第 9 回：非平衡統計物理『分布関数の時間発展 – ルーヴィル方程式からボルツマン方程式まで』

理学部 物理科学科
齊藤国靖 *

2023 年 6 月 8 日

これまで学んだ熱力学や統計力学は主に物質の平衡状態を扱う学問である．平衡状態とは系がそれ以上変化しない状態のことで，相平衡であっても，各相の内部は均質に保たれる．一方，非平衡状態とは平衡ではない状態のことで，系が時間的に変化したり，空間的に不均一であることが多い．そこで，従来の統計力学を非平衡状態も扱えるように拡張したのが非平衡統計力学であり，気体や液体といった対象にとらわれず，自然界の様々な非平衡状態に統計力学的な考え方を適用するという意味で**非平衡統計物理**がある．

1 はじめに

系が平衡状態であれば，温度や圧力といったマクロな物理量は時間的に一定である．一方，系が N 個の古典的な粒子からなる**粒子系**であれば，各粒子の位置と運動量は**正準方程式**

$$\dot{\boldsymbol{r}}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \boldsymbol{p}_i}\ , \qquad \dot{\boldsymbol{p}}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \boldsymbol{r}_i}\ , \qquad (i = 1, \ldots, N) \tag{1}$$

に従って時々刻々と変化する．但し，$\boldsymbol{r}_i$, $\boldsymbol{p}_i$ はそれぞれ i 番目の粒子の位置と運動量であり，$\mathcal{H}$ は粒子系のハミルトニアンである[*1]．解析力学によれば，d 次元空間にある粒子系のミクロな状態は**正準変数**の組 $(\boldsymbol{r}_1, \ldots, \boldsymbol{r}_N, \boldsymbol{p}_1, \ldots, \boldsymbol{p}_N)$ で指定され，式 (1) は $2dN$ 次元の**位相空間**における点（正準変数の組）の軌道を表すことになる．従って，平衡状態であっても粒子系のミクロな状態は時間によって様々であるし，他から全く違うミクロな状態を持ってきてもマクロな物理量は一致するという可能性もある[*2]．従って，位相空間内の点を一つ一つ追跡するよりも，位相空間内には無数の点が分布しているとして，正準変数の組に対する**分布関数**

$$f_N^{\mathrm{eq}}\left(\boldsymbol{r}_1, \ldots, \boldsymbol{r}_N, \boldsymbol{p}_1, \ldots, \boldsymbol{p}_N\right) \tag{2}$$

* k.saitoh@cc.kyoto-su.ac.jp

*1 粒子に働く力は**保存力**を仮定しており，系の全エネルギーが一定なので，この様な系を**保存系**と呼ぶことがある．一方，摩擦力や粘性力など粒子の運動エネルギーを散逸する**散逸力**が働く場合，式 (1) がそのまま成り立たず，全エネルギーも保存しないため，**非保存系**（または**散逸系**）と呼ばれる．

*2 この様なミクロな状態は，例えば各粒子の初期条件 $\boldsymbol{r}_i(0), \boldsymbol{p}_i(0)$ を変えて式 (1) を解くことで得られる．

を導入し，統計学的な手段でマクロな物理量を求める方が便利であろう．ここで，式 (2) の f_N^{eq} は確率密度であり，マクロな物理量 $\langle A\rangle$ は対応する関数 $A\left(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N,\boldsymbol{p}_1,\ldots,\boldsymbol{p}_N\right)$ の平均値

$$\langle A\rangle=\iint A\left(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N,\boldsymbol{p}_1,\ldots,\boldsymbol{p}_N\right)f_N^{\mathrm{eq}}\left(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N,\boldsymbol{p}_1,\ldots,\boldsymbol{p}_N\right)d\boldsymbol{r}^N d\boldsymbol{p}^N \tag{3}$$

で与えられる．但し，積分変数について

$$d\boldsymbol{r}^N d\boldsymbol{p}^N\equiv d\boldsymbol{r}_1\ldots d\boldsymbol{r}_N d\boldsymbol{p}_1\ldots d\boldsymbol{p}_N$$

と略記した．

式 (3) の様に，分布関数 f_N^{eq} を用いてマクロな物理量を求めるのが**統計力学**の方針であり，具体的な計算のためには f_N^{eq} の関数形を知る必要がある．例として，外界と熱や物質の出入りがなく，体積が一定に保たれた**孤立系**を考えよう．保存系であれば孤立系のエネルギー E は一定であり，$E=\mathrm{const.}$ を拘束条件としたミクロな状態（正準変数の組）は全て同じ確率で起こるとする．これを**等確率の原理**といい，孤立系の f_N^{eq} は位相空間における等エネルギー面（$E=\mathrm{const.}$）の上の**一様分布**で与えられ，**ミクロカノニカル分布**と呼ばれる．また，孤立系の一部に注目し，熱のやり取りだけを許すと，その部分系のミクロな状態は**カノニカル分布**

$$f_N^{\mathrm{eq}}\left(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N,\boldsymbol{p}_1,\ldots,\boldsymbol{p}_N\right)\propto\exp\left(-\frac{E_s}{k_BT}\right) \tag{4}$$

に従う．但し，E_s は部分系のエネルギー，k_B はボルツマン定数，T は部分系とそれ以外（熱浴）の温度である．他にも，部分系に熱のやり取りと体積変化を許すと T-p **分布**，熱と物質（粒子）のやり取りを許すと**グランドカノニカル分布**が得られる．

2　非平衡状態における分布関数

式 (4) の様に，平衡状態の分布関数は温度 T など時間的に一定なマクロな物理量で特徴付けられる．従って，式 (2) の f_N^{eq} は時間 t を陽に含まず，関数形が時間的に変化することはない．一方，系が**非平衡状態**であれば，適当に選んだマクロな物理量は時間的に変化する．非平衡状態であっても，式 (3) のマクロな物理量 $\langle A\rangle$ と対応する関数 $A\left(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N,\boldsymbol{p}_1,\ldots,\boldsymbol{p}_N\right)$ の関係は変わらないから，マクロな物理量の時間変化 $\langle A(t)\rangle$ は非平衡状態における分布関数

$$f_N\left(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N,\boldsymbol{p}_1,\ldots,\boldsymbol{p}_N,t\right) \tag{5}$$

の時間変化で決められる．従って，非平衡状態の分布関数 f_N は t を陽に含んでもよい．

2.1　分布関数の時間発展

非平衡状態の分布関数の時間発展を求めるため，再び位相空間内にある無数の点（正準変数の組）を考えよう．位相空間内の点は勝手に生成したり消滅することはないから，点の密度，すなわち分布関数は流体と同じ**連続の式**

$$\frac{\partial f_N}{\partial t}=-\nabla\cdot\left(f_N\boldsymbol{v}\right) \tag{6}$$

を満たす．但し，$\nabla = (\partial/\partial \boldsymbol{r}_1, \ldots, \partial/\partial \boldsymbol{r}_N, \partial/\partial \boldsymbol{p}_1, \ldots, \partial/\partial \boldsymbol{p}_N)$ は正準変数の組に関する微分演算子であり，$\boldsymbol{v} = (\dot{\boldsymbol{r}}_1, \ldots, \dot{\boldsymbol{r}}_N, \dot{\boldsymbol{p}}_1, \ldots, \dot{\boldsymbol{p}}_N)$ は点の速度である．式 (6) を少し計算すると

$$\begin{aligned}\frac{\partial f_N}{\partial t} &= -\sum_{i=1}^{N}\left\{\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_i}\cdot(f_N\dot{\boldsymbol{r}}_i) + \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{p}_i}\cdot(f_N\dot{\boldsymbol{p}}_i)\right\} \\ &= -\sum_{i=1}^{N}\left(\frac{\partial f_N}{\partial \boldsymbol{r}_i}\cdot\dot{\boldsymbol{r}}_i + \frac{\partial f_N}{\partial \boldsymbol{p}_i}\cdot\dot{\boldsymbol{p}}_i\right) - \sum_{i=1}^{N} f_N\left(\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_i}\cdot\dot{\boldsymbol{r}}_i + \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{p}_i}\cdot\dot{\boldsymbol{p}}_i\right)\end{aligned} \tag{7}$$

となる．ここで，右辺の第 2 項に正準方程式 (1) を代入すると

$$\begin{aligned}-\sum_{i=1}^{N} f_N\left(\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_i}\cdot\dot{\boldsymbol{r}}_i + \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{p}_i}\cdot\dot{\boldsymbol{p}}_i\right) &= -\sum_{i=1}^{N} f_N\left(\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_i}\cdot\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \boldsymbol{p}_i} - \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{p}_i}\cdot\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \boldsymbol{r}_i}\right) \\ &= -\sum_{i=1}^{N} f_N\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{p}_i}\cdot\left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \boldsymbol{r}_i} - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \boldsymbol{r}_i}\right) \\ &= 0\end{aligned}$$

であるから，式 (7) より

$$\therefore\ \frac{\partial f_N}{\partial t} + \sum_{i=1}^{N}\left(\frac{\partial f_N}{\partial \boldsymbol{r}_i}\cdot\dot{\boldsymbol{r}}_i + \frac{\partial f_N}{\partial \boldsymbol{p}_i}\cdot\dot{\boldsymbol{p}}_i\right) = 0 \tag{8}$$

が得られる．式 (8) は

$$\frac{df_N}{dt} = 0 \tag{9}$$

と書くこともでき，これを**ルーヴィルの定理**と呼ぶ．

式 (8) に (1) を代入すると

$$\frac{\partial f_N}{\partial t} + \sum_{i=1}^{N}\left(\frac{\partial f_N}{\partial \boldsymbol{r}_i}\cdot\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \boldsymbol{p}_i} - \frac{\partial f_N}{\partial \boldsymbol{p}_i}\cdot\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \boldsymbol{r}_i}\right) = 0$$

$$\therefore\ \frac{\partial f_N}{\partial t} = \sum_{i=1}^{N}\left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \boldsymbol{r}_i}\cdot\frac{\partial f_N}{\partial \boldsymbol{p}_i} - \frac{\partial f_N}{\partial \boldsymbol{r}_i}\cdot\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \boldsymbol{p}_i}\right) \tag{10}$$

となる．そこで，２つの正準変数の関数 A, B に対する**ポアソン括弧式**

$$\{A, B\} \equiv \sum_{i=1}^{N}\left(\frac{\partial A}{\partial \boldsymbol{r}_i}\cdot\frac{\partial B}{\partial \boldsymbol{p}_i} - \frac{\partial B}{\partial \boldsymbol{r}_i}\cdot\frac{\partial A}{\partial \boldsymbol{p}_i}\right) \tag{11}$$

を導入すると，式 (10) は

$$\frac{\partial f_N}{\partial t} = \{\mathcal{H}, f_N\} \tag{12}$$

と書ける．また，**ルーヴィル演算子** $\mathcal{L} \equiv i\{\mathcal{H},\ \}$ を使うと，式 (12) は

$$\frac{\partial f_N}{\partial t} = -i\mathcal{L} f_N \tag{13}$$

となる．但し，ルーヴィル演算子と式 (13) に含まれる i は虚数単位なので注意.

式 (13) は保存系の分布関数の時間発展方程式であり，**ルーヴィル方程式**と呼ばれる．ルーヴィル方程式はルーヴィルの定理から導かれる厳密な式であり，非平衡状態における分布関数の振る舞いを説明するため重要である．一方，厳密であるが形式的な方程式であり，そのままでは解くことが難しい．そのため，ルーヴィル方程式を利用するには，後述の通り様々な近似が導入される．なお，式 (13) の形式的な解は

$$f_N(t) = \exp\left(-i\mathcal{L}t\right) f_N(0) \tag{14}$$

であり，右辺の指数関数はテイラー展開

$$\begin{aligned}\exp\left(-i\mathcal{L}t\right) &= 1 - i\mathcal{L}t + \frac{t^2}{2!}(i\mathcal{L})^2 - \frac{t^3}{3!}(i\mathcal{L})^3 + \dots \\ &= \sum_{n=0}^{\infty}(-1)^n \frac{t^n}{n!}(i\mathcal{L})^n \end{aligned} \tag{15}$$

を意味している.

2.2 物理量の時間発展

次に，マクロな物理量に対応する関数 $A\left(\boldsymbol{r}_1, \dots, \boldsymbol{r}_N, \boldsymbol{p}_1, \dots, \boldsymbol{p}_N\right)$ の時間発展方程式を求めよう．関数は時間 t を陽に含まないから，時間微分は各粒子の位置と運動量を通じて行い，

$$\begin{aligned}\frac{dA}{dt} &= \sum_{i=1}^{N}\left(\frac{\partial A}{\partial \boldsymbol{r}_i}\cdot\dot{\boldsymbol{r}}_i + \frac{\partial A}{\partial \boldsymbol{p}_i}\cdot\dot{\boldsymbol{p}}_i\right) \\ &= \sum_{i=1}^{N}\left(\frac{\partial A}{\partial \boldsymbol{r}_i}\cdot\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \boldsymbol{p}_i} - \frac{\partial A}{\partial \boldsymbol{p}_i}\cdot\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \boldsymbol{r}_i}\right) \\ &= \{A, \mathcal{H}\}\end{aligned} \tag{16}$$

となる．但し，正準方程式 (1) とポアソン括弧式 (11) の定義を代入した．従って，ルーヴィル演算子を用いると，関数の時間発展は

$$\frac{dA}{dt} = i\mathcal{L}A \tag{17}$$

で与えられ，式 (17) は形式的に

$$A(t) = \exp(i\mathcal{L}t)A(0) \tag{18}$$

と求めることができる．式 (17), (18) はそれぞれ分布関数の場合の式 (13), (14) に対応するが，符号が逆になるので注意しよう.

3 非平衡状態における部分分布関数

分布関数 f_N は粒子系の全粒子の正準変数に対する確率密度であるが，一部の粒子に関する確率密度を**部分分布関数**という．N 個の粒子のうち，n 個（$n < N$）の粒子の部分分布関数を

$$f_n \equiv f_n\left(\boldsymbol{r}_1, \dots, \boldsymbol{r}_n, \boldsymbol{p}_1, \dots, \boldsymbol{p}_n, t\right) \tag{19}$$

とすると，f_n は分布関数を用いて

$$f_n = \frac{N!}{(N-n)!} \iint f_N\left(\boldsymbol{r}_1, \ldots, \boldsymbol{r}_N, \boldsymbol{p}_1, \ldots, \boldsymbol{p}_N, t\right) d\boldsymbol{r}^{N-n} d\boldsymbol{p}^{N-n} \tag{20}$$

と定義される．但し，

$$d\boldsymbol{r}^{N-n} d\boldsymbol{p}^{N-n} \equiv d\boldsymbol{r}_{n+1} \ldots d\boldsymbol{r}_N d\boldsymbol{p}_{n+1} \ldots d\boldsymbol{p}_N$$

であり，式 (20) の右辺は n 個の粒子以外の $N-n$ 個の粒子の正準変数に関する積分である．

3.1　部分分布関数の時間発展

式 (8) に対して，正準方程式の代わりに

$$\dot{\boldsymbol{r}}_i = \frac{\boldsymbol{p}_i}{m}\ , \qquad \dot{\boldsymbol{p}}_i = \boldsymbol{X}_i + \sum_{j=1}^{N} \boldsymbol{F}_{ij}\ , \qquad (i = 1, \ldots, N) \tag{21}$$

を代入しよう．最初の式は粒子の速度の定義であり，後の式は粒子の運動方程式である．但し，粒子の質量は m で同一であるとし，$\boldsymbol{X}_i$ は i 番目の粒子に働く外力である．また，$\boldsymbol{F}_{ij}$ は i 番目の粒子が j 番目の粒子から受ける力であり，粒子間の**相互作用**を表す．式 (21) を (8) に代入すると

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \sum_{i=1}^{N} \frac{\boldsymbol{p}_i}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_i} + \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{X}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{p}_i}\right) f_N = -\sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \boldsymbol{F}_{ij} \cdot \frac{\partial f_N}{\partial \boldsymbol{p}_i} \tag{22}$$

となる．

式 (22) の両辺に因子 $N!/(N-n)!$ を掛けて，$N-n$ 個の粒子の位置と運動量について積分しよう．各項を順番に計算すると，まず左辺の第 1 項は

$$\begin{aligned} \frac{N!}{(N-n)!} \iint \frac{\partial f_N}{\partial t} d\boldsymbol{r}^{N-n} d\boldsymbol{p}^{N-n} &= \frac{\partial}{\partial t}\left\{\frac{N!}{(N-n)!} \iint f_N d\boldsymbol{r}^{N-n} d\boldsymbol{p}^{N-n}\right\} \\ &= \frac{\partial}{\partial t} f_n \end{aligned} \tag{23}$$

となる．但し，t に関する微分は積分と無関係なので外に出した．次に，左辺の第 2 項は，i に関する和を $1 \sim n$ と $n+1 \sim N$ に分けて書くと

$$\begin{aligned} &\frac{N!}{(N-n)!} \iint \sum_{i=1}^{N} \frac{\boldsymbol{p}_i}{m} \cdot \frac{\partial f_N}{\partial \boldsymbol{r}_i} d\boldsymbol{r}^{N-n} d\boldsymbol{p}^{N-n} \\ &= \frac{N!}{(N-n)!} \sum_{i=1}^{n} \iint \frac{\boldsymbol{p}_i}{m} \cdot \frac{\partial f_N}{\partial \boldsymbol{r}_i} d\boldsymbol{r}^{N-n} d\boldsymbol{p}^{N-n} + \frac{N!}{(N-n)!} \sum_{i=n+1}^{N} \iint \frac{\boldsymbol{p}_i}{m} \cdot \frac{\partial f_N}{\partial \boldsymbol{r}_i} d\boldsymbol{r}^{N-n} d\boldsymbol{p}^{N-n} \end{aligned}$$

となる．上式の右辺の第 1 項の $\boldsymbol{r}_i$ と $\boldsymbol{p}_i$ $(i = 1, \ldots, n)$ は積分と無関係なので外に出すと，

$$\begin{aligned} \frac{N!}{(N-n)!} \sum_{i=1}^{n} \frac{\boldsymbol{p}_i}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_i} \iint f_N d\boldsymbol{r}^{N-n} d\boldsymbol{p}^{N-n} &= \sum_{i=1}^{n} \frac{\boldsymbol{p}_i}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_i}\left\{\frac{N!}{(N-n)!} \iint f_N d\boldsymbol{r}^{N-n} d\boldsymbol{p}^{N-n}\right\} \\ &= \sum_{i=1}^{n} \frac{\boldsymbol{p}_i}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_i} f_n \end{aligned} \tag{24}$$

となる．一方，第 2 項の $\boldsymbol{r}_i$ と $\boldsymbol{p}_i$ $(i = n+1, \ldots, N)$ は積分変数なので外に出すことはできない．ところが，試しに $i = n+1$ の x 成分に関する項を計算してみると，

$$
\begin{aligned}
&\frac{N!}{(N-n)!}\iint \frac{p_{n+1,x}}{m}\frac{\partial f_N}{\partial r_{n+1,x}} d\boldsymbol{r}^{N-n} d\boldsymbol{p}^{N-n} \\
&= \frac{N!}{(N-n)!}\iint \frac{p_{n+1,x}}{m}\left(\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial f_N}{\partial r_{n+1,x}} dr_{n+1,x}\right) dr_{n+1,y} dr_{n+1,z} d\boldsymbol{r}^{N-n-1} d\boldsymbol{p}^{N-n} \\
&= \frac{N!}{(N-n)!}\iint \frac{p_{n+1,x}}{m}\left[f_N\right]_{r_{n+1,x}=-\infty}^{\infty} dr_{n+1,y} dr_{n+1,z} d\boldsymbol{r}^{N-n-1} d\boldsymbol{p}^{N-n} \\
&= 0
\end{aligned}
$$

となって消えるのが解る．但し，分布関数が無限遠 $r_{n+1,x} \to \pm\infty$ でゼロになることを用いた．同様に，他の項も積分すると消えるので，結局

$$
\frac{N!}{(N-n)!}\sum_{i=n+1}^{N}\iint \frac{\boldsymbol{p}_i}{m}\cdot\frac{\partial f_N}{\partial \boldsymbol{r}_i} d\boldsymbol{r}^{N-n} d\boldsymbol{p}^{N-n} = 0 \tag{25}
$$

である．式 (22) の左辺の第 3 項でも i に関する和を分けて

$$
\begin{aligned}
&\frac{N!}{(N-n)!}\iint \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{X}_i\cdot\frac{\partial f_N}{\partial \boldsymbol{p}_i} d\boldsymbol{r}^{N-n} d\boldsymbol{p}^{N-n} \\
&= \frac{N!}{(N-n)!}\sum_{i=1}^{n}\iint \boldsymbol{X}_i\cdot\frac{\partial f_N}{\partial \boldsymbol{p}_i} d\boldsymbol{r}^{N-n} d\boldsymbol{p}^{N-n} + \frac{N!}{(N-n)!}\sum_{i=n+1}^{N}\iint \boldsymbol{X}_i\cdot\frac{\partial f_N}{\partial \boldsymbol{p}_i} d\boldsymbol{r}^{N-n} d\boldsymbol{p}^{N-n}
\end{aligned}
$$

とすると，上と同じ理由により，右辺の第 1 項と第 2 項がそれぞれ

$$
\frac{N!}{(N-n)!}\sum_{i=1}^{n}\iint \boldsymbol{X}_i\cdot\frac{\partial f_N}{\partial \boldsymbol{p}_i} d\boldsymbol{r}^{N-n} d\boldsymbol{p}^{N-n} = \sum_{i=1}^{n} \boldsymbol{X}_i\cdot\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{p}_i} f_n \tag{26}
$$

$$
\frac{N!}{(N-n)!}\sum_{i=n+1}^{N}\iint \boldsymbol{X}_i\cdot\frac{\partial f_N}{\partial \boldsymbol{p}_i} d\boldsymbol{r}^{N-n} d\boldsymbol{p}^{N-n} = 0 \tag{27}
$$

で与えられるのが解る[*3]．最後に，式 (22) の右辺では，i と j に関する和を次の様に分けて考える．

$$
\begin{aligned}
&-\frac{N!}{(N-n)!}\iint \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} \boldsymbol{F}_{ij}\cdot\frac{\partial f_N}{\partial \boldsymbol{p}_i} d\boldsymbol{r}^{N-n} d\boldsymbol{p}^{N-n} \\
&= -\frac{N!}{(N-n)!}\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}\iint \boldsymbol{F}_{ij}\cdot\frac{\partial f_N}{\partial \boldsymbol{p}_i} d\boldsymbol{r}^{N-n} d\boldsymbol{p}^{N-n} \\
&\quad -\frac{N!}{(N-n)!}\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=n+1}^{N}\iint \boldsymbol{F}_{ij}\cdot\frac{\partial f_N}{\partial \boldsymbol{p}_i} d\boldsymbol{r}^{N-n} d\boldsymbol{p}^{N-n} \\
&\quad -\frac{N!}{(N-n)!}\sum_{i=n+1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\iint \boldsymbol{F}_{ij}\cdot\frac{\partial f_N}{\partial \boldsymbol{p}_i} d\boldsymbol{r}^{N-n} d\boldsymbol{p}^{N-n}
\end{aligned} \tag{28}
$$

[*3] 外力 $\boldsymbol{X}_i$ は運動量 $\boldsymbol{p}_i$ に依らないとした．

上式の右辺の第 1 項と第 3 項はそれぞれ式 (24) と (25)，または (26) と (27) を導いたのと同じ理由により，

$$-\frac{N!}{(N-n)!}\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}\iint \boldsymbol{F}_{ij}\cdot\frac{\partial f_N}{\partial \boldsymbol{p}_i}d\boldsymbol{r}^{N-n}d\boldsymbol{p}^{N-n} = -\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}\boldsymbol{F}_{ij}\cdot\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{p}_i}f_n \tag{29}$$

$$-\frac{N!}{(N-n)!}\sum_{i=n+1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\iint \boldsymbol{F}_{ij}\cdot\frac{\partial f_N}{\partial \boldsymbol{p}_i}d\boldsymbol{r}^{N-n}d\boldsymbol{p}^{N-n} = 0 \tag{30}$$

となる[*4]．また，第 2 項の和の中身を次の様に添え字 j と k を入れ替えて書き換えてみる．

$$\begin{aligned}&\iint \boldsymbol{F}_{ij}\cdot\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{p}_i}f_N\left(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_j,\ldots,\boldsymbol{r}_k,\ldots,\boldsymbol{r}_N,\boldsymbol{p}_1,\ldots,\boldsymbol{p}_N,t\right)d\boldsymbol{r}_{n+1}\cdot\cdot d\boldsymbol{r}_j\cdot\cdot d\boldsymbol{r}_k\cdot\cdot d\boldsymbol{r}_N d\boldsymbol{p}^{N-n}\\ =&\iint \boldsymbol{F}_{ik}\cdot\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{p}_i}f_N\left(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_k,\ldots,\boldsymbol{r}_j,\ldots,\boldsymbol{r}_N,\boldsymbol{p}_1,\ldots,\boldsymbol{p}_N,t\right)d\boldsymbol{r}_{n+1}\cdot\cdot d\boldsymbol{r}_k\cdot\cdot d\boldsymbol{r}_j\cdot\cdot d\boldsymbol{r}_N d\boldsymbol{p}^{N-n}\end{aligned} \tag{31}$$

ここで，分布関数はどの粒子も対等に扱うため，その関数形は位置と運動量について対称なはずである．よって，

$$f_N\left(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_j,\ldots,\boldsymbol{r}_k,\ldots,\boldsymbol{r}_N,\boldsymbol{p}_1,\ldots,\boldsymbol{p}_N,t\right) = f_N\left(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_k,\ldots,\boldsymbol{r}_j,\ldots,\boldsymbol{r}_N,\boldsymbol{p}_1,\ldots,\boldsymbol{p}_N,t\right)$$

であり，式 (31) の右辺の積分の順序を入れ替えれば

$$\iint \boldsymbol{F}_{ij}\cdot\frac{\partial f_N}{\partial \boldsymbol{p}_i}d\boldsymbol{r}^{N-n}d\boldsymbol{p}^{N-n} = \iint \boldsymbol{F}_{ik}\cdot\frac{\partial f_N}{\partial \boldsymbol{p}_i}d\boldsymbol{r}^{N-n}d\boldsymbol{p}^{N-n}$$

が成り立つ．つまり，$\boldsymbol{F}_{ij}$ の添え字は j でも k でも同じということになる．従って，式 (28) の右辺の第 2 項の和の中身はどれも同じなので，$j=n+1$ のものを $N-n$ 個だけ足し合わせれば

$$\begin{aligned}&-\frac{N!}{(N-n)!}\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=n+1}^{N}\iint \boldsymbol{F}_{ij}\cdot\frac{\partial f_N}{\partial \boldsymbol{p}_i}d\boldsymbol{r}^{N-n}d\boldsymbol{p}^{N-n}\\ &= -\frac{N!}{(N-n)!}(N-n)\sum_{i=1}^{n}\iint \boldsymbol{F}_{i,n+1}\cdot\frac{\partial f_N}{\partial \boldsymbol{p}_i}d\boldsymbol{r}^{N-n}d\boldsymbol{p}^{N-n}\end{aligned}$$

となる．これをさらに変形すると，

$$\begin{aligned}&-\frac{N!}{(N-n-1)!}\sum_{i=1}^{n}\iint\left\{\iint \boldsymbol{F}_{i,n+1}\cdot\frac{\partial f_N}{\partial \boldsymbol{p}_i}d\boldsymbol{r}^{N-n-1}d\boldsymbol{p}^{N-n-1}\right\}d\boldsymbol{r}_{n+1}d\boldsymbol{p}_{n+1}\\ &= -\sum_{i=1}^{n}\iint \boldsymbol{F}_{i,n+1}\cdot\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{p}_i}\left\{\frac{N!}{(N-n-1)!}\iint f_N d\boldsymbol{r}^{N-n-1}d\boldsymbol{p}^{N-n-1}\right\}d\boldsymbol{r}_{n+1}d\boldsymbol{p}_{n+1}\\ &= -\sum_{i=1}^{n}\iint \boldsymbol{F}_{i,n+1}\cdot\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{p}_i}f_{n+1}d\boldsymbol{r}_{n+1}d\boldsymbol{p}_{n+1}\end{aligned} \tag{32}$$

[*4] 相互作用 $\boldsymbol{F}_{ij}$ は保存力であるとして，運動量 $\boldsymbol{p}_i$ に依らないとした．

が得られる．但し，$\boldsymbol{F}_{i,n+1}$ と $\boldsymbol{p}_i$ に関する微分は内側の積分と無関係なので途中で外に出し，

$$f_{n+1} = \frac{N!}{(N-n-1)!} \iint f_N d\boldsymbol{r}^{N-n-1} d\boldsymbol{p}^{N-n-1} \tag{33}$$

は $n+1$ 個の粒子に対する部分分布関数である［式 (20) 参照]。

以上，式 (23), (24), (26), (29), および (32) より，部分分布関数の時間発展方程式

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial t} + \sum_{i=1}^{n} \frac{\boldsymbol{p}_i}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_i} + \sum_{i=1}^{n} \left(\boldsymbol{X}_i + \sum_{j=1}^{n} \boldsymbol{F}_{ij} \right) \cdot \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{p}_i} \right\} f_n = -\sum_{i=1}^{n} \iint \boldsymbol{F}_{i,n+1} \cdot \frac{\partial f_{n+1}}{\partial \boldsymbol{p}_i} d\boldsymbol{r}_{n+1} d\boldsymbol{p}_{n+1} \tag{34}$$

が得られる．これは BBGKY **階級方程式**と呼ばれ*5，f_n と f_{n+1} の漸化式であり，このままでは解くことができない．従って，右辺に対して何らかの仮定を導入し，f_n について閉じた方程式にするのが通例である．

3.2　ボルツマン方程式

BBGKY 階級方程式の最も簡単な例として，式 (34) で $n=1$ とすると

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\boldsymbol{p}_1}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_1} + \boldsymbol{X}_1 \cdot \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{p}_1} \right) f_1 = -\iint \boldsymbol{F}_{12} \cdot \frac{\partial f_2}{\partial \boldsymbol{p}_1} d\boldsymbol{r}_2 d\boldsymbol{p}_2 \tag{35}$$

が得られる．これは，1 体部分分布関数 $f_1(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{p}_1, t)$ の時間発展方程式であるが，これを解くためには右辺の 2 体部分分布関数 $f_2(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{p}_2, t)$ を具体的に与えなければならない．式 (34) によると，f_2 を求めるには f_3 が必要になり，f_3 を求めるには f_4 が必要など，結局 f_N まで求めなければ f_1 が求まらないことになる．これでは問題が解決したことにならないので，少し見方を変えて，式 (35) の右辺は粒子間の相互作用 $\boldsymbol{F}_{12}$ の結果，f_1 が単位時間当たりに変化する分と考える．これを f_1 の何らかの関数として，形式的に

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\boldsymbol{p}_1}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_1} + \boldsymbol{X}_1 \cdot \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{p}_1} \right) f_1 = \left(\frac{\partial f_1}{\partial t} \right)_{\text{coll}} \tag{36}$$

と書いておこう．右辺の $(\partial f_1/\partial t)_{\text{coll}}$ は**衝突項**と呼ばれるもので，気体の様に粒子間の相互作用が二体衝突だけと考えられる場合は

$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = \sigma^2 \int d\boldsymbol{v}_2 \int_{\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{n}<0} d\Omega \, |\boldsymbol{g} \cdot \boldsymbol{n}| \left[f_1(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}_1', t) f_1(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}_2', t) - f_1(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}_1, t) f_1(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}_2, t) \right] \tag{37}$$

となる．衝突項が式 (37) で与えられる様な式 (36) のことを**ボルツマン方程式**という．なお，式 (37) の導出はレポート課題に譲る．

*5 BBGKY は Bogoliubov-Born-Green-Kirkwood-Yvon の頭文字をとったものである．