

§ 4 ボルツマン方程式と H 定理

約 100 年の歳月を要したものの、速度分布測定結果とマックスウェルの速度分布則(1860)の一致が確認できたことを前節で紹介した。しかし、速度分布の測定結果が入手出来なかった 1870 年代にあつて、ボルツマンはマックスウェルの速度分布則の適切さを論じた。ボルツマンの論拠は何であつたのか？ 彼は、非定常な気体分子の運動がやがて定常的な運動となり、気体が熱平衡に達する過程を方程式で記述し、熱平衡時の速度分布がマックスウェルの速度分布則に一致することを示した。その方程式がボルツマン方程式である。そして、熱力学第 2 法則の持つ意味を気体の分子運動から説明した。この結果は、後にボルツマンの H 定理と呼ばれる。再度、分子の二体衝突問題の基礎に立ち戻り、ボルツマンの論拠を考えよう。

4-1) 分子の弾性衝突再論

4-1-1) 二体問題の実験室系と重心系

二粒子系の運動は、慣性中心の運動と慣性中心に対する各粒子の運動に分離できる³⁰⁾。慣性中心は質量中心（重心）のことで、粒子の位置ベクトルを \mathbf{r}_1 , \mathbf{r}_2 , ... とすると、一般に、慣性中心（重心）の位置ベクトル \mathbf{R} は

$$\mathbf{R} = \frac{\sum_i m_i \mathbf{r}_i}{\sum_i m_i} = \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{m_1 + m_2} \quad (1)$$

ある。二番目の等号は二粒子系の重心の位置ベクトルが $(m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2)/(m_1 + m_2)$ となることを表す (図 4-1)。

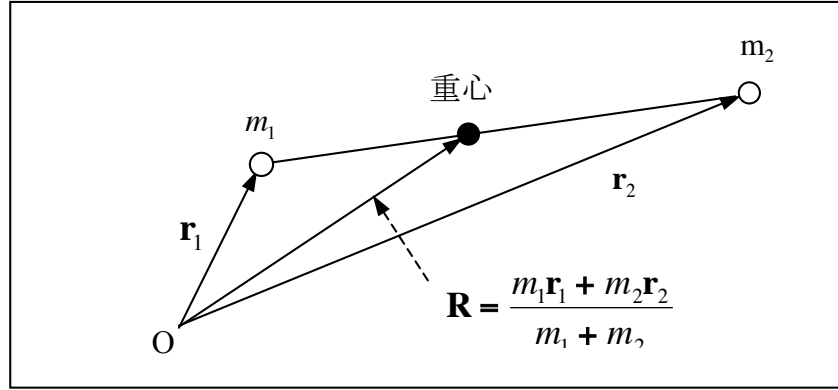


図 4-1. 二つの粒子の位置ベクトルと重心

(1) は次の様に変換することが出来る．

$$m_1(\mathbf{R} - \mathbf{r}_1) = m_2(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}) \quad (2)$$

これは二つのベクトル $(\mathbf{R} - \mathbf{r}_1)$, $(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R})$ は相互に平行で，大きさの比が

$$\frac{|\mathbf{R} - \mathbf{r}_1|}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}|} = \frac{m_2}{m_1} \quad (3)$$

であることを意味する（図 4-1）．

二粒子系の運動量保存から，

$$m_1(\dot{\mathbf{r}}_1) + m_2(\dot{\mathbf{r}}_2) = m_1\mathbf{v}_1 + m_2\mathbf{v}_2 = \text{const.} \quad (4)$$

である．(1)の両辺の時間微分は，重心の速度を与えるが，(4)により．

$$\mathbf{v}_G \equiv \dot{\mathbf{R}} = \frac{m_1\dot{\mathbf{r}}_1 + m_2\dot{\mathbf{r}}_2}{m_1 + m_2} = \frac{\text{const.}}{m_1 + m_2} = \text{const.} \quad (5)$$

である．外力を受けていない二粒子系重心は等速直線運動を行う．一般に

(5)が成立する座標系は，**実験室系**(Laboratory system)と呼ばれる．この座標系原点（例えば，図 4-1 の O）は**実験室**の三つの垂直な壁平面の交点，或は，これを平行移動した点に取ることが出来ることに対応する．

一方，慣性中心（重心）を座標系の原点とした座標系も考えることができる．

このような座標系は**重心系**(Center-of-mass system)と呼ばれ、二体衝突を考える場合は以下の理由から重要である．実験座標系での二粒子の速度を $\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2$ とすると、実験系での重心速度は(5)より、

$$\mathbf{v}_G = \dot{\mathbf{R}} = \frac{m_1 \dot{\mathbf{r}}_1 + m_2 \dot{\mathbf{r}}_2}{m_1 + m_2} = \frac{m_1 \mathbf{v}_1 + m_2 \mathbf{v}_2}{m_1 + m_2} \quad (6)$$

である．一方、重心座標系での二粒子の速度を $\mathbf{v}_{1G}, \mathbf{v}_{2G}$ とすると、これらは実験室座標系での各粒子速度から実験座標系での重心速度を引いたものだから、

$$\mathbf{v}_{1G} = \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_G = \mathbf{v}_1 - \frac{m_1 \mathbf{v}_1 + m_2 \mathbf{v}_2}{m_1 + m_2} = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \cdot (\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) \quad (7-1)$$

$$\mathbf{v}_{2G} = \mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_G = \mathbf{v}_2 - \frac{m_1 \mathbf{v}_1 + m_2 \mathbf{v}_2}{m_1 + m_2} = -\frac{m_1}{m_1 + m_2} \cdot (\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) \quad (7-2)$$

となる．重心座標系での二粒子系の全運動量は、(7-1)に m_1 を掛け、(7-2)に m_2 を掛けたものの和であるが、これは0となる．

$$m_1 \mathbf{v}_{1G} + m_2 \mathbf{v}_{2G} = 0 \quad (8)$$

重心座標系での二粒子系の全運動量は0である．これは衝突の前でも後でも成立する単純な関係である．従って、重心座標系では、二粒子系全体の運動量を考えることなく、粒子間の相互作用のみを考えることができる．重心座標系と実験室座標系での二粒子の速度の相互変換式が(7-1)と(7-2)である．(7-1)と(7-2)の右辺には、実験室座標系の粒子速度としては $(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2)$ のみが現れる．これは実験室座標系での粒子2に対する粒子1の相対速度であり、粒子2の速度を $\mathbf{v}_2 = 0$ とした場合の粒子1の速度 \mathbf{v}_1 と見なすことができる．

図4-2は、球状分子の二体弾性衝突の前後で質量 m_2 の球体が位置 O_2 に固定されて静止しており、もう一方の質量 m_1 の粒子が速度 \mathbf{v} で入射し、衝突後は \mathbf{v}' で $\theta = \pi - 2\alpha$ の方向に飛び去る状況を描いたものである．重心座標系の各粒子速度

としては $(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2)$ のみが関係するので、図4-2では、これが $(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) \equiv \mathbf{v}$ として描かれていると理解すれば、図4-2は重心座標系で考えた二体弾性衝突一般を表現している。一方が常に静止している状況は特殊状況と考える必要はない。重心座標系で図4-2を考えると、これは一般的な二体弾性衝突を表現している。

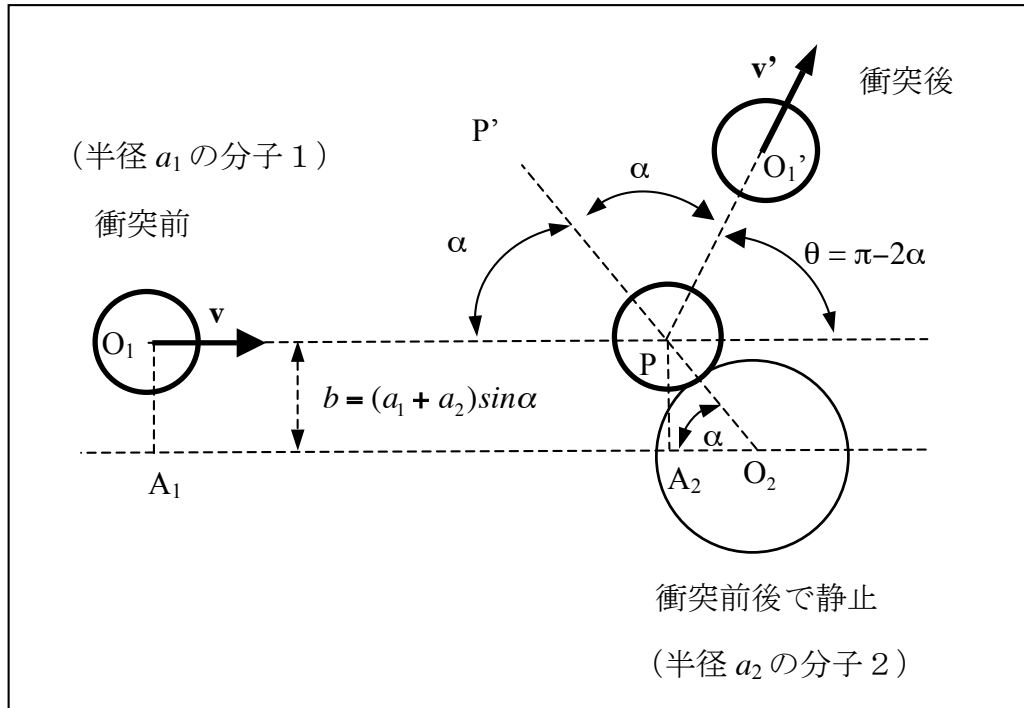


図4-2. O_2 を固定した時の二体衝突

このように、**重心座標系**は二体衝突を考える場合に大変都合が良い座標系である。以後の二体衝突の議論は図4-2を基に進める。

一方、実験室座標系と重心座標系で表現した粒子系全エネルギーの相互関係は次のようになるので注意が必要である。(7-1)と(7-2)より、

$$\begin{aligned}
 E_{lab} &= \frac{1}{2}m_1(\mathbf{v}_1)^2 + \frac{1}{2}m_2(\mathbf{v}_2)^2 = \frac{1}{2}m_1(\mathbf{v}_{1G} + \mathbf{v}_G)^2 + \frac{1}{2}m_2(\mathbf{v}_{2G} + \mathbf{v}_G)^2 \\
 &= \frac{1}{2}m_1(\mathbf{v}_{1G})^2 + \frac{1}{2}m_2(\mathbf{v}_{2G})^2 + \frac{1}{2}(m_1 + m_2)(\mathbf{v}_G)^2 + (m_1\mathbf{v}_{1G} + m_2\mathbf{v}_{2G})\mathbf{v}_G \quad (9)
 \end{aligned}$$

最後の項は, (8)より $(m_1 \mathbf{v}_{1G} + m_2 \mathbf{v}_{2G}) = 0$ であるから落ちる. 最初の二項は重心座標系でのエネルギー ($E_{c.o.g}$) であるから,

$$E_{lab} = E_{c.o.g} + \frac{1}{2}(m_1 + m_2)(\mathbf{v}_G)^2 \quad (10)$$

である. これは二つの座標系でのエネルギーの一般の変換関係を与える.

図 4-2 のように, 実験室座標系で $\mathbf{v}_2 = 0$ である場合は,

$$E_{lab} = \frac{1}{2}m_1(\mathbf{v}_1)^2, \quad (11)$$

$$\begin{aligned} E_{c.o.g} &= \frac{1}{2}m_1(\mathbf{v}_{1G})^2 + \frac{1}{2}m_2(\mathbf{v}_{2G})^2 \\ &= \frac{1}{2}m_1\left(\frac{m_2}{m_1 + m_2}\right)^2(\mathbf{v}_1)^2 + \frac{1}{2}m_2\left(\frac{m_1}{m_1 + m_2}\right)^2(\mathbf{v}_1)^2 = \frac{1}{2}\left(\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}\right)(\mathbf{v}_1)^2 \end{aligned} \quad (12)$$

である. これより両者の比は,

$$E_{lab}/E_{c.o.g} = (m_1 + m_2)/m_2 \quad (13)$$

となる. 図 4-2 の場合, $m_1 \ll m_2$ の時に限り $E_{lab} \approx E_{c.o.g}$ であるが, 一般には(13)の関係にある.

4-1-2) 二体衝突の幾何学的条件：散乱断面積

前節で球状分子の二体弾性衝突を取り扱ったように、衝突の前後で $(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2) \rightarrow (\mathbf{v}_1', \mathbf{v}_2')$ と変化する場合は、運動量保存則とエネルギー保存則が成立するから、

$$m_1 \mathbf{v}_1 + m_2 \mathbf{v}_2 = m_1 \mathbf{v}_1' + m_2 \mathbf{v}_2', \quad (14)$$

$$\frac{1}{2} m_1 (\mathbf{v}_1)^2 + \frac{1}{2} m_2 (\mathbf{v}_2)^2 = \frac{1}{2} m_1 (\mathbf{v}_1')^2 + \frac{1}{2} m_2 (\mathbf{v}_2')^2, \quad (15)$$

である。衝突前の二粒子系に対して、(7-1)と(7-2)の右辺にある $(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2)$ を \mathbf{v} と書くと、次のように書き直すことができる。

$$\mathbf{v}_1 = \mathbf{v}_G + \frac{m_2}{m_1 + m_2} \cdot \mathbf{v}, \quad \mathbf{v}_2 = \mathbf{v}_G - \frac{m_1}{m_1 + m_2} \cdot \mathbf{v} \quad (16-1)$$

粒子速度を重心の速度と二粒子間の相対速度に分離した表現である。同様に衝突後に対して \mathbf{v}'_G , $(\mathbf{v}'_1 - \mathbf{v}'_2) = \mathbf{v}'$ を使うと、

$$\mathbf{v}'_1 = \mathbf{v}'_G + \frac{m_2}{m_1 + m_2} \cdot \mathbf{v}', \quad \mathbf{v}'_2 = \mathbf{v}'_G - \frac{m_1}{m_1 + m_2} \cdot \mathbf{v}' \quad (16-2)$$

である。これらを(14)の両辺に代入すると、

$$\mathbf{v}_G = \mathbf{v}'_G \quad (17)$$

が得られる。さらに、(16-1)と(16-2)を(15)の両辺に代入して次の結果となる。

$$\frac{1}{2} (m_1 + m_2) (\mathbf{v}_G)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{m_2}{m_1 + m_2} \right) (\mathbf{v})^2 = \frac{1}{2} (m_1 + m_2) (\mathbf{v}'_G)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{m_2}{m_1 + m_2} \right) (\mathbf{v}')^2 \quad (18)$$

ここで、(17)の $\mathbf{v}_G = \mathbf{v}'_G$ を用いると、

$$|\mathbf{v}| = |\mathbf{v}'| \quad (19)$$

である。

$(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2) \rightarrow (\mathbf{v}_1', \mathbf{v}_2')$ では1 2のパラメーターが関与するが、 $(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2)$ の6つのパラメーターを初期値と考え、 $(\mathbf{v}_1', \mathbf{v}_2')$ の6つのパラメーターを未知パラメーターと

見なすことができる．(12)は3つの条件式，(13)は1つの条件式を与える．(17)，(19)は，粒子速度を重心の速度と二粒子間の相対速度に分離した場合の条件である．やはり，3つの条件である．残り2つの条件式は，衝突時の幾何学的条件から与えられる．図4-2に示したように，分子1は分子2に接触・反射して散乱される．この幾何学的条件は，球状分子1，2の半径を a_1 と a_2 とする時，

$$b = (a_1 + a_2)\sin\alpha, \quad \theta = \pi - 2\alpha \quad (14)$$

である．もちろん， $b > (a_1 + a_2)$ の場合，衝突は起こらない．

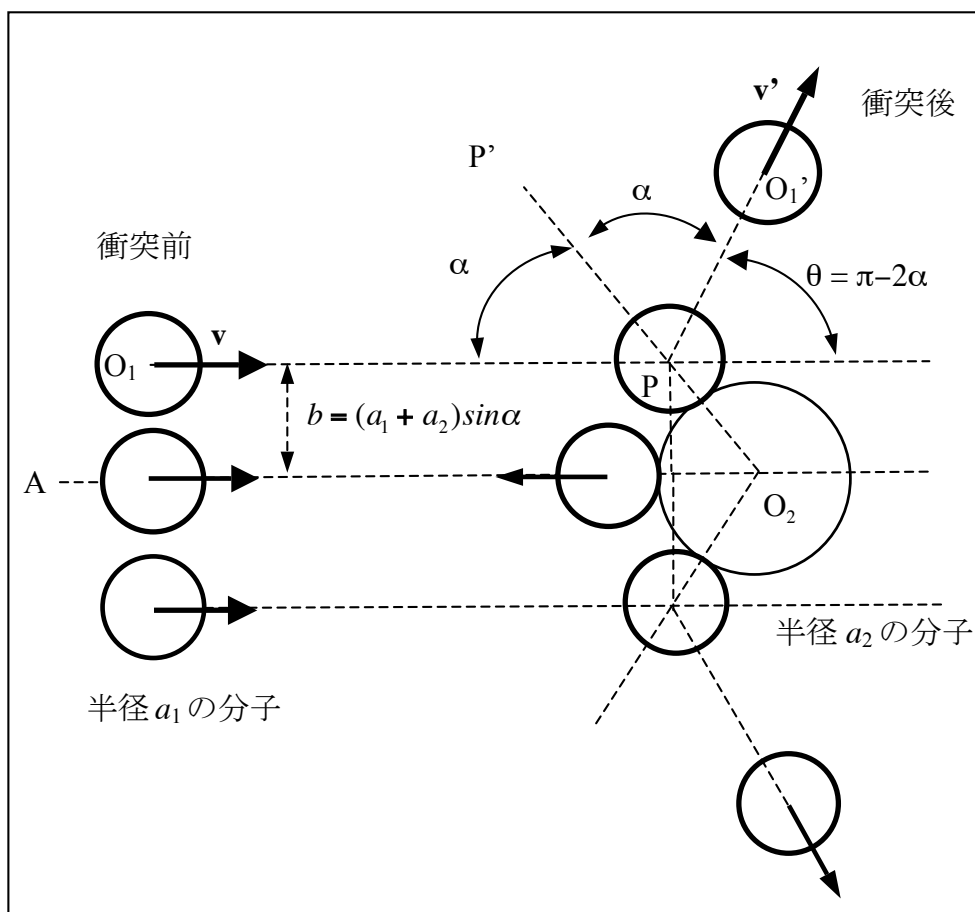


図4-3． O_2 を固定した時の三つの異なる二体衝突．

図4-2では衝突する分子を一個だけ描いてあるが，図4-3では入射条件が異

なる三つ場合を描いている．いずれも $|\mathbf{v}|=|\mathbf{v}'|$ が成立しているが，入射条件が異なることに対応して，衝突後は異なる散乱角 θ で入射分子は飛び去ってゆく．図4-2も図4-3の場合でも，衝突する分子も衝突される分子もその中心は全て，紙面に平行な同一平面内にあるとして描かれている．図4-3での平面を軸A-O₂について角度 φ ($0 \leq \varphi < 2\pi$) だけ回転させ，さらに， b の値を $0 \leq b \leq (a_1 + a_2)$ の範囲で変化させることで，入射方向が軸A-O₂に平行である全ての衝突状況を考えることができる．微視的分子の二体衝突や核反応などの場合，個々の衝突を個別に観測するのは困難であるので，可能な衝突・散乱を考えた上で，

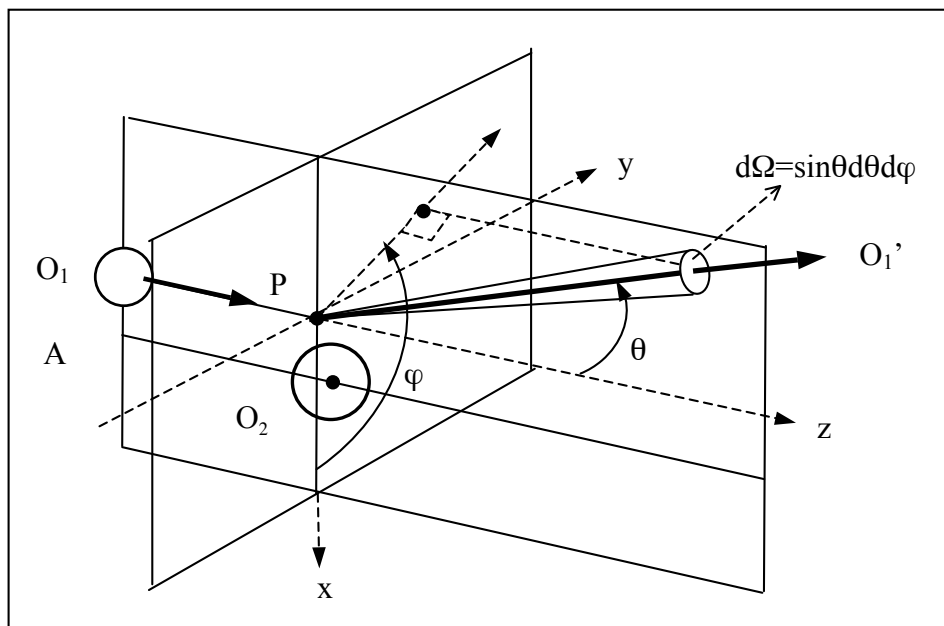


図4-4．粒子の散乱方向を記述する為の空間極座標系 (θ , φ)．入射方向が z 軸に指定される． θ は頂角で， φ は x - y 面内の方位角．微分散乱断面積は (θ , φ) 方向の微小立体角 $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$ を用いて定義される．(x , y , z) の正軸を右手系に取り，方位角 φ は x 軸から y 軸に向けて，反時計周りを正とすることに注意．

その測定結果と比べる必要がある．その場合，**微分散乱断面積**(differential scattering cross section)や**全散乱断面積**(total scattering cross section)の考え方を採

用し、測定結果を利用する形を取る。微分散乱断面積は、図 4-4 に示す散乱方向を記述する空間極座標系 (θ, φ) を用いて定義される。入射方向が z 軸で、 θ は頂角、 φ は方位角である。今、その入射方向から、単位面積当たり、単位時間内に N_0 個の割合で粒子 1 のビームが出射され、 (θ, φ) 方向に置いた検出器で散乱粒子の個数を計測する状況を考える。そして、計測の結果、単位時間内に ΔN 個の粒子が検出器に届いたとする。この状況では、 ΔN 個の粒子数は、入射ビーム強度 N_0 に比例し、また同時に、検出器開口部の面積(ΔS)と散乱点から検出器までの距離 R で決まる微小立体角($\Delta S/R^2 = \Delta\Omega = \sin\theta\Delta\theta\Delta\varphi$)にも比例するはずである。全体の比例係数を $\sigma(\theta, \varphi)$ として、単位時間内に検出器に入射した粒子数 ΔN は

$$\Delta N = \sigma(\vartheta, \varphi) \cdot N_0 \cdot \Delta\Omega \quad (21)$$

と表現出来ることになる。この比例係数 $\sigma(\theta, \varphi)$ が、微分散乱断面積である。(21)から次のように定義されることが判る。

$$\sigma(\vartheta, \varphi) = \frac{\Delta N}{N_0 \cdot \Delta\Omega}. \quad (22)$$

散乱方向が指定されているので $\sigma(\theta, \varphi)$ と記す。微分との言葉が付随するのは、特定の (θ, φ) 方向での微小立体角 ($\Delta\Omega = \sin\theta \Delta\theta \Delta\varphi$) 当たりの散乱粒子数を問題にしていることによる。入射ビーム強度は、単位面積当たり、単位時間当り N_0 個の入射粒子数で、単位時間内の検出した粒子数は ΔN 、 $\Delta\Omega$ は検出系の無次元の微小立体角である。だから、(22)の $\sigma(\theta, \varphi)$ の次元は面積であることに注意。

微分散乱断面積の $\sigma(\theta, \varphi)$ を全立体角にわたって積分した結果、

$$\sigma \equiv \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \sigma(\theta, \varphi) \sin\theta d\theta d\varphi \quad (23)$$

は全散乱断面積(total scattering cross section)と呼ばれる．以上は，衝突・散乱での散乱断面積の一般論である．弾性散乱に限らず核反応などを含む一般的な衝突・散乱現象に対応できる考え方である．

以下では(14)の弾性衝突の幾何学的条件を用いて，これらの値を具体的に求める． 図4-5は図4-4を少し書き換えたもので，その求め方を示している．

O_1 の微小面積要素 $dS=db(bd\varphi)$ からビーム強度 N_0 の粒子1が z 方向に入射する

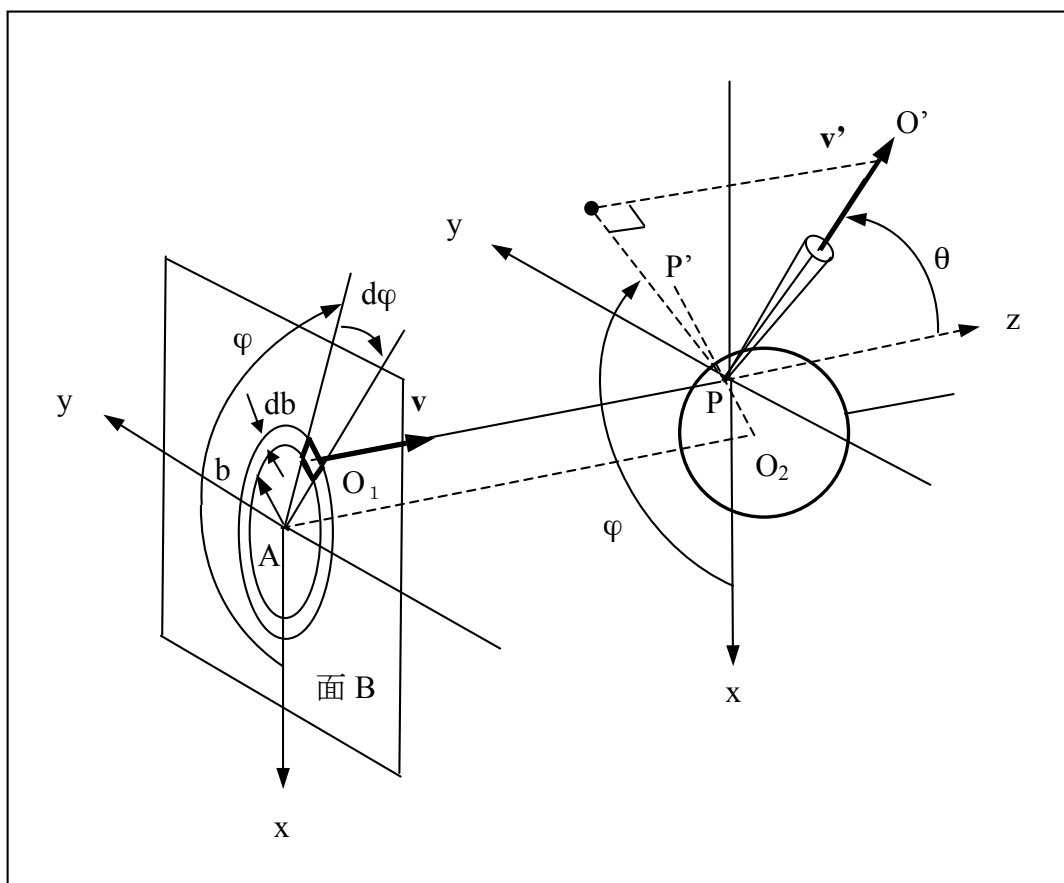


図4-5． O_1 の微小面積要素 $dS=db(bd\varphi)$ からビーム強度 N_0 の粒子1が z 方向に入射するとして微分散乱断面積を求める．

として散乱断面積を求めれば良い．面Bの微小面積 $dS=db(bd\varphi)$ からは，単位時間当たり $N_0db(bd\varphi)$ 個の粒子1が出射され，(21)により，単位時間あたり

$\sigma(\vartheta, \varphi) \cdot N_0 \cdot \Delta\Omega$ 個の粒子 1 が (ϑ, φ) 方向の微小立体角 $\Delta\Omega$ の範囲内に散乱されて行く．入射粒子と散乱粒子は 1 対 1 に対応するので，単位時間内の出射粒子数と散乱粒子数は等しい．

$$N_0 \cdot bdb \cdot d\varphi = \sigma(\theta, \varphi) \cdot N_0 \cdot d\Omega = \sigma(\theta, \varphi) \cdot N_0 \cdot \sin\theta d\theta \cdot d\varphi. \quad (24)$$

である．だから，

$$bdb = \sigma(\theta, \varphi) \cdot \sin\theta d\theta \quad (25)$$

が成立する．一方，(14) の $b = (a_1 + a_2)\sin\alpha$ ， $\theta = \pi - 2\alpha$ の関係から，

$$b = (a_1 + a_2)\sin\alpha = (a_1 + a_2)\sin\left(\frac{\pi}{2} - \frac{\theta}{2}\right) = (a_1 + a_2)\cos\frac{\theta}{2}$$

であるから，この両辺を θ で微分して，

$$db = -\frac{1}{2}(a_1 + a_2)d\theta \cdot \sin\frac{\theta}{2} \quad (26)$$

となる．これを(25)の左辺に代入すると，

$$bdb = (a_1 + a_2)\cos\frac{\theta}{2} \cdot \left[-\frac{1}{2}(a_1 + a_2)d\theta \cdot \sin\frac{\theta}{2}\right] = -\frac{1}{2}(a_1 + a_2)^2 d\theta \cdot \cos\frac{\theta}{2} \cdot \sin\frac{\theta}{2}$$

である．しかし， bdb は，単位時間当たりの粒子数 を N_0 で割った値であり，常に正又は 0 である．又，図 4-3，4-4 から明らかなように， $db > 0 \rightarrow d\theta < 0$ の関係にあるので， bdb は正又は 0 として，次のように表現する必要がある．

$$bdb = \frac{1}{4}(a_1 + a_2)^2 \sin\theta \cdot |d\theta|. \quad (27)$$

(25) から，これは $\sigma(\theta, \varphi) \cdot \sin\theta d\theta$ に等しい． $d\theta > 0$ の場合を考えれば，微分散乱断面積は，

$$\sigma(\theta, \varphi) = \frac{1}{4}(a_1 + a_2)^2 \quad (28-1)$$

となる．全散乱断面積は，(25) に従い， $\sigma(\theta, \varphi)$ を全立体角で積分したものであ

るから、 $\sigma(\theta, \varphi)$ に 4π を掛けものとなる。即ち、

$$\sigma = \pi(a_1 + a_2)^2 \quad (28-2)$$

である。二体衝突の全散乱断面積は、「衝突する二つの球状分子の半径和を半径とする円の面積に等しい」との結果となる。これが当然の結果であることは、図4-2，4-3から明らかである。

通常の分子のサイズは $1\text{\AA}=10^{-8}\text{cm}$ のオーダーと考えて良いから、分子二体衝突の全散乱断面積は $\sigma = \pi(a_1 + a_2)^2 \approx 10^{-16}\text{cm}^2$ のオーダーである。一方、核反応では、原子核のサイズが 10^{-12}cm のオーダーとなるから、核反応の断面積は $\sigma \approx 10^{-24}\text{cm}^2$ のオーダーとなる。実際に核反応の研究分野では、 $1\text{ barn} \equiv 10^{-24}\text{cm}^2$ が核反応断面積の単位として使われている。

4-2) 分子の衝突数

図 4-5 では $(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2) \rightarrow (\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2)$ なる二体衝突の微分散乱断面積を考えたが、ここでは単位時間当たりの衝突数を考える．衝突 $(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2) \rightarrow (\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2)$ で、 $\mathbf{v} \equiv \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2$ として、図 4-6 に示す底面積が $dS = b db \cdot d\varphi$ で、長さが $|\mathbf{v}|dt$ の微小円筒を考える．この微小円筒内部に速度 \mathbf{v} の粒子 1 の中心があれば、その粒子 1 は時間 dt の後に、必ず粒子 2 と点 P 近傍で衝突し、 (θ, φ) 方向に $|\mathbf{v}'| = |\mathbf{v}|$ で散乱する．

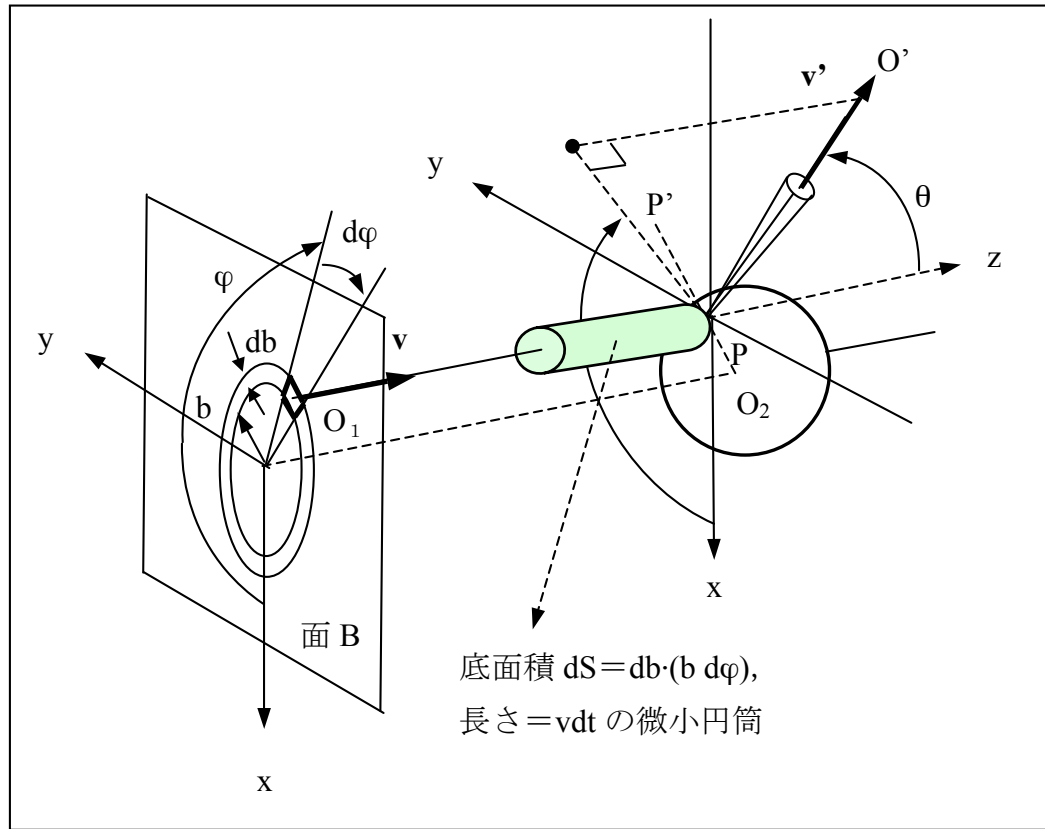


図 4-6 . O_1 の微小面積要素 $dS=db(b d\varphi)$ を底面とする長さ vdt の円筒を考える．ある時間にこの円筒内に存在する粒子 1 は時間 dt の後に衝突点 P に届き、 (θ, φ) 方向に散乱する．

微小円筒での分子 1 の数密度 $n_{\rho 1}$ は、均一なガスを前提とすると、粒子 1 の全分子数を全体積で割ったもの、 $n_{\rho 1} = N_1/V$ 、である．これに微小円筒の体積を掛け

ればこの体積内に存在する粒子 1 の数となる．このうち， $\mathbf{v} \equiv \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2$ で入射し，結果として (θ, φ) 方向に $|\mathbf{v}|$ で散乱する粒子 1 の数は，丁度そのような速度条件を満たすものに限られるから，この粒子数 $n_{\rho 1} \cdot dS \cdot |\mathbf{v}| dt$ に，その速度条件の確率 $[f_1(\mathbf{v}_1)/N_1] d^3 \mathbf{v}_1 = p_1(\mathbf{v}_1) d^3 \mathbf{v}_1$ を掛けたものが，時間 dt の間に P 点近傍で粒子 2 と衝突し (θ, φ) 方向に $|\mathbf{v}|$ で散乱する粒子 1 の数となる．これは，

$$\begin{aligned} n_{\rho 1} \cdot dS \cdot |\mathbf{v}| dt \cdot [f_1(\mathbf{v}_1)/N_1] d^3 \mathbf{v}_1 &= \frac{N_1}{V} \cdot dS \cdot |\mathbf{v}| dt \cdot \left[\frac{f_1(\mathbf{v}_1)}{N_1} \right] d^3 \mathbf{v}_1 \\ &= |\mathbf{v}| \cdot \frac{dS}{V} \cdot f_1(\mathbf{v}_1) d^3 \mathbf{v}_1 \cdot dt \end{aligned} \quad (29)$$

である．一方，(24)の微分散乱断面積に関する結果，

$$N_0 \cdot b db \cdot d\varphi = \sigma(\theta, \varphi) \cdot N_0 \cdot d\Omega = \sigma(\theta, \varphi) \cdot N_0 \cdot \sin\theta d\theta \cdot d\varphi$$

は $dS = b db \cdot d\varphi = \sigma(\theta, \varphi) \cdot d\Omega = \sigma(\theta, \varphi) \cdot \sin\theta d\theta \cdot d\varphi$ を意味するから，これを(29)に代入して，

$$\frac{1}{V} \sigma(\theta, \varphi) \cdot d\Omega \cdot |\mathbf{v}| \cdot f_1(\mathbf{v}_1) d^3 \mathbf{v}_1 \cdot dt \quad (30)$$

となる．そして，(30)を dt で割ったものが，単位時間内に P 点近傍で粒子 2 と衝突し (θ, φ) 方向に $|\mathbf{v}|$ で散乱する粒子 1 の個数である．ここでは，衝突される粒子 2 を固定して考えている．全体のガスにおいて，速度が \mathbf{v}_2 である粒子 2 は，

$$f_2(\mathbf{v}_2) d^3 \mathbf{v}_2 = N_2 p_2(\mathbf{v}_2) d^3 \mathbf{v}_2$$

個だけある．従って，単位時間内にガス全体で起こるこの種の衝突数は，

$f_2(\mathbf{v}_2) d^3 \mathbf{v}_2$ を掛けて，

$$\frac{1}{V} \sigma(\theta, \varphi) \cdot d\Omega \cdot |\mathbf{v}| \cdot f_1(\mathbf{v}_1) d^3 \mathbf{v}_1 \cdot f_2(\mathbf{v}_2) d^3 \mathbf{v}_2 \quad (31)$$

となる．これは，衝突前の条件が $(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2)$, $\mathbf{v} = \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2$ で，かつ，衝突後の散乱方

向は (θ, φ) であるような個別の衝突が全ガス体積中で単位時間内に起こる回数を表す。

全体のガスで単位時間内に起こる異なる分子1と分子2の全衝突数 (Z_{12}) は、(31)の $d\Omega$ を全立体角 Ω にわたり積分し、全ての可能な $\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2$ の値について足し合わせたもので、

$$Z_{12} = \frac{1}{V} \int_{\Omega} \int_{\mathbf{v}_1} \int_{\mathbf{v}_2} \sigma(\theta, \varphi) \cdot d\Omega \cdot |\mathbf{v}| \cdot f_1(\mathbf{v}_1) d^3\mathbf{v}_1 f_2(\mathbf{v}_2) d^3\mathbf{v}_2 \quad (32)$$

となる。一方、粒子1と粒子2が同種の分子である場合として、単位時間内の全衝突数 (Z_{11}) を考えると、(32)では異なる粒子の衝突として2度重複して数えていることになるので、(32)を2で割り、 $\mathbf{v}_2 \rightarrow \mathbf{v}'_1$ と変更して、

$$Z_{11} = \frac{1}{2V} \int_{\Omega} \int_{\mathbf{v}_1} \int_{\mathbf{v}'_1} \sigma(\theta, \varphi) \cdot d\Omega \cdot |\mathbf{v}| \cdot f_1(\mathbf{v}_1) d^3\mathbf{v}_1 f_1(\mathbf{v}'_1) d^3\mathbf{v}'_1 \quad (33)$$

である。

既に§3-3で述べたように、熱平衡を前提にすると、これらの単位時間当たりにかかる個別衝突の数(31)は、逆の個別衝突の数と釣り合い、分子の速度分布関数自体は時間に依存しない定常分布であると考えねばならない。(31), (32), (33)で用いている $f_1(\mathbf{v}_1), f_2(\mathbf{v}_2)$ はそのような定常的な分子の速度分布関数である。このような速度分布式は、一種類の分子を前提にして§2-(24), (30)でマックスウェルの速度分布式として既に求めている。

$$f(\mathbf{v}) = N \cdot p(\mathbf{v}) = N \cdot \left(\frac{m}{2\pi \cdot k_B T}\right)^{3/2} \cdot \exp\left[-\left(\frac{1}{k_B T}\right) \cdot \frac{m}{2} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)\right]$$

§3-3でも二体衝突を考えて同じ結果を得ている。しかし、その議論は同一ガス分子を前提にしたものであり、また、§3-3では詳しい説明を省略した部分もあるので、以下ではこれらの点を補いながら再度議論する。

4-3) 個別衝突とその逆衝突の釣り合い条件

図 4-5, 図 4-6 では $(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2) \rightarrow (\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2)$ の二体衝突を考えたが, この衝突に対して, 必ず, 逆衝突 $(\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2) \rightarrow (\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2)$ を考えることができる. 二体衝突の力学では, 1) 時間反転対称性, 2) 空間反転対称性, が成立することによる. 図 4-7 はこの状況を説明している. 分子 1 の分子 2 に対する相対速度で考えて, $(\mathbf{v} \rightarrow \mathbf{v}')$ と変化する衝突(a)が起これば, この衝突の時間を反転させた (b) の過程が存在し, さらに, 分子 2 の中心に関する空間反転 (図 4-7 では紙面内での角度 π の回転) により, (c) の $(\mathbf{v}' \rightarrow \mathbf{v})$ の衝突が存在することになる. (c) は分子 1 の速度を $(\mathbf{v}' \rightarrow \mathbf{v})$ と変化させる衝突で, 衝突(a) $(\mathbf{v} \rightarrow \mathbf{v}')$ の逆衝突である.

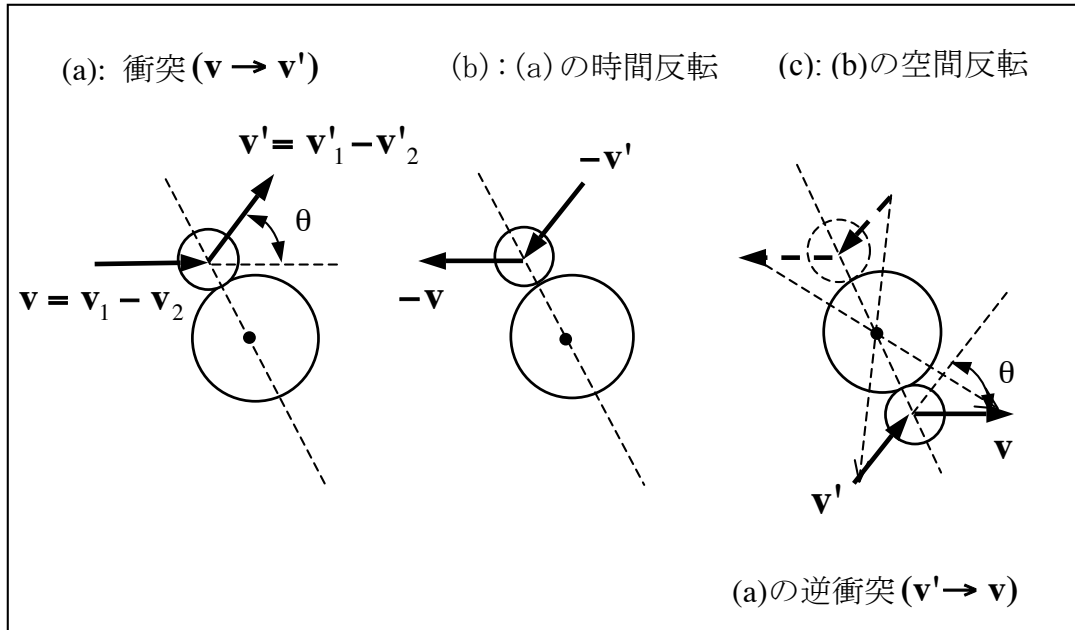


図 4-7. 二体衝突とその逆衝突.

$(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2) \rightarrow (\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2)$ の衝突は, $(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2)$, $\mathbf{v} = \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2$ とした散乱方向も指定した個別衝突であり, 速度 \mathbf{v} の分子 1 の数を一個だけ減らし, 速度 \mathbf{v}' の分子 1 の数を一個

だけ増加させる．これが単位時間内に起こる回数は(31)であった．(c)の逆衝突 $(\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2) \rightarrow (\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2)$ では，速度 \mathbf{v}' の分子 1 の数を一個だけ減らし，速度 \mathbf{v} の分子 1 の数を一個だけ増加させる．この逆の個別衝突が単位時間に起こる回数も，(31)と同様に次式で与えられる． \mathbf{V} 以外の全てのパラメーターに逆衝突であることを示すダッシュを付けばよい．

$$\frac{1}{V} \sigma'(\theta, \varphi) \cdot d\Omega' \cdot |\mathbf{v}'| \cdot f_1(\mathbf{v}'_1) d^3 \mathbf{v}'_1 \cdot f_2(\mathbf{v}'_2) d^3 \mathbf{v}'_2 \quad (34)$$

従って，単位時間当たりの衝突の数(31)と逆衝突の数(34)が等しければ，衝突による速度分布の正味の変更が生じることはなく，速度分布関数は時間に依存しない定常分布となる．即ち，(31)=(34)であること，

$$\begin{aligned} \sigma(\theta, \varphi) \cdot d\Omega \cdot |\mathbf{v}| \cdot f_1(\mathbf{v}_1) d^3 \mathbf{v}_1 f_2(\mathbf{v}_2) d^3 \mathbf{v}_2 \\ = \sigma'(\theta, \varphi) \cdot d\Omega' \cdot |\mathbf{v}'| \cdot f_1(\mathbf{v}'_1) d^3 \mathbf{v}'_1 f_2(\mathbf{v}'_2) d^3 \mathbf{v}'_2, \end{aligned} \quad (35)$$

は定常速度分布が実現する為の十分条件であり，個別衝突の釣り合いの条件と呼ばれる．

一方， $|\mathbf{v}| = |\mathbf{v}'|$ であることは(19)で確認している．また， $\sigma(\theta, \varphi) = \sigma'(\theta, \varphi)$ ， $d\Omega = d\Omega'$ であることも，図 4-7 の幾何学対称性から明らかだから，(35)は，

$$f_1(\mathbf{v}_1) d^3 \mathbf{v}_1 f_2(\mathbf{v}_2) d^3 \mathbf{v}_2 = f_1(\mathbf{v}'_1) d^3 \mathbf{v}'_1 f_2(\mathbf{v}'_2) d^3 \mathbf{v}'_2 \quad (36)$$

のことである．そして(36)はさらに簡略化できて，結局，個別衝突の釣り合いの条件は，§ 3-3 で記したように，

$$f_1(\mathbf{v}_1) f_2(\mathbf{v}_2) = f_1(\mathbf{v}'_1) f_2(\mathbf{v}'_2) \quad (37)$$

となる．これは速度空間における体積素片の積に関して

$$d^3 \mathbf{v}_1 d^3 \mathbf{v}_2 = d^3 \mathbf{v}'_1 d^3 \mathbf{v}'_2 \quad (38)$$

が成立するからである.

(38)については, § 4-1-1 での 運動量とエネルギーの保存則(14), (15), 「粒子速度を重心の速度と二粒子間の相対速度に分離した表現」(16-1), 衝突前後での二粒子系重心速度の保存則 $\mathbf{v}_G = \mathbf{v}'_G$ (17), に戻って考える. (a)の衝突に対して

$$\mathbf{v}_1 = \mathbf{v}_G + \frac{m_2}{m_1 + m_2} \cdot \mathbf{v}, \quad \mathbf{v}_2 = \mathbf{v}_G - \frac{m_1}{m_1 + m_2} \cdot \mathbf{v} \quad (39-1)$$

であるから, (39-1)は, $(\mathbf{v}_G, \mathbf{v}) \rightarrow (\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2)$ の変数変換を意味する. これらの体積要素の積の変換は, (39-1)に対する函数行列式 (Jacobi の行列式) の絶対値を係数として, 次式で与えられる.

$$d^3\mathbf{v}_1 d^3\mathbf{v}_2 = \left| \frac{\partial(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2)}{\partial(\mathbf{v}_G, \mathbf{v})} \right| d^3\mathbf{v}_G d^3\mathbf{v}, \quad (39-2)$$

函数行列式 (Jacobi の行列式) は, 多変数関数の積分で変数変換を実行する際に必ず現れる. 付録 2 に追加的な説明を記したので参照されたい. この場合は

$$d^3\mathbf{v}_1 d^3\mathbf{v}_2 = dv_{1x} dv_{1y} dv_{1z} dv_{2x} dv_{2y} dv_{2z},$$

$$d^3\mathbf{v}_G d^3\mathbf{v} = dv_{Gx} dv_{Gy} dv_{Gz} dv_x dv_y dv_z$$

のことであるから, (39-2)の函数行列式は (6 x 6) 型の行列式で, その絶対値は 1 となる (付録 2 の例 2).

同様に, (c)の逆衝突に対しては, (17)の $\mathbf{v}_G = \mathbf{v}'_G$ により \mathbf{v}'_G は \mathbf{v}_G と表現して,

$$\mathbf{v}'_1 = \mathbf{v}_G + \frac{m_2}{m_1 + m_2} \cdot \mathbf{v}', \quad \mathbf{v}'_2 = \mathbf{v}_G - \frac{m_1}{m_1 + m_2} \cdot \mathbf{v}' \quad (40-1)$$

であり, $(\mathbf{v}_G, \mathbf{v}') \rightarrow (\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2)$ と変数は変換する. 従って, これらの体積素片の積は,

$$d^3\mathbf{v}'_1 d^3\mathbf{v}'_2 = \left| \frac{\partial(\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2)}{\partial(\mathbf{v}_G, \mathbf{v}')} \right| d^3\mathbf{v}_G d^3\mathbf{v}' \quad (40-2)$$

と変換される. この函数行列式は(39-2)の場合と同じで, 絶対値は 1 である. 故

に, (39-2)と(40-2)は, それぞれ,

$$d^3\mathbf{v}_1 d^3\mathbf{v}_2 = d^3\mathbf{v}_G d^3\mathbf{v}, \quad d^3\mathbf{v}'_1 d^3\mathbf{v}'_2 = d^3\mathbf{v}_G d^3\mathbf{v}' \quad (41)$$

となる. §2-4-2 (及び付録2) で述べたように, 速度空間での $d^3\mathbf{v}$ と $d^3\mathbf{v}'$ を極座標系で表現すると,

$$d^3\mathbf{v} = dv_x dv_y dv_z = v^2 \sin\theta \cdot dv d\theta d\varphi$$

$$d^3\mathbf{v}' = dv'_x dv'_y dv'_z = (v')^2 \sin\theta' \cdot dv' d\theta' d\varphi'$$

である. (19)より $|\mathbf{v}| = |\mathbf{v}'|$ であり, 残りの角度部分についても両者は同等であるから, $d^3\mathbf{v} = d^3\mathbf{v}'$ であり, (41)の二式の右辺側は相互に等しい. 故に,

$$d^3\mathbf{v}_1 d^3\mathbf{v}_2 = d^3\mathbf{v}'_1 d^3\mathbf{v}'_2$$

となり, (38)が成立する.

以上は, 熱平衡を前提にした個別衝突の釣り合い条件 (§3-3) についての補足的議論である. 次節では, 熱平衡から少し外れた状態を考え, この状態が分子間衝突による速度分布の変化を通じて熱平衡状態に至る過程を考える. その為には, これまでの速度分布関数 $f_1(\mathbf{v}_1)$, $f_2(\mathbf{v}_2)$ を, 分子の位置 (\mathbf{r}) と時間 (t) を指定した上で速度分布が議論出来るように拡張する.

4-4) 拡張した速度分布関数とボルツマン方程式

4-4-1) 速度分布関数の拡張

熱平衡から少し外れた状態の気体を考える．この状態が，気体分子の衝突による速度分布の変化を通じて，熱平衡状態に至る過程を考えたい．その為に，これまでの議論で用いてきた速度分布関数 $f(\mathbf{v})$ を，粒子の位置 (\mathbf{r}) と時間 (t) を指定した上で速度分布が議論出来るように拡張する．速度分布関数の変数として，新たに \mathbf{r} と t が加わる．

$$f(\mathbf{v}) \rightarrow f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \equiv f(x, y, z, v_x, v_y, v_z, t) . \quad (4-3-1)$$

この拡張された速度分布関数 $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ の意味は次の通りである．ある時間 t で，位置が \mathbf{r} と $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$ の範囲，速度が \mathbf{v} と $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$ の範囲にある分子数は，

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{v} = f(x, y, z, v_x, v_y, v_z, t) dx dy dz dv_x dv_y dv_z \quad (4-3-2)$$

で与えられる． $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ を，気体分子が含まれる体積 V (\mathbf{r} の全実空間) と \mathbf{v} の全速度空間の両方で積分すると，その積分値は V に含まれる全分子数 N になる．

$$N = \int \int f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{v} . \quad (4-3-3)$$

この拡張された速度分布関数 $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ は，従来の速度分布関数 $f(\mathbf{v})$ と異なる次元を持つことに注意． $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ の一例として，空間的にも時間的にも一様な気体に対し速度分布関数 $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = f(\mathbf{v})$ を仮定する．これを(4-3-3)に代入すると，空間部分の \mathbf{r} についての積分は分離でき， V となる．

$$N = \int \int f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{v} = \int d^3\mathbf{r} \int f(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v} = V \int f(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v} \quad (4-3-4)$$

故に，

$$\frac{N}{V} = \int f(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v} \quad (4-3-5)$$

で，左辺は単位体積当たりの分子数，即ち，数密度である．従って，拡張した

速度分布関数 $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ の次元は、従来の速度分布関数 $f(\mathbf{v})$ を体積 V で割ったものに相当する。

拡張した速度分布関数 $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ を速度 \mathbf{v} だけについて全範囲にわたって積分すると、その積分結果には \mathbf{v} は残らないので、積分結果はその時間 t 、位置 \mathbf{r} における粒子の数密度（単位体積当たりの粒子数）を与える。

$$n(\mathbf{r}, t) = \int f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3\mathbf{v} \quad (4-3-6)$$

もし、単一分子のガスであれば、 $n(\mathbf{v}, t)$ にその質量 m を掛ければ、通常の質量密度 $\rho(\mathbf{r}, t) = m \cdot n(\mathbf{r}, t)$ が得られる。

4-4-2) ボルツマン方程式

平均自由行程の議論（§ 3-2）によれば、ガス分子は概ね自身のサイズの 1000 倍くらいの距離を衝突なしに自由運動し、その後に衝突を起こし速度方向を変化させる。自由運動→二体衝突（方向変化）→自由運動→二体衝突（方向変化）→・・・の繰り返しがガス分子の運動であると考えることができる。このような描像から、速度分布関数 $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ の時間発展を記述しようとするのがボルツマンの考え方であり、その結果がボルツマン方程式である。

まず、自由運動の部分について考える。自由運動なので各分子の速度は一定で、 \mathbf{v} の時間変化は無い。位置と速度を座標とする (\mathbf{r}, \mathbf{v}) 空間での変化を、図 4-3 に示すように一次元で模式的に考える。初めの時間 t で、 $(x, x+dx)$ 、 (v_x, v_x+dv_x) の長方形領域にあった分子は、時間 dt の後に平行四辺形の領域に移る。時間間隔 dt は同じでも、初期速度が大きければ移動距離は大きいから、長方形領域は平行四辺形に形を変える。しかし、形は変わっても、底辺の長さとは高さは

変わらないので、両者の面積は等しい． (\mathbf{r}, \mathbf{v}) 空間で一般的に考えた場合も、分子が自由運動をしている限り、同じことが成立する．即ち、時間 t での (\mathbf{r}, \mathbf{v}) 空間の微小領域 $d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{v}$ は、 dt 後に $d^3\mathbf{r}'d^3\mathbf{v}'$ の微小領域に形を変えて移るものの、

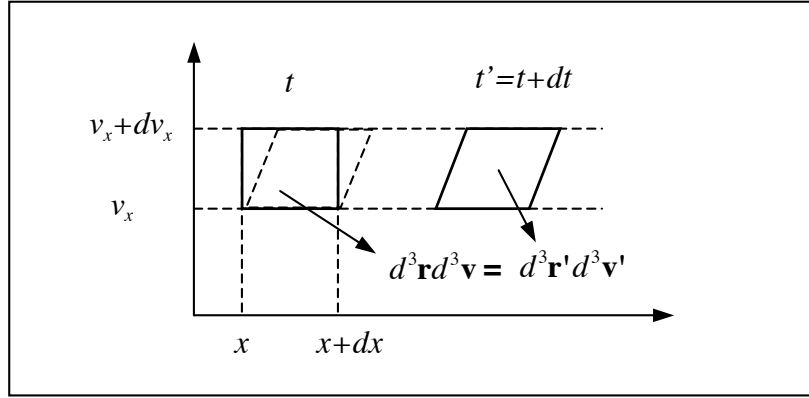


図 4-3. (\mathbf{r}, \mathbf{v}) 空間での分子の運動 (v_x と x のみを示す)

$d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{v} = d^3\mathbf{r}'d^3\mathbf{v}'$ が成立する．これは、解析力学でよく知られている Liouville (リウビル) の定理による^{3, 4, 7, 8, 33)}．

$d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{v}$ 内の分子は $d^3\mathbf{r}'d^3\mathbf{v}'$ の分子に一对一に対応するから、 t と $t+dt$ での二つの微小領域で分子数は等しい．だから、

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{v}dt, \mathbf{v}, t + dt)d^3\mathbf{r}'d^3\mathbf{v}' - f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{v} = 0 \quad (4-3-7)$$

であり、かつ、 $d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{v} = d^3\mathbf{r}'d^3\mathbf{v}'$ なので、

$$[f(\mathbf{r} + \mathbf{v}dt, \mathbf{v}, t + dt) - f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)]d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{v} = 0 \quad (4-3-8)$$

となり、 $d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{v}$ を除して、結局、

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{v}dt, \mathbf{v}, t + dt) - f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = 0.$$

である．時間変化しても速度分布関数の値自体は変わらない．即ち、 (\mathbf{r}, \mathbf{v}) 空間のどのような微小領域 $d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{v}$ を考えても、その領域内の粒子数は保存され変化しないことを意味する．第一項を展開し、 $(dt)^2$ 以上の項を無視すると、

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{v}dt, \mathbf{v}, t + dt) = f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) + \left(\frac{\partial f}{\partial x} v_x dt + \frac{\partial f}{\partial y} v_y dt + \frac{\partial f}{\partial z} v_z dt \right) + \frac{\partial f}{\partial t} dt$$

であるから,

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) + \left[\sum_{r_i(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)} \frac{\partial f}{\partial r_i} (v_i dt) \right] + \frac{\partial f}{\partial t} dt - f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = 0$$

となる．初めと終りの項は相殺するから,

$$\sum_{r_i(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)} v_i \frac{\partial f}{\partial r_i} dt + \frac{\partial f}{\partial t} dt = 0, \quad (4-3-9)$$

となり, さらに dt を除すれば,

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \sum_{r_i(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)} v_i \frac{\partial f}{\partial r_i} = 0$$

である．空間微分演算子のナブラ, $\nabla = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \cdot \mathbf{i} + \frac{\partial}{\partial y} \cdot \mathbf{j} + \frac{\partial}{\partial z} \cdot \mathbf{k}$, を使う

と, $\mathbf{v} = (v_x, v_y, v_z) = v_x \cdot \mathbf{i} + v_y \cdot \mathbf{j} + v_z \cdot \mathbf{k}$ であるから, 第二項は次のような内積となる．

$$\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = 0 \quad (4-3-10)$$

$\mathbf{v} \cdot \nabla f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ は, 速度ベクトル \mathbf{v} と $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ にベクトル演算子 ∇ を作用させた結果との内積を意味し, 巨視的なガスの流れを意味する．もし, 空間的に均質なガスであれば, $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \rightarrow f(\mathbf{v}, t)$ となり, 位置座標は変数ではなくなるので, 空間微分演算子が作用した結果は, $\nabla f(\mathbf{v}, t) = 0$ である．自由運動部分に対しては, 速度分布の時間発展方程式(4-3-10)がえられる．

次に, 衝突部分について考える．自由運動に対する速度分布の時間発展方程式(4-3-10)は, (4-3-7), (4-3-8)に基づいている．これらの右辺が 0 であることが自由運動の特徴である．これは, (4-3-8)に戻れば, (\mathbf{r}, \mathbf{v}) 空間のどのような微小領域 $d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{v}$ を考えても, その領域内の粒子数は保存され, 変化しないこと

を意味している．しかし， dt の間に衝突が起ることによって，速度 \mathbf{v} の粒子数は Δn だけ変化すると考え，これを (4-3-7), (4-3-8) の右辺に置くことにする．即ち，微小領域 $d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{v}$ にある速度 \mathbf{v} の粒子数は，時間 dt の間の衝突により， Δn だけ変化すると考える．位置が \mathbf{r} であるとして評価し，位置が dt の間に変化することは無視する．これは“近似的には均質なガス”を仮定することに繋がる．

(4-3-8) の右辺は，

$$[f(\mathbf{r} + \mathbf{v}dt, \mathbf{v}, t + dt) - f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)]d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{v} = \Delta n \quad (4-3-11)$$

となる．(4-3-10) も，除いた $d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{v} \cdot dt$ を補って，次のようになる．

$$\left\{ \frac{df(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{dt} + \mathbf{v} \cdot \nabla f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \right\} d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{v} \cdot dt = \Delta n \quad (4-3-12)$$

衝突による速度 \mathbf{v} の粒子数変化 Δn は，§4-2 と §4-3 での衝突数や順衝突と逆衝突の釣り合いの議論結果，(31) と (34)，を参考にして考える． §4-2 で考えた $(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2) \rightarrow (\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2)$ の衝突は， $(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2)$, $\mathbf{v} = \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2$ とした散乱方向も指定した個別衝突であり，相対速度 \mathbf{v} の分子 1 の数を一個だけ減らし，速度 \mathbf{v}' の分子 1 の数を一個だけ増加させる． §4-2 の (31)，

$$\frac{1}{V} \sigma(\theta, \varphi) \cdot d\Omega \cdot |\mathbf{v}| \cdot f_1(\mathbf{v}_1) d^3\mathbf{v}_1 \cdot f_2(\mathbf{v}_2) d^3\mathbf{v}_2 \quad (\S 4-2-31)$$

は，衝突前の速度が $(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2)$, $\mathbf{v} = \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2$ で，かつ，衝突後の散乱方向は (θ, φ) であるような個別の衝突が全ガス体積中で単位時間内に起こる回数を表す．一方，§4-3 で考えた逆衝突 $(\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2) \rightarrow (\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2)$ では，相対速度 \mathbf{v}' の分子 1 の数を一個だけ減らし，相対速度 \mathbf{v} の分子 1 の数を一個だけ増加させる．この逆の個別衝突が単位時間に起こる回数が §(4-3-34) であり， V 以外の全てのパラメーターに逆衝突であることを示すダッシュが付いている．

$$\frac{1}{V} \sigma'(\theta, \varphi) \cdot d\Omega' \cdot |\mathbf{v}| \cdot f_1(\mathbf{v}'_1) d^3 \mathbf{v}'_1 \cdot f_2(\mathbf{v}'_2) d^3 \mathbf{v}'_2 \quad (\S 4-3-34)$$

(§4-2-31)と(§4-3-34)での速度分布関数とここでの拡張した速度分布関数では次元が異なること [(4-3-4), (4-3-5)] に注意して, これらを書き直せば良い.

速度 \mathbf{v} の分子と \mathbf{v}_1 の分子衝突, $(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1) \rightarrow (\mathbf{v}', \mathbf{v}'_1)$, を順衝突とすると, これにより速度 \mathbf{v} の分子数は一個少なくなる. この時, \mathbf{v}_1 は任意の速度で良い. しかし, この逆衝突 $(\mathbf{v}', \mathbf{v}'_1) \rightarrow (\mathbf{v}, \mathbf{v}_1)$ では速度 \mathbf{v} の分子数は一個増加する. 時間 dt の間の衝突により, 速度 \mathbf{v} の粒子数は, Δn だけ変化すると考えているから,

$$\begin{aligned} \Delta n = & [dt \text{ の間に起こる逆衝突 } (\mathbf{v}', \mathbf{v}'_1) \rightarrow (\mathbf{v}, \mathbf{v}_1) \text{ の数}] \\ & - [dt \text{ の間に起こる順衝突 } (\mathbf{v}, \mathbf{v}_1) \rightarrow (\mathbf{v}', \mathbf{v}'_1) \text{ の数}] \end{aligned} \quad (4-3-13)$$

である. 第一項の $[dt \text{ の間に起こる逆衝突 } (\mathbf{v}', \mathbf{v}'_1) \rightarrow (\mathbf{v}, \mathbf{v}_1) \text{ の数}]$ を求めるには, 相対速度の大きさを $|\mathbf{v}' - \mathbf{v}'_1| = |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| = v_r$ とし, (§4-3-34)を参照すると,

$$\sigma(\theta, \varphi) \cdot d\Omega \cdot v_r \cdot f(\mathbf{r}, \mathbf{v}', t) d^3 \mathbf{v}' \cdot f(\mathbf{r}, \mathbf{v}'_1, t) d^3 \mathbf{v}'_1 \quad (4-3-14)$$

は, 衝突後の分子の散乱方向が (θ, φ) 方向である $(\mathbf{v}', \mathbf{v}'_1) \rightarrow (\mathbf{v}, \mathbf{v}_1)$ の衝突が単位時間内に起こる回数を表す. ただし, (§4-3-34)にある V は, 拡張した速度分布関数では不要になるから, ここでは現れない. (4-3-14)を $d^3 \mathbf{v}' d^3 \mathbf{v}'_1 = d^3 \mathbf{v} d^3 \mathbf{v}_1$ とし, 全立体角および \mathbf{v}_1 で積分し, dt を掛けたもの,

$$\int_{\mathbf{v}_1} d^3 \mathbf{v}_1 \int_{\Omega} d\Omega \cdot \sigma(\theta, \varphi) \cdot v_r \cdot f(\mathbf{r}, \mathbf{v}', t) \cdot f(\mathbf{r}, \mathbf{v}'_1, t) d^3 \mathbf{r} \cdot d^3 \mathbf{v} \cdot dt \quad (4-3-15)$$

が, $[dt \text{ の間に起こる逆衝突 } (\mathbf{v}', \mathbf{v}'_1) \rightarrow (\mathbf{v}, \mathbf{v}_1) \text{ の数}]$ である. ここで考えているのは $(\mathbf{v}', \mathbf{v}'_1) \rightarrow (\mathbf{v}, \mathbf{v}_1)$ の逆衝突であるから, 任意なのは \mathbf{v}'_1 で, 積分変数は \mathbf{v}_1 ではなく, \mathbf{v}'_1 であるべきである. しかし, 積分した結果には変数名は残らないので, 内実が同じなら積分変数の名前は何にしても良い. 順衝突に対する次式と一致させ

る為に, (4-3-15)では $\mathbf{v}'_1 \rightarrow \mathbf{v}_1$ と積分変数名が変更されている.

一方, $[dt$ の間に起こる順衝突 $(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1) \rightarrow (\mathbf{v}', \mathbf{v}'_1)$ の数] も, (4-3-15)と同様にして,

$$\int_{\mathbf{v}_1} d^3\mathbf{v}_1 \int_{\Omega} d\Omega \cdot \sigma(\theta, \varphi) \cdot v_r \cdot f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \cdot f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t)] d^3\mathbf{r} \cdot d^3\mathbf{v} \cdot dt \quad (4-3-16)$$

となる. (4-3-13)から, 次の結果を得る.

$$\Delta n = \left[\int_{\mathbf{v}_1} d^3\mathbf{v}_1 \int_{\Omega} d\Omega \cdot \sigma(\theta, \varphi) \cdot v_r \cdot (f' f'_1 - f f_1) \right] d^3\mathbf{r} \cdot d^3\mathbf{v} \cdot dt \quad (4-3-17)$$

ここでは,

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

と略記されている. (4-3-12)の右辺に(4-3-17)を代入して,

$$\begin{aligned} & \left\{ \frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \right\} d^3\mathbf{r} \cdot d^3\mathbf{v} \cdot dt \\ &= \left[\int_{\mathbf{v}_1} d^3\mathbf{v}_1 \int_{\Omega} d\Omega \cdot \sigma(\theta, \varphi) \cdot v_r \cdot (f' f'_1 - f f_1) \right] d^3\mathbf{r} \cdot d^3\mathbf{v} \cdot dt \end{aligned}$$

となる. $d^3\mathbf{r} \cdot d^3\mathbf{v} \cdot dt$ を除いて以下の結果を得る.

$$\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = \int_{\mathbf{v}_1} d^3\mathbf{v}_1 \int_{\Omega} d\Omega \cdot \sigma(\theta, \varphi) \cdot v_r \cdot (f' f'_1 - f f_1) \quad (4-3-18)$$

これが, $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ の時間発展を記述する**ボルツマン方程式**である.

ボルツマン方程式を得るにあたって, 速度 \mathbf{v} の分子数を増加させる正味の衝突回数 Δn を考えた際に, 我々は \mathbf{r} の dt 時間内の変化を無視した. このことは“近似的には均質なガス”を仮定することに繋がると述べておいた. これは, ボルツマン方程式(4-3-18)の左右で, $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \rightarrow f(\mathbf{v}, t)$ とすることと等価である. これは同時に $\nabla f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \approx 0$ を意味するから, ボルツマン方程式(4-3-18)は, 実際上は,

$$\frac{\partial f(\mathbf{v}, t)}{\partial t} = \int_{\mathbf{v}_1} d^3\mathbf{v}_1 \int_{\Omega} d\Omega \cdot \sigma(\theta, \varphi) \cdot v_r \cdot (f' f'_1 - f f_1) \quad (4-3-19)$$

$$f \equiv f(\mathbf{v}, t), f' \equiv f(\mathbf{v}', t), f_1 \equiv f(\mathbf{v}_1, t), f'_1 \equiv f(\mathbf{v}'_1, t) \quad (4-3-20)$$

と表現するのが良い．これより，“近似的に均質なガス”における速度分布関数の時間発展は，(4-3-19)で与えられると考えるべきである．

4-4-3) 熱平衡にある気体における速度分布関数

(4-3-19)に基づけば， $\partial f(\mathbf{v}, t)/\partial t = 0$ として定常的な速度分布関数 $f(\mathbf{v}, t)$ が実現しているならば， $f'f'_1 - ff_1 = 0$ であり，個別の順衝突数とその逆衝突数が釣り合っていると言える．同時に，この逆も真であり，衝突数の釣り合いが成立しているならば，定常的速度分布関数を実現しているとも言える．ボルツマン方程式に基づき，個別衝突の釣り合い ($f'f'_1 - ff_1 = 0$) は，定常的な速度分布関数 $f(\mathbf{v}, t)$ が実現するため必要十分条件であると結論できる．

$$\partial f(\mathbf{v}, t)/\partial t = 0 \quad \leftrightarrow \quad f'f'_1 - ff_1 = 0. \quad (4-3-21)$$

“熱平衡”にある気体とは，“空間的に均質”で“時間変動しない速度分布関数”をもつ気体のことであり，(4-3-21)が成立していることを言う．(4-3-21)から Maxwell の速度分布則が導けることは，既に § 2, § 3 で述べたのでここでは繰り返さない．

以上が，1860年に提唱された Maxwell の速度分布則を，約10年後の1870年代に Boltzmann が支持することになった1つの論拠である．Boltzmann は，さらに進めて，ボルツマン方程式に基づき，H 関数と呼ばれるものを導入し，“熱平衡”に至る不可逆過程を記述出来ることを示した．これは次節で述べる．

4-5) ボルツマンの H 定理：平衡状態に至る不可逆過程の記述

ボルツマンは、彼の方程式を満足する非定常の速度分布関数 $f(\mathbf{v}, t)$ を用いて、H 関数と呼ばれるものを導入し、不可逆過程を記述することに成功した。H 関数は

$$H \equiv \int_{\mathbf{v}} f(\mathbf{v}, t) \{ \ln[f(\mathbf{v}, t)] - 1 \} d^3\mathbf{v} \quad (4-4-1)$$

と定義される。そして、ボルツマンは次のことを示した。

H 関数は時間変化は常に 0 又は負である。H 関数は減少し、ある最小値に近づく。この最小値は、速度分布関数 $f(\mathbf{v}, t)$ がマックスウェルの速度分布関数になった時に実現する。

これがボルツマンの H 定理である。H 関数を用いて平衡状態に至る不可逆過程を記述したことになる。この内容を以下で確認しよう。

(4-4-1)の定義では、 \mathbf{v} は右辺側の積分変数であるから、積分を実行した結果である H には残っていない。H は t のみの関数である。H を時間で微分する。

$$\frac{dH}{dt} = \frac{d}{dt} \int_{\mathbf{v}} f(\mathbf{v}, t) \{ \ln[f(\mathbf{v}, t)] - 1 \} d^3\mathbf{v} = \int_{\mathbf{v}} \frac{d}{dt} f(\mathbf{v}, t) \{ \ln[f(\mathbf{v}, t)] - 1 \} d^3\mathbf{v} \quad (4-4-2)$$

積分は基本的には足し算のことであるから、上記のように微分と積分は順序を入れ替えることが出来る。順序が変わって、微分記号が f と f の関数にまず作用し、 \mathbf{v} の積分は後回しになる。しかし、 $f(\mathbf{v}, t)$ の \mathbf{v} はそのままにしておく必要があるから、 t での微分記号を t での偏微分記号に変える。

$$\frac{\partial}{\partial t} [f(\ln f - 1)] = \frac{\partial f}{\partial t} \cdot (\ln f - 1) + f \cdot \frac{\partial}{\partial t} (\ln f - 1)$$

となるが、右辺の第二項は、

$$f \cdot \frac{\partial}{\partial t} (\ln f - 1) = f \cdot \frac{d(\ln f)}{df} \cdot \frac{\partial f}{\partial t} = f \cdot (1/f) \cdot \frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial f}{\partial t}$$

であるかから，結局，

$$\frac{\partial}{\partial t}[f(\ln f - 1)] = \frac{\partial f}{\partial t} \cdot \ln f$$

である．(4-4-2)に戻ると，H 関数の時間微分は，

$$\frac{dH}{dt} = \int_{\mathbf{v}} \frac{\partial f(\mathbf{v}, t)}{\partial t} \cdot \ln[f(\mathbf{v}, t)] d^3 \mathbf{v} \quad (4-4-3)$$

である． ボルツマン方程式(4-3-19)

$$\frac{\partial f(\mathbf{v}, t)}{\partial t} = \int_{\mathbf{v}_1} d^3 \mathbf{v}_1 \int_{\Omega} d\Omega \cdot \sigma(\theta, \varphi) \cdot v_r \cdot (f' f'_1 - f f_1) \quad (4-3-19)$$

を(4-4-3)に代入すると，

$$\frac{dH}{dt} = \int_{\mathbf{v}} d^3 \mathbf{v} \int_{\mathbf{v}_1} d^3 \mathbf{v}_1 \int_{\Omega} d\Omega \cdot \sigma(\theta, \varphi) \cdot v_r \cdot (f' f'_1 - f f_1) \cdot \ln f \quad (4-4-4)$$

となる． この等式(4-4-4)が H 定理の証明に使われる．

(4-4-4)の積分変数名 \mathbf{v} は，内実が変更されない限り，どのような名前に変えても良いので， $\mathbf{v} \rightarrow \mathbf{v}_2$ と変更する． (4-4-4)は次のようになる．

$$\frac{dH}{dt} = \int_{\mathbf{v}_2} \int_{\mathbf{v}_1} \int_{\Omega} \sigma(\theta, \varphi) \cdot v_r \cdot (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) \cdot \ln f_2 \cdot d^3 \mathbf{v}_1 d^3 \mathbf{v}_2 d\Omega \quad (4-4-5)$$

(4-4-5)は，衝突 $(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2) \rightarrow (\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2)$ とその逆衝突に対応するが，ここでも内実はいままで変えないで変数名のみを $(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2) \leftrightarrow (\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2)$ と相互に入れ替える． その結果は，

$$\frac{dH}{dt} = \int_{\mathbf{v}'_2} \int_{\mathbf{v}'_1} \int_{\Omega'} \sigma'(\theta, \varphi) \cdot v'_r \cdot (f_1 f_2 - f'_1 f'_2) \cdot \ln f'_2 \cdot d^3 \mathbf{v}'_1 d^3 \mathbf{v}'_2 d\Omega' \quad (4-4-6)$$

と表現出来る．(4-4-5)と(4-4-6)の比例係数は順衝突と逆衝突のそれにあたるので，

§ 4-3 で既に議論したように， $\sigma(\theta, \varphi) = \sigma'(\theta, \varphi)$ ， $v_r = v'_r$ ， $d\Omega = d\Omega'$ が成立する．

これに留意して，(4-4-5)と(4-4-6)を加えて 2 で割ると，

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{2} \int_{\mathbf{v}_2} \int_{\mathbf{v}_1} \int_{\Omega} \sigma(\theta, \varphi) \cdot v_r \cdot (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) \cdot \ln\left(\frac{f_2}{f'_1}\right) \cdot d^3 \mathbf{v}_1 d^3 \mathbf{v}_2 d\Omega \quad (4-4-7)$$

となる．この(4-4-7)でも，再度，変数名の \mathbf{v}_1 と \mathbf{v}_2 の下付数字 1, 2 を入れ替えることができる．結果として，以下のように， $\ln(\frac{f_2}{f_2'}) \rightarrow \ln(\frac{f_1}{f_1'})$ と変化するだけある．

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{2} \int_{\mathbf{v}_2} \int_{\mathbf{v}_1} \int_{\Omega} \sigma(\theta, \varphi) \cdot v_r \cdot (f_1' f_2' - f_1 f_2) \cdot \ln\left(\frac{f_1}{f_1'}\right) \cdot d^3 \mathbf{v}_1 d^3 \mathbf{v}_2 d\Omega \quad (4-4-8)$$

再度，(4-4-7)と(4-4-8)を加えて 2 で割ると，

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{4} \int_{\mathbf{v}_2} \int_{\mathbf{v}_1} \int_{\Omega} \sigma(\theta, \varphi) \cdot v_r \cdot (f_1' f_2' - f_1 f_2) \cdot \ln\left(\frac{f_1 f_2}{f_1' f_2'}\right) \cdot d^3 \mathbf{v}_1 d^3 \mathbf{v}_2 d\Omega \quad (4-4-9)$$

となる．

ところで，速度分布関数値である f_1' , f_2' , f_1 , f_2 は全て正の値を持つ．従って， $f_1' f_2'$ の値も $f_1 f_2$ の値も正である．今， $f_1' f_2' = A$, $f_1 f_2 = B$ とすると，

$$(f_1' f_2' - f_1 f_2) \cdot \ln\left(\frac{f_1 f_2}{f_1' f_2'}\right) = (A - B) \cdot \ln\left(\frac{B}{A}\right) \leq 0 \quad (4-4-10)$$

であることが判る． $A > B$ あるいは $A < B$ の場合の何れの場合も，この不等式の成立を確認出来る．そして，等号が成立するのは， $A = B$ の場合に限られ，これは $f_1' f_2' = f_1 f_2$ の場合である．故に，

$$\frac{dH}{dt} \leq 0 \quad (\text{等号は } f_1' f_2' = f_1 f_2 \text{ の場合}) \quad (4-4-11)$$

である．等号は， $f_1' f_2' = f_1 f_2$ を意味するので，個別衝突の釣り合い条件が満たされる場合である．マックスウェルの速度分布則が成立する熱平衡状態に当る．(4-4-11)は，H 関数が熱平衡状態に至るまで常に減少し，熱平衡状態で一定の値になることを示している．結果的には，この H 関数にマイナス符号をつけたものが，熱力学で言うところの“孤立系理想気体のエントロピー S_g ” に対応する． S_g の具体的表現は後に述べるが， $S_g = -H$ あるいは $S_g = -H + \text{constant}$ を受け入れると，

$$\frac{dS_g}{dt} \geq 0 \quad (\text{等号は熱平衡状態})$$

となる．このエントロピーは常に増大し，熱平衡状態に至って一定となる．エントロピー増大の法則のことであり，熱力学第二法則の1つの表現である．

ガス分子は分子自身のサイズの1000倍くらいの距離を衝突なしに自由運動し，その後に衝突を起こし速度方向を変える．ボルツマンは，「自由運動→二体衝突（方向変化）→自由運動→二体衝突（方向変化）→・・・の繰り返し過程がガス分子の運動である」と考え，速度分布関数 $f(\mathbf{v}, t)$ の時間発展方程式を提案し，その定常解が Maxwell の速度分布則であることを示した．さらに， $f(\mathbf{v}, t)$ を用いて定義する H 関数は常に時間とともに減少し，最終的には，時間変化しない一定値となる．負符号を付けた H 関数は，孤立系理想気体のエントロピーに対応し，H 関数の不可逆変化は，エントロピー増大の法則（熱力学第二法則）を説明する．この内容こそ，ボルツマンが Maxwell の速度分布則を 1870 年代にあっても支持出来た理由である．

4-6) ボルツマン方程式のその後

ボルツマン方程式の根幹は二体弾性衝突で，その内実は確率である．しかし，衝突と引き続く衝突との連関は考えていない．「独立試行としての衝突」の繰り返しとして，希薄ガスの速度分布関数の時間発展を近似的に記述するのがボルツマン方程式である．この方程式は，希薄ガスの輸送係数（粘性係数，熱伝導度，拡散係数，など）の理論計算に 1930 年代までは用いられた．しかし，1940 年代の後半になって，より厳密な「時間発展方程式」が何人かの研究者により

ほぼ同時に提案された。研究者 (Bogoliubov, Born, Green, Kirkwood, and Yvon) の頭文字を取って、B-B-G-K-Y 階層方程式と呼ばれている。藤田重次氏⁸⁾の「統計熱物理学」⁸⁾に簡単な紹介があるので、参照されたい。この考え方は、現在の化学の分野で、「濃厚な気体」としての「溶液」にも応用されている³⁶⁾。ボルツマン方程式での速度分布関数は、B-B-G-K-Y 階層方程式や今日の溶液論では二体相関係数に姿を変えるものの、ボルツマン方程式が出発点となった大きな研究の流れは、現在でも、物質科学 (化学) の分野に底流として存続している。また、熱力学第二法則自体も、古典的熱力学平衡の限界を超えて、非平衡の状態にも適用出来ることが確かめられている^{37,38)}。非平衡過程の熱力学については、妹尾 学氏による入門書³⁹⁾がある。また、非平衡過程の統計力学については、北原和夫氏による解説書³⁾がある。平衡系の熱力学や統計力学を一通り学んだ後に、これらの著書にも目を向けると良い。