac{\mathbf{F}}{m} f \right) \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial \mathbf{v}} \end{aligned} \quad (28)$$

と等価である (証明は下記, 第 2 の等号で Boltzmann 方程式 (14) を用いている). ここから流体方程式

$$\partial_t \rho + \partial_i(\rho u_i) = 0 : \text{連続の式}, \quad (29)$$

$$\partial_t(\rho u_i) + \partial_j(\rho u_i u_j) = -\partial_j P_{ji} + \rho K_i : \text{運動方程式}, \quad (30)$$

$$\partial_t \left(\rho \frac{u^2}{2} + e \right) + \partial_i \left[\left(\rho \frac{u^2}{2} + e \right) u_i + Q_i \right] = -\partial_i(u_j P_{ij}) + \rho u_i K_i \quad (31)$$

が導かれる (導出は下記) [流体の単位質量あたりの外力 $\mathbf{K} = n\mathbf{F}/\rho (= \mathbf{F}/m)$ を導入した. 各項の解釈を本稿下記にて補足]. ただし

$$P_{ij} \equiv \int d^3v m(v_i - u_i)(v_j - u_j) f, \quad (32)$$

$$e = \int d^3v \frac{1}{2} m |\mathbf{v} - \mathbf{u}|^2 f : \text{内部エネルギー密度} \quad (33)$$

$$Q_i = \int d^3v \frac{1}{2} m (v_i - u_i) |\mathbf{v} - \mathbf{u}|^2 f : \text{熱流} \quad (34)$$

である. [定義式 (32) より応力 $P_{ij} = P_{ji}$ は対称である. 応力 (32) は流体静止系における運動量流束となっており, 内部エネルギー e , 熱流 Q_i の式 (33), (34) も理に合っている.]

ここで局所平衡分布 $f^{(0)}$ とそこからのズレ $f' = f - f^{(0)}$ の寄与を分けて書くと,

$$Q_i = Q_i^{(0)} + Q'_i = Q'_i, \quad P_{ij} = P_{ij}^{(0)} + P'_{ij} = P\delta_{ij} + P'_{ij} \quad (35)$$

なので (P は圧力, 理由は下記), これらを保存則 (30), (31) に代入し,

$$P'_{ij} \rightarrow -\sigma'_{ij} : \text{粘性応力}$$

と置き換えると, 流体方程式

$$\partial_t(\rho u_i) + \partial_j(\rho u_i u_j) = -\partial_i P + \partial_j \sigma'_{ij} + \rho K_i, \quad (36)$$

$$\partial_t \left(\rho \frac{u^2}{2} + e \right) + \partial_i \left[\left(\rho \frac{u^2}{2} + e + P \right) u_i + Q'_i \right] = \partial_i(u_j \sigma'_{ji}) + \rho u_i K_i \quad (37)$$

が再現される [各項の解釈を本稿下記にて補足].

式の導出など

■衝突不変量の満たす式 (28) の導出 第 1 の等号は $\sigma(\mathbf{v}_1 \mathbf{v} | \mathbf{v}_1' \mathbf{v}')$ の対称性 (16) を用いると, 式 (15) の衝突項 $C(f)$ に対して

$$\begin{aligned} &\int d^3v C(f)\varphi(\mathbf{v}) \\ &= \frac{1}{4} \int d^3v d^3v_1 d^3v' d^3v_1' \sigma(\mathbf{v}_1 \mathbf{v} | \mathbf{v}_1' \mathbf{v}') (f_1' f' - f_1 f) (\varphi(\mathbf{v}) + \varphi(\mathbf{v}_1) - \varphi(\mathbf{v}') - \varphi(\mathbf{v}_1')) \end{aligned} \quad (38)$$

となることによる。

第2の等号について、Boltzmann 方程式 (14) を用いると

$$\begin{aligned}\int d^3v C(f)\varphi &= \int d^3v \left(\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} \right) \varphi \\ &= \frac{\partial}{\partial t} \left(\int d^3v \varphi f \right) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \left(\int d^3v \mathbf{v} \varphi f \right) + \int d^3v \left\{ \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \cdot \left(\frac{\mathbf{F}}{m} f \right) \right\} \varphi\end{aligned}$$

となる。次いで最右辺の第3項を部分積分により

$$\int d^3v \left\{ \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \cdot \left(\frac{\mathbf{F}}{m} f \right) \right\} \varphi = - \int d^3v \left(\frac{\mathbf{F}}{m} f \right) \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial \mathbf{v}}$$

と書き換えれば良い ($v \rightarrow \infty$ で $f \rightarrow 0$ なので、境界項は消える)。

■連続の式 (29) の導出 衝突不変量 $\varphi(\mathbf{v}) = m$ に対して式 (28) を適用して得られる。実際、質量密度 $\rho = mn$ における数密度 n と流体の速度 \mathbf{u} は式 (23) で定義されていることに注意すると、式 (28) の最右辺は

$$\text{(第1項)} = \frac{\partial \rho}{\partial t}, \quad \text{(第2項)} = \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}), \quad \text{(第3項)} = 0 \quad \left(\because \frac{\partial \varphi}{\partial \mathbf{v}} = 0 \right)$$

となる。

■運動方程式 (30) の導出 [教科書 [4, pp.118–119] における導出過程を補足しつつまとめる.] 準備として、[局所的な流体静止系での粒子の速度] $\boldsymbol{\xi} \equiv \mathbf{v} - \mathbf{u}$ を定義すると

$$\int d^3\xi \boldsymbol{\xi} \boldsymbol{\xi} f = \int d^3v (\mathbf{v} - \mathbf{u}) f = n\mathbf{u} - \left(\int d^3v f \right) \mathbf{u} = n\mathbf{u} - n\mathbf{u} = 0 \quad (39)$$

となることを述べておく。すると $\varphi(\mathbf{v}) = m\mathbf{v}$ に対して式 (28):

$$\partial_t \left(\int d^3v \varphi f \right) + \partial_j \left(\int d^3v v_j \varphi f \right) - \int d^3v \frac{F_j}{m} f \frac{\partial \varphi}{\partial v_j} = 0 \quad (40)$$

の各項は

$$\begin{aligned}\int d^3v \varphi f &= m \int d^3v \mathbf{v} f = mn\mathbf{u} \quad (\because \text{式 (23)}) \\ &= \rho \mathbf{u}, \\ \int d^3v v_i \varphi f &= m \int d^3\xi (u_i + \xi_i)(\mathbf{u} + \boldsymbol{\xi}) f \quad (\boldsymbol{\xi} \equiv \mathbf{v} - \mathbf{u}) \\ &= m \underbrace{\left(\int d^3\xi \xi f \right)}_n u_i \mathbf{u} + m \int d^3\xi \xi_i \boldsymbol{\xi} f \\ &\quad \text{(上式 (39) より交差項は消える)} \\ &= \rho u_i \mathbf{u} + m \int d^3v (v_i - u_i)(\mathbf{v} - \mathbf{u}) f, \\ \int d^3v \frac{F_j}{m} f \frac{\partial \varphi}{\partial v_j} &= \left(\int d^3v f \right) \mathbf{F} \quad \left(\because \frac{1}{m} \frac{\partial \varphi}{\partial v_j} = \mathbf{e}_j : \text{第 } j \text{ 軸方向の単位ベクトル, } \mathbf{F} \text{ は } \mathbf{v} \text{ に依らない} \right) \\ &= n\mathbf{F} : \text{流体の単位体積あたりの外力} \\ &= \rho \mathbf{K} \quad (\mathbf{K} : \text{流体の単位質量あたりの外力})\end{aligned}$$

と計算される。これらを冒頭の式 (40) に代入して得られる方程式の第 i 成分をとると、

$$\begin{aligned} 0 &= \partial_t(\rho u_i) + \partial_j \left\{ \rho u_j u_i + m \int d^3 v (v_j - u_j)(v_i - u_i) f \right\} - \rho K_i \\ &= \partial_t(\rho u_i) + \partial_j(\rho u_j u_i) + \partial_j P_{ji} - \rho K_i \end{aligned}$$

となって、運動方程式 (30) が得られる。

■式 (35): $Q_i^{(0)} = 0, P_{ij}^{(0)} = P\delta_{ij}$ の導出 式 (22) の局所平衡分布関数 $f^{(0)}$ に対して

$$Q_i^{(0)} \equiv \int d^3 v \frac{1}{2} m (v_i - u_i) |\mathbf{v} - \mathbf{u}|^2 f^{(0)} = 0. \quad (\text{奇関数の積分})$$

また

$$P_{ij}^{(0)} \equiv \int d^3 v m (v_i - u_i)(v_j - u_j) f^{(0)} = nk_B T \delta_{ij} = P \delta_{ij}. \quad (41)$$

[上式 (41) について、本稿下記にて補足.]

補足

■エネルギー方程式 (31) の導出 運動方程式 (30) の導出と同様にして、エネルギー方程式 (31) を導こう。

$\varphi(\mathbf{v}) = \frac{1}{2} m v^2$ に対し衝突不変量の満たす式 (28) の各項は

$$\begin{aligned} \int d^3 v \varphi f &= \int d^3 v \frac{m}{2} \{ \mathbf{u} + (\mathbf{v} - \mathbf{u}) \}^2 f \\ &= \left(\int d^3 v f \right) \frac{m u^2}{2} + \left(\int d^3 v \frac{m}{2} |\mathbf{v} - \mathbf{u}|^2 f \right) + m \mathbf{u} \cdot \int d^3 v (\mathbf{v} - \mathbf{u}) f \\ &= \frac{1}{2} \rho u^2 + e, \quad (\text{式 (39) より第 3 項は消える}) \\ \int d^3 v v_i \varphi f &= \int d^3 v \{ u_i + (v_i - u_i) \} \frac{m}{2} \{ \mathbf{u} + (\mathbf{v} - \mathbf{u}) \}^2 f \\ &= \frac{m}{2} \int d^3 v \{ \mathbf{u}^2 + |\mathbf{v} - \mathbf{u}|^2 + 2\mathbf{u} \cdot (\mathbf{v} - \mathbf{u}) \} f \\ &\quad + \frac{m}{2} \int d^3 v (v_i - u_i) \{ \mathbf{u}^2 + |\mathbf{v} - \mathbf{u}|^2 + 2\mathbf{u} \cdot (\mathbf{v} - \mathbf{u}) \} f \\ &= \left(\frac{\rho}{2} u^2 \right) u_i + e u_i + 0 + 0 + Q_i + u_j P_{ji}, \quad (\because \text{式 (39)}) \\ \int d^3 v \frac{F_j}{m} f \frac{\partial \varphi}{\partial v_j} &= F_j \int d^3 v f v_j \quad \left(\because \frac{\partial \varphi}{\partial v_j} = m v_j, F_j \text{ は } \mathbf{v} \text{ に依らない} \right) \\ &= n u_j F_j \quad (\because \text{式 (23)}) \\ &= \rho u_j K_j \end{aligned}$$

と計算されるので、式 (31) を得る。

■応力の定義式 (32) について 式 (32):

$$P_{ij} \equiv \int d^3v m(v_i - u_i)(v_j - u_j) f$$

は流体方程式における応力が、原理的には個々の粒子の運動状態で決まることを意味する。そして右辺は運動量流束を表している。ところが局所平衡分布関数 $f^{(0)}$ の寄与は理想気体の圧力 (41): $P_{ij}^{(0)} = P\delta_{ij}$ を与えることが判明する。このため運動量流束 (32) が応力としての意味も持つことは、単に視点・解釈の違いに還元されず、実際的なレベルで正しい。さらに $P_{ij}^{(0)}$ からのズレ

$$\sigma'_{ij} = -P'_{ij} = -(P_{ij} - P_{ij}^{(0)})$$

の巨視的な表現を与えて Navier-Stokes 方程式を導くには、式 (32) に直接取り組むのではなく、改めて変形速度と応力の線形関係に依らねばならない。

■ $P_{ij}^{(0)}$ の式 (41) について 第 2 の等号を確かめる。 $\xi \equiv v - u, \alpha \equiv m/2k_B T$ とおくと、

$$P_{ij}^{(0)} = mn \frac{\alpha^{3/2}}{\pi^{3/2}} \int d^3\xi \xi_i \xi_j e^{-\alpha\xi^2}.$$

$i \neq j$ のとき、これは奇関数の積分となるからゼロである。 $i = j$ のとき、

$$\begin{aligned} (\text{上式の積分}) &= \left(\int d\xi \xi^2 e^{-\alpha\xi^2} \right) \left(\int d\eta e^{-\alpha\eta^2} \right)^2 = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \alpha^{-3/2} \times \left(\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \right)^2 = \frac{\pi^{3/2}}{2} \alpha^{-5/2}, \\ \therefore P_{ij}^{(0)} &= \frac{mn}{2\alpha} = nk_B T. \end{aligned}$$

以上を合わせると、 $P_{ij}^{(0)} = nk_B T \delta_{ij}$ 。同様の計算を教科書 [2] 第 3 章の演習問題 [4] で行った。

第 3 の等号 $P = nk_B T$ について、ここでは理想気体を仮定していることになる。(实在気体の圧力には理想気体の値 $nk_B T$ に粒子間相互作用の寄与が加わる。) Boltzmann 方程式の適用条件として気体が希薄であることが要求されるので、同時に理想気体の状態方程式 $P = nk_B T$ を仮定することには整合性がある。(理想気体では基本的に粒子間相互作用を無視するものの、衝突を完全に無視するわけではないため(さもなくば平衡状態に到達しない)、これは Boltzmann 方程式において衝突を考えていることと矛盾しない。) 本稿でもエントロピー密度の式 (17) をマイクロカノニカル集団に対して確認する際、粒子間相互作用のない理想系を暗に仮定した。(実際、このときはじめて全ての粒子に対してエネルギー準位 ε_i が共通であり、全エネルギーは個々の粒子のエネルギーの単純な和 $E = \sum_i N_i \varepsilon_i$ で与えられる(相互作用項がない)という取り扱いが正当化される。)

■流体方程式 (36), (37)(あるいは式 (30), (31)) について 運動量保存則 (36) は教科書 [4, p.35] の正しい流体方程式 (2.140) に一致している。式 (30), (36) の左辺は連続の式 (29): $\partial_t \rho + \partial_i(\rho u_i) = 0$ を用いて

$$\partial_t(\rho u_i) + \partial_j(\rho u_i u_j) = \rho(\partial_t + u_j \partial_j) u_i = \rho \frac{Du_i}{Dt}$$

と書き換えられる。右辺は単位体積の流体部分に働く力(の第 i 成分)になっており、これは運動方程式になっていることが見て取れる。このように質量保存則の下で、運動量保存則と運動方程式は等価である。

次にエネルギー方程式 (37):

$$\partial_t \left(\rho \frac{u^2}{2} + e \right) = -\partial_i \left[\left(\rho \frac{u^2}{2} + e + P \right) u_i + Q'_i \right] + \partial_i (u_j \sigma'_{ji}) + \rho u_i K_i$$

(あるいは式 (31)) の各項を解釈しよう。 $\left(\rho \frac{u^2}{2} + e \right)$ は流体のエネルギー密度であり、式 (37) は単位体積に含まれる流体の持つエネルギーの単位時間における変化が、次の要因によってもたらされることを意味している。

- 流体の流入によるエネルギーの流入 $-\partial_i \left[\left(\rho \frac{u^2}{2} + e \right) u_i \right]$
- 圧力の寄与 $-\partial_i (P u_i) = (-\partial_i P) u_i - P (\partial_i u_i)$
 - 単位体積の流体に働く力 $(-\partial_i P)$ の仕事率: $(-\partial_i P) u_i$
 - 圧力にされる仕事: $-P (\partial_i u_i)$ ($(\partial_i u_i)$ は単位体積の流体の単位時間における体積変化)
- 熱の流入 $-\partial_i Q'_i$
- 粘性応力の寄与 $\partial_i (u_j \sigma'_{ij}) = u_j (\partial_i \sigma'_{ij}) + (\partial_i u_j) \sigma'_{ij}$
 - 単位体積の流体に働く応力 (第 j 成分 $\partial_i \sigma'_{ij}$) の仕事率: $u_j (\partial_i \sigma'_{ij})$
 - 「粘性加熱」 [4, p.37]: $(\partial_i u_j) \sigma'_{ij}$ [粘性力をもたらす流体のひずみ $\sim \partial_i u_j$ に関係]
- 単位体積の流体部分に働く力 $\rho \mathbf{K}$ の仕事率 $\rho u_i K_i$

エネルギー方程式の別表現 1 ところで力学における仕事と運動エネルギー変化の関係は、ポテンシャル・エネルギーを含めた全エネルギーが一定と言い直すことができる。このような見方に移行するために、 $\mathbf{K} = -\nabla \Omega$ によってポテンシャル Ω を導入する*9。すると外力に逆らう単位時間当たりの仕事は

$$\begin{aligned} -\rho u_i K_i &= \rho u_i \partial_i \Omega \\ &= \rho (\partial_t + u_i \partial_i) \Omega \quad (\text{時間に陽に依らない場} \Omega \text{を仮定}) \\ &= \partial_t (\rho \Omega) + \partial_i (\rho \Omega u_i) \quad (\text{連続の式 (29): } \partial_t \rho + \partial_i (\rho u_i) = 0) \end{aligned}$$

と書き換えられるので、式 (37) は等価的に

$$\partial_t \left(\rho \frac{u^2}{2} + e + \rho \Omega \right) = -\partial_i \left[\left(\rho \frac{u^2}{2} + e + \rho \Omega \right) u_i + P u_i + Q'_i \right] + \partial_i (u_j \sigma'_{ji})$$

と書くことができる。これは教科書 [4, p.35] の正しいエネルギー方程式 (2.145) を 1 成分系に対して書き下した式に一致している。ここで $\left(\rho \frac{u^2}{2} + e + \rho \Omega \right)$ は外力のポテンシャルを含めた流体のエネルギー密度であり、他の各項の意味は前述の通りである。

エネルギー方程式の別表現 2 運動方程式 (36) の両辺に u_i を掛け、 i で和をとると

$$\begin{aligned} u_i (-\partial_i P + \partial_j \sigma'_{ij} + \rho K_i) &= \rho u_i (\partial_t u_i + u_j \partial_j u_i) \\ &= \rho (\partial_t + u_j \partial_j) \frac{u^2}{2} \\ &= \partial_t \left(\rho \frac{u^2}{2} \right) + \partial_i \left(\rho \frac{u^2}{2} u_i \right) \quad (\text{連続の式 (29): } \partial_t \rho + \partial_i (\rho u_i) = 0) \end{aligned}$$

が得られる。これをエネルギー方程式 (37) 左辺の $\partial_t \left(\rho \frac{u^2}{2} \right) + \partial_i \left(\rho \frac{u^2}{2} u_i \right)$ に代入すると、内部エネルギー e の変化率を“主語”とした表現

$$\partial_t e = -\partial_i (e u_i + Q'_i) - P \partial_i u_i + (\partial_i u_j) \sigma'_{ji}$$

*9 1 粒子に働く力 \mathbf{F} のポテンシャルは $m\Omega$ である。 Ω の典型的な例として重力ポテンシャルが挙げられる。

に書き換えられる。これは教科書 [4, p.35] の正しいエネルギー方程式 (2.148) を 1 成分系に対して書き下した式に一致しており、各項の意味は前述の通りである。

付録 D Liouville 方程式と BBGKY 階層性

Boltzmann 方程式は分布関数 f (付録 B.1 で定義) について閉じており、一見すると運動学は f のみを用いて完全に定式化できると考えられそうである。しかし全ての粒子は互いに無相関であるという付録 B.1 の統計的な仮定は、固体や液体に対しては正しくないことが知られており、Boltzmann 方程式の正当性はさらに検討するに値する。

また Boltzmann 方程式の導出では 2 体衝突のみを考慮した (付録 B.1)。これは密度が低い場合には直観的にもっともらしく思われるが、より高い密度に対しても妥当する修正された方程式を得るには、Boltzmann 方程式の導出を改めて見直す必要がある。以下ではこの問題に取り組もう。

体積 V の容器に封入された、 N 個の粒子から成る同種粒子系を考える。各粒子は古典的な質点として扱えるものとし、粒子間力は中心力と仮定する。系は Hamilton 方程式 (正準方程式)

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\partial H_N}{\partial \mathbf{p}_i}, \quad \dot{\mathbf{p}}_i = -\frac{\partial H_N}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (42)$$

に従い、ここに N 粒子系のハミルトニアンは

$$H_N = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \Phi(\mathbf{r}_i) \right] + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \varphi_{ij}$$

で与えられる。 Φ は壁からの力を含めた外力のポテンシャルであり、 $\varphi_{ij} \equiv \varphi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$ は粒子 i, j 間の中心力のポテンシャルである。

$6N$ 次元の Γ 空間を考えよう。異なる初期条件を持つ系のアンサンブルは、 Γ 空間上で“気体”を成す。各粒子 $i = 1, 2, \dots, N$ の座標と運動量をまとめて $x_i = (\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$ と表記し、時刻 t に特定の系を Γ 空間の要素 $d^N x \equiv d^6 x_1 \cdots d^6 x_N$ に見出す確率を

$$\frac{1}{V^N} D_N(x_1, \dots, x_N; t) d^N x$$

と書いて分布関数 D_N を定義する。これは規格化条件 $\int D_N d^N x = V^N$ を満たす。同種粒子系では $D_N(x_1, \dots, x_N; t)$ は各粒子の座標 x_i に関して対称でなければならない。

同種粒子系では [点 (x_1, \dots, x_N) の座標 $\{x_i\}$ を入れ替えた $N!$ 通りの点は同じ状態を表す。よって同種粒子にあえて 1 から N までの番号を付けたとき、] ある系について、時刻 t に

粒子 1 が状態範囲 $d^6 x_1$ に含まれ、

粒子 2 が状態範囲 $d^6 x_2$ に含まれ、

.....

粒子 N が状態範囲 $d^6 x_N$ に含まれる

確率は、[$N!$ 個の点に関する平均 $\frac{1}{N!} \sum \frac{1}{V^N} D_N(x_1, \dots, x_N; t) d^N x$ で与えられると考えられる。しかし同種粒子系での D_N の引数に関する対称性より、これは平均操作前と変わらず]

$$\frac{1}{V^N} D_N(x_1, \dots, x_N; t) d^N x$$

で与えられる。

付録 A で証明したように、 Γ 空間の代表点は非圧縮性流体のように運動する (Liouville の定理). これは運動する代表点の位置で見た近傍の代表点の密度が一定であること

$$\frac{dD_N}{dt} = \frac{\partial D_N}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \left(\dot{\mathbf{r}}_i \cdot \frac{\partial D_N}{\partial \mathbf{r}_i} + \dot{\mathbf{p}}_i \cdot \frac{\partial D_N}{\partial \mathbf{p}_i} \right) = 0$$

を意味する (“Lagrange 微分” がゼロ). 正準方程式 (42) より上式は中辺の和が Poisson 括弧

$$\{H_N, D_N\} \equiv \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial H_N}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \frac{\partial D_N}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\partial H_N}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot \frac{\partial D_N}{\partial \mathbf{r}_i} \right)$$

と逆符号となるので,

$$\frac{\partial D_N}{\partial t} = \{H_N, D_N\} \quad (43)$$

と書き換えられる*10.

Liouville 方程式 (43) の別表現 外力を $\mathbf{F}_i = -\partial\Phi(\mathbf{r}_i)/\partial\mathbf{r}_i$ と表記し, 相互作用演算子

$$\Theta_{ij} \equiv \frac{\partial\varphi_{ij}}{\partial\mathbf{r}_i} \cdot \frac{\partial}{\partial\mathbf{p}_i} + \frac{\partial\varphi_{ij}}{\partial\mathbf{r}_j} \cdot \frac{\partial}{\partial\mathbf{p}_j}$$

および, N 粒子系の Hamilton 演算子

$$\mathfrak{H}_N \equiv \sum_{i=1}^N \left[\frac{\mathbf{p}_i}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial\mathbf{r}_i} + \mathbf{F}_i \cdot \frac{\partial}{\partial\mathbf{p}_i} \right] - \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Theta_{ij} \quad (44)$$

を定義すると, 式 (43) は

$$\frac{\partial D_N}{\partial t} = -\mathfrak{H}_N D_N \quad (45)$$

と書き直すこともできる.

式 (45) の確認 正準方程式 (42):

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m}, \quad \dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{F}_i - \sum_{j(\neq i)} \frac{\partial\varphi_{ij}}{\partial\mathbf{r}_i}$$

を用いると, 式 (43) の右辺は

$$\begin{aligned} \{H_N, D_N\} &= - \sum_i \left(\dot{\mathbf{r}}_i \cdot \frac{\partial D_N}{\partial \mathbf{r}_i} + \dot{\mathbf{p}}_i \cdot \frac{\partial D_N}{\partial \mathbf{p}_i} \right) \\ &= - \left[\sum_i \left(\frac{\mathbf{p}_i}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} + \mathbf{F}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \right) - \sum_i \left(\sum_{j(\neq i)} \frac{\partial\varphi_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i} \right) \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \right] D_N \\ &= -\mathfrak{H}_N D_N \quad \left(\because \sum_{j(\neq i)} \frac{\partial\varphi_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} = \sum_{1 \leq i < j \leq N} \left\{ \frac{\partial\varphi_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} + (i \leftrightarrow j) \right\} \equiv \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Theta_{ij} \right) \end{aligned}$$

と書き換えられるので, 式 (45) を得る.

式 (43) あるいは式 (45) は N 粒子系の運動方程式と完全に等価なので, N が大きいときこれを直接解くことは実際的には不可能である. そこで簡略化した分布関数 (reduced distribution function) [s 粒子分布関数]

$$F_s(x_1, \dots, x_s; t) = \frac{1}{V^{N-s}} D_N(x_1, \dots, x_N; t) d^6x_{s+1} \cdots d^6x_N \quad (s = 1, 2, \dots, N-1)$$

を考える. 同種粒子系では

*10 ここで見た関係 $\frac{d\mathcal{O}}{dt} = \frac{\partial\mathcal{O}}{\partial t} + \{H_N, \mathcal{O}\}$ は, 量子力学における Heisenberg 方程式に類似している.

- D_N と同様, F_s は引数 x_1, \dots, x_s に関して対称である.
- F_s は s 個の粒子の選び方に依らない.
- 時刻 t において, 任意の s 粒子を状態範囲 d^6x_1, \dots, d^6x_s に見出す確率は

$$\frac{1}{V^s} F_s(x_1, \dots, x_s; t) d^6x_1 \cdots d^6x_s \left(= \frac{1}{V^N} \int_{x_{s+1}, \dots, x_N} D_N(x_1, \dots, x_N; t) d^N x \right)$$

で与えられる.

- 特に 1 粒子分布関数 F_1 は, 付録 B.1 の分布関数 f と

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{c}, t) d^3r d^3c = N \times \underbrace{\frac{1}{V} F_1(\mathbf{r}, \mathbf{p}; t) d^3r d^3p}_{\text{存在確率}}$$

で関係付けられる.

Liouville 方程式 (43) から F_s に対する一連の方程式 (BBGKY 階層性の方程式)^{*11}

$$\frac{\partial F_s}{\partial t} = \{H_s, F_s\} + n \int \left\{ \sum_{i=1}^s \varphi_{i,s+1}, F_{s+1} \right\} d^6x_{s+1}, \quad s = 1, 2, \dots \quad (46)$$

を導ける (熱力学的極限 $N/V = n$: 一定, $N \rightarrow \infty$ をとった).

式 (46) の導出 Liouville 方程式 (43) より

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_s}{\partial t} &= \frac{1}{V^{N-s}} \int \frac{\partial D_N}{\partial t} d^6x_{s+1} \cdots d^6x_N \\ &= \frac{1}{V^{N-s}} \int \left[\sum_{i=1}^N \left\{ \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \Phi(\mathbf{r}_i), D_N \right\} + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \{ \varphi_{ij}, D_N \} \right] d^6x_{s+1} \cdots d^6x_N \end{aligned} \quad (47)$$

となる. ここで大きな \mathbf{r}_i と \mathbf{p}_i に対して (確率密度) $\sim D_N$ がゼロになることを仮定すると,

$$\begin{aligned} \int \left\{ \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \Phi(\mathbf{r}_i), D_N \right\} d^6x_i &= \int \left(\frac{\partial \Phi(\mathbf{r}_i)}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \frac{\partial D_N}{\partial \mathbf{p}_i} - \mathbf{p}_i \cdot \frac{\partial D_N}{\partial \mathbf{r}_i} \right) d^6x_i \\ &= 0, \quad i = 1, 2, \dots, N \\ \iint \{ \varphi_{ij}, D_N \} d^6x_i d^6x_j &= \iint \left(\frac{\partial \varphi_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \frac{\partial D_N}{\partial \mathbf{p}_i} + \frac{\partial \varphi_{ij}}{\partial \mathbf{r}_j} \cdot \frac{\partial D_N}{\partial \mathbf{p}_j} \right) d^6x_i d^6x_j \\ &= 0 \quad i, j = 1, 2, \dots, N \end{aligned}$$

とできるので, 式 (47) 最右辺の

- 第 1 の和における $i = s+1, \dots, N$ の項と,
 - 第 2 の和において i, j がともに $s+1, \dots, N$ のいずれかである項
- は消える. 式 (47) 最右辺で生き残る項は次の 2 つの部分にまとめられる.
- 第 1 の和における $i = 1, \dots, s$ の項と, 第 2 の和における $1 \leq i < j \leq s$ の項の合計.
- もともと式 (47) 最右辺の [...] 部分は Poisson 括弧 $\{H_N, D_N\}$ であったことを思い出すと, この $i, j \leq s$ に限定された和は, H_N を s 粒子系のハミルトニアン

$$H_s = \sum_{i=1}^s \left[\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \Phi(\mathbf{r}_i) \right] + \sum_{1 \leq i < j \leq s} \varphi_{ij}$$

^{*11} Bogoliubov (ボゴリユーボフ), Born (ボルン) と Green (グリーン), Kirkwood (カークウッド), Yvon (イボン) によって独立に発見された.

に置き換えた Poisson 括弧の積分

$$\frac{1}{V^{N-s}} \int \{H_s, D_N\} d^6 x_{s-1} \cdots d^6 x_N = \{H_s, F_s\}$$

となる.

- 第 2 の和における $i = 1, \dots, s, j = s+1, \dots, N$ の項

$$\begin{aligned} & \sum_{i=1}^s \sum_{j=s+1}^N \frac{1}{V^{N-s}} \int \{\varphi_{ij}, D_N\} d^6 x_{s+1} \cdots d^6 x_N \\ &= (N-s) \sum_{i=1}^s \frac{1}{V^{N-s}} \int \{\varphi_{i,s+1}, D_N\} d^6 x_{s+1} \cdots d^6 x_N \\ & \quad (\text{各 } j \text{ について積分変数名の入れ替え } x_j \leftrightarrow x_{s+1} \text{ を行い, } D_N \text{ の対称性を用いた}) \\ &= \frac{N-s}{V} \int \left\{ \sum_{i=1}^s \varphi_{i,s+1}, F_{s+1} \right\} d^6 x_{s+1}. \quad \left(\because \int d^6 x_{s+2} \cdots d^6 x_N = V^{N-(s+1)} \right) \end{aligned}$$

こうして

$$\frac{\partial F_s}{\partial t} = \{H_s, F_s\} + \frac{N-s}{V} \int \left\{ \sum_{i=1}^s \varphi_{i,s+1}, F_{s+1} \right\} d^6 x_{s+1} \quad (48)$$

を得る. ところで実際には粒子数の膨大な極限 $N \rightarrow \infty$ に興味が持たれる. 密度 $n = N/V$ を一定に保って同時に $V \rightarrow \infty$ とし, 境界の効果を消そう [容器の長さ尺度 $L \rightarrow \infty$ で (表面積)/(体積) $\sim 1/L \rightarrow 0$] (熱力学的極限). この極限で上式 (48) は BBGKY 階層性の方程式 (46) になる [ただし大きな s に対しては $\frac{N-s}{V} \sim \frac{1}{V} \rightarrow n$]. BBGKY 階層性の方程式 (46) の別表現 式 (44) と類似の s 粒子系に関する Hamilton 演算子

$$\mathfrak{H}_s \equiv \sum_{i=1}^s \left[\frac{\mathbf{p}_i}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} + \mathbf{F}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \right] - \sum_{1 \leq i < j \leq s} \Theta_{ij}$$

および, 位相混合演算子 (phase mixing operator)

$$\mathfrak{L}_s \equiv \sum_{i=1}^s \int d^6 x_{s+1} \Theta_{i,s+1}$$

を用いると, 式 (46) は等価的に

$$\frac{\partial F_s}{\partial t} = -\mathfrak{H}_s F_s + n \mathfrak{L}_s F_{s+1}, \quad s = 1, 2, \dots \quad (49)$$

と書くこともできる.

式 (49) の確認 式 (45) の導出箇所と同様に, 式 (46) の右辺第 1 項は

$$\{H_s, F_s\} = -\mathfrak{H}_s F_s$$

と書き換えられる. また第 2 項の被積分関数は

$$\{\varphi_{i,s+1}, F_{s+1}\} = \sum_{j=1}^N \frac{\partial \varphi_{i,s+1}}{\partial \mathbf{r}_j} \cdot \frac{\partial F_{s+1}}{\partial \mathbf{p}_j} = \left(\frac{\partial \varphi_{i,s+1}}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} + \frac{\partial \varphi_{i,s+1}}{\partial \mathbf{r}_{s+1}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_{s+1}} \right) F_{s+1} = \Theta_{i,s+1} F_{s+1}$$

と書き直せるので, 式 (49) を得る.

F_s に対する式 (46), (49) は未知の量 F_{s+1} を含むため, “連鎖” (chain) を成す. [F_1 を知るには F_2 を知らねばならず, F_2 を知るには F_3 を知らねばならず……と無限後退する (BBGKY 階層性).] この階層構造の起源は次のように理解できる. 式 (46), (49) は s 粒子系に対する Liouville 方程式 [式 (43), (45)] に, s 粒子と残りの粒子の相互作用を表す項が付け加わった形をしている. 残りの粒子は全て同種だから, 付加的な項

は単に 1 個の代表粒子との相互作用と、残りの粒子数 [熱力学的極限をとる前の式 (48) における係数 $N - s$] との積で書ける.

BBGKY 階層性の式 (49) から, 1 粒子分布関数に対する式

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} + \mathbf{F}_1 \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1} \right) F_1(x_1; t) = n \int \Theta_{12} F_2(x_1, x_2; t) d^6 x_2 \quad (50)$$

が得られる [$s = 1$ に対して \mathfrak{H}_s の定義式における Θ_{ij} の項は現れない]. 上式 (50) 左辺は分布関数 $f(\sim F_1)$ に対する Boltzmann 方程式のそれと同じ形である. よってもし何らかの理由で式 (50) 右辺の F_2 を F_1 の適当な関数で表すことができれば, 方程式は F_1 のみで閉じ, (一般化された) Boltzmann 方程式が得られることになる.

■ 議論

- Boltzmann 方程式は μ 空間における Liouville の定理

$$\frac{df}{dt} = 0$$

の右辺を, 衝突項 $(\partial f / \partial t)_{\text{coll}}$ に置き換えて得られたのに対し, BBGKY 階層性の方程式は Γ 空間における Liouville の定理

$$\frac{dD_N}{dt} = 0$$

(粒子間力を考慮済み) のみから導かれている.

- 式 (50) の右辺は
 - 初期時刻における粒子状態の相関への依存性 (したがって非 Markov 性)
 - 3 体以上の衝突の寄与 (F_1 について 3 次以上の項)
 - 非局所的な相互作用 (異なる空間位置で評価された F_1 の積)
 を含み得る.

参考文献

- [1] エリ・デ・ランダウ, イェ・エム・リフシッツ, 2013, ランダウ=リフシッツ理論物理学教程 力学 (増訂第3版)(広重徹, 水戸巖訳), 東京図書株式会社, 東京.
- [2] 香取眞理, 2016, 裳華房テキストシリーズ-物理学, 非平衡統計力学, 株式会社裳華房, 東京.
- [3] ランダウ=リフシッツ 『物理的運動学』
- [4] 北原和夫, 吉川研一, 1994, 非平衡系の科学 I 反応・拡散・対流の現象論, 講談社サイエンティフィック, 東京.