ボルツマン方程式

古典的な粒子同士が衝突しているときに 1 粒子の分布関数が従う方程式を求めます。分布関数による粒子数の変化と、その変化を起こす衝突による式として与えます。
力学の衝突の話が必要になりますが、詳しいことは知らなくてもどうにかなる範囲で進めます。

空間に多数の粒子（分子とすることが多いですが内部構造のない粒子扱いするので粒子とします）が分布していて、粒子間の相互作用によって粒子数が変化するときの分布関数が従う方程式を作ります。ここでは粒子間の相互作用は衝突と言っていきます。
まず分布関数の変化分として粒子数の変化を作ります。その次に、粒子数の変化を衝突の結果から与えます。なので、最初は衝突がどんなものであるかは考えずに単に分布関数の変化だけを見て、その後に衝突を見ます。
分布している粒子は運動方程式に従っていて、質量は 1 とし、適当な外力 $\boldsymbol{F}$ が存在するとします (重力とか)。ただし、外力は粒子の速度には依存していないとします。
粒子同士の衝突が起きているとしますが、衝突に対する制限を与えます。それらは

(i) 粒子の密度は低く、2 つの粒子による衝突しか起こらない。

(ii) 衝突前での粒子間に関係性はない。

(iii) 衝突において外力は無視できる。

(i) は、粒子がまばらに分布していて、3 つ以上の粒子が関わる衝突はほぼ起こらないというものです。また密度が低いので、粒子は 1 度衝突した粒子とはもう衝突しないと考えます (例えば、1 つの粒子は他の N 個の粒子と 1 回ずつ衝突するので、N 回衝突が起きる)。(ii) は、分子カオス (molecular chaos) とも呼ばれるもので、衝突前の粒子は衝突相手の粒子とは無関係に動いているということです。(iii) は、衝突している間は衝突の影響 (相互作用) だけを考えるというものです。
(i),(ii) によって状況はかなり簡単になります。「情報エントロピー」や「リウヴィル方程式」では N 個の粒子による $6N$ 次元 $(\boldsymbol{x}_1,\ldots,\boldsymbol{x}_N,\boldsymbol{p}_1,\ldots,\boldsymbol{p}_N)$ の位相空間を作り、位相空間の 1 点が N 個の粒子の状態を指定しました。それに分布関数 $f(\boldsymbol{x}_1,\ldots,\boldsymbol{x}_N,\boldsymbol{p}_1,\ldots,\boldsymbol{p}_N,t)$ を使って平均的な振る舞いを表現しようとしました。しかし、今は (ii) によって衝突前の各粒子間には関係性がないとし、(i) によって衝突が起きた粒子同士がその後にまた衝突を起こすような関係性を持たないです。つまり、全粒子の振る舞いを考慮した分布関数でなく、1 つの粒子に対する分布関数 $f(\boldsymbol{x},\boldsymbol{p},t)$ を使えば十分となります。
細かいことになりますが、分布関数の変化にも制限を与え

(iv) 衝突時間程度の間隔で分布関数は急激に変化しない。

これは後で微小領域を考えていきますが、その微小な領域が分布関数の微小変化として与えられるようにするためです (衝突間隔より大きいが分布関数の変化に対しては十分小さい)。
1 つの粒子の状態を指定すればいいので、粒子の位置を $\boldsymbol{x}=(x_1,x_2,x_3)$、速度を $\boldsymbol{v}=(v_1,v_2,v_3)$ とし、ある時間での粒子の状態は $(\boldsymbol{x},\boldsymbol{v})$ によって指定します (速度を使いますが運動量でも同じ)。この 6 次元の位相空間は μ 空間と呼ばれます (molecule の m のギリシャ文字)。なので、μ 空間上の点は 1 つの粒子の状態に対応します (N 個の粒子がいれば N 個の点)。これに対して、複数の粒子の状態を 1 つの点で指定する位相空間が Γ 空間です。
ここから粒子数の変化を見ていきます。粒子数の変化は、μ 空間でのある領域の時間経過による変化で与えます。例えば、時間 t で微小領域 d^3xd^3v にいる粒子数を $N(t)$ とします。粒子は運動方程式に従っているので、粒子は Δt 経過した時間 t' では運動方程式によって決まる微小領域 $d^3x'd^3v'$ に移ります。なので、粒子同士の衝突がなければ粒子数は変わらず $N(t)=N(t')$、衝突が起きていれば $N(t)\neq N(t')$ となります（リウヴィルの定理。「情報エントロピー」参照）。このように衝突の詳細は置いといて、衝突によって運動方程式から外れることで粒子数が変化すると考えます。
1 粒子の分布関数を定義します。ここでの分布関数は、時間 t での μ 空間での粒子数を表現するものです (μ 空間での確率分布)。分布関数を $f(\boldsymbol{x},\boldsymbol{v},t)$ とし、$f(\boldsymbol{x},\boldsymbol{v},t)$ は時間 t での μ 空間の微小体積 d^3xd^3v の中にいる粒子数 ($\boldsymbol{x}$ から $\boldsymbol{x}+d\boldsymbol{x}$、$\boldsymbol{v}$ から $\boldsymbol{v}+d\boldsymbol{v}$ の間にいる粒子数) を

$$N(t)=f(\boldsymbol{x},\boldsymbol{v},t)d^3xd^3v$$

と与えるものとして定義します。同様に、Δt 経過した後の領域 $d^3x'd^3v'$ において粒子数は分布関数によって

$$N(t+\Delta t)=f(\boldsymbol{x}',\boldsymbol{v}',t')d^3x'd^3v' \quad (\boldsymbol{x}'=\boldsymbol{x}+\Delta\boldsymbol{x}\ ,\ \boldsymbol{v}'=\boldsymbol{v}+\Delta\boldsymbol{v}\ ,\ t'=t+\Delta t)$$

となります。$\Delta\boldsymbol{x}, \Delta\boldsymbol{v}$ は Δt による位置と速度の変化、d^3x', d^3v' は時間 $t' = t + \Delta t$ での微小体積です。位置の変化と速度の変化は運動方程式から単純に

$$\Delta\boldsymbol{x} = \boldsymbol{v}\Delta t\ ,\ \Delta\boldsymbol{v} = \boldsymbol{F}\Delta t$$

となっています（質量は 1、$\boldsymbol{F}$ は外力)。質量 m を明確にするなら、$\boldsymbol{F}$ を $\boldsymbol{F}/m$ とすればいいです。これらから、時間経過による粒子数の変化は

$$\Delta N = N(t + \Delta t) - N(t)$$

と与えられます。衝突が起きていないなら $N(t + \Delta t) = N(t)$ です。

$N(t + \Delta t), N(t)$ の差を作るために分布関数 $f(\boldsymbol{x}', \boldsymbol{v}', t')$ を $\Delta\boldsymbol{x}, \Delta\boldsymbol{v}, \Delta t$ の 1 次まで展開して

$$f(\boldsymbol{x} + \Delta\boldsymbol{x}, \boldsymbol{v} + \Delta\boldsymbol{v}, t + \Delta t) \simeq f(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{v}, t) + \sum_{i=1}^{3}\frac{\partial f}{\partial x_i}\Delta x_i + \sum_{i=1}^{3}\frac{\partial f}{\partial v_i}\Delta v_i + \frac{\partial f}{\partial t}\Delta t$$

$d^3x'd^3v'$ はヤコビアン J によって d^3xd^3v に書き換えます。d^3xd^3v と $d^3x'd^3v'$ でのヤコビアン J によって

$$d^3x'd^3v' = |J|d^3xd^3v\ ,\ J = \frac{\partial(x'_1, x'_2, x'_3, v'_1, v'_2, v'_3)}{\partial(x_1, x_2, x_3, v_1, v_2, v_3)}$$

となっていて、ヤコビアンは $\boldsymbol{x}' = \boldsymbol{x} + \boldsymbol{v}\Delta t,\ \boldsymbol{v}' = \boldsymbol{v} + \boldsymbol{F}\Delta t$ から求められます。Δt は 2 次からしか出てこないので Δt の項は無視して ($\boldsymbol{F}$ は $\boldsymbol{v}$ に依存しない)

$$\begin{aligned}
J &= \begin{vmatrix}
\frac{\partial x'_1}{\partial x_1} & \frac{\partial x'_1}{\partial x_2} & \frac{\partial x'_1}{\partial x_3} & \frac{\partial x'_1}{\partial v_1} & \frac{\partial x'_1}{\partial v_2} & \frac{\partial x'_1}{\partial v_3} \\
\frac{\partial x'_2}{\partial x_1} & \frac{\partial x'_2}{\partial x_2} & \frac{\partial x'_2}{\partial x_3} & \frac{\partial x'_2}{\partial v_1} & \frac{\partial x'_2}{\partial v_2} & \frac{\partial x'_2}{\partial v_3} \\
\vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\
\frac{\partial v'_3}{\partial x_1} & \frac{\partial v'_3}{\partial x_2} & \frac{\partial v'_3}{\partial x_3} & \frac{\partial v'_3}{\partial v_1} & \frac{\partial v'_3}{\partial v_2} & \frac{\partial v'_3}{\partial v_3}
\end{vmatrix} \\
&= \begin{vmatrix}
1 & 0 & 0 & \Delta t & 0 & 0 \\
0 & 1 & 0 & 0 & \Delta t & 0 \\
0 & 0 & 1 & 0 & 0 & \Delta t \\
\frac{\partial F_1}{\partial x_1}\Delta t & \frac{\partial F_1}{\partial x_2}\Delta t & \frac{\partial F_1}{\partial x_3}\Delta t & 1 & 0 & 0 \\
\frac{\partial F_2}{\partial x_1}\Delta t & \frac{\partial F_2}{\partial x_2}\Delta t & \frac{\partial F_2}{\partial x_3}\Delta t & 0 & 1 & 0 \\
\frac{\partial F_3}{\partial x_1}\Delta t & \frac{\partial F_3}{\partial x_2}\Delta t & \frac{\partial F_3}{\partial x_3}\Delta t & 0 & 0 & 1
\end{vmatrix} \\
&\simeq 1
\end{aligned}$$

これはリウヴィルの定理と同じ結果です。よって、粒子数の変化は

$$\begin{aligned}
\Delta N &= f(\boldsymbol{x}+\Delta\boldsymbol{x},\boldsymbol{v}+\Delta\boldsymbol{v},t+\Delta t)d^3x'd^3v' \\
&= (f(\boldsymbol{x},\boldsymbol{v},t)+\sum_{i=1}^{3}\frac{\partial f}{\partial x_i}\Delta x_i+\sum_{i=1}^{3}\frac{\partial f}{\partial v_i}\Delta v_i+\frac{\partial f}{\partial t}\Delta t)d^3xd^3v - f(\boldsymbol{x},\boldsymbol{v},t)d^3xd^3v \\
&= (\frac{\partial f}{\partial t}\Delta t+\sum_{i=1}^{3}\frac{\partial f}{\partial x_i}\Delta x_i+\sum_{i=1}^{3}\frac{\partial f}{\partial v_i}\Delta v_i)d^3xd^3v \\
\frac{\Delta N}{\Delta t} &= (\frac{\partial f}{\partial t}+\sum_{i=1}^{3}v_i\frac{\partial f}{\partial x_i}+\sum_{i=1}^{3}F_i\frac{\partial f}{\partial v_i})d^3xd^3v \qquad (1)
\end{aligned}$$

これが分布関数の変化から見た粒子数の変化です。衝突がなければ (起きていても十分無視できる程度の衝突)

$$\frac{\partial f}{\partial t}+\sum_{i=1}^{3}v_i\frac{\partial f}{\partial x_i}+\sum_{i=1}^{3}F_i\frac{\partial f}{\partial v_i}=0$$

となります。これが衝突のないときのボルツマン方程式で、線形の偏微分方程式です。これはプラズマ物理でも使われていて、そのときはブラソフ (Vlasov) 方程式と呼ばれることが多いです。注意すべきなのは、ボルツマン方程式は粒子間に関係性がない場合 (粒子の密度が十分低い場合) の式になっていることです。

粒子数の変化 ΔN を衝突による粒子数の変化から与えます。衝突の設定から、2 つの粒子による衝突しか起こらないので、力学でよく出てくる 2 つの粒子の衝突の話になります。ここでの衝突は運動量保存とエネルギー保存が成立しているとします。また、ここでは粒子間の相互作用によるものとしているので、直接ぶつかっていないです (ラザフォード散乱と同じ状況)。

粒子数の変化は、速度 $\boldsymbol{v}$ の粒子が衝突し、速度 $\boldsymbol{v}'$ になることで、速度 $\boldsymbol{v}$ の粒子数が減少するとして与えます。この減少を $-N^-$ とします。一方で、速度 $\boldsymbol{v}'$ の粒子が衝突し、速度 $\boldsymbol{v}$ になる場合もあり、このときは速度 $\boldsymbol{v}$ の粒子数は増加します。この増加を N^+ とします。このようにして粒子の増減を考えれば、粒子数の変化は

$$\Delta N = N^+ - N^-$$

と書けます。あとは、$N^\pm$ を衝突の話から決めればいいです。

N^- の場合を考えます。速度 $\boldsymbol{v}$ の粒子と速度 $\boldsymbol{v}_1$ の粒子が衝突パラメータ b を持って衝突するとします。速度 $\boldsymbol{v}$ の粒子は位置 O を含む微小な領域 d^3x にいるとし、そこに速度 $\boldsymbol{v}_1$ の粒子が向かっていくとします。なので、O に対して衝突パラメータ b、速度 $\boldsymbol{u}=\boldsymbol{v}_1-\boldsymbol{v}$ で向かって衝突し、速度 $\boldsymbol{v}$ の粒子が減少することになります。また、衝突前後の速度 $\boldsymbol{v},\boldsymbol{v}_1,\boldsymbol{v}',\boldsymbol{v}'_1$ は相互作用の影響がない速度とします。

O を中心とする平面を考えて、半径を b とする円を作ります。衝突パラメータ b で衝突する粒子はこの円と微小に広げた半径 $b+db$ の円の間に入っていれば、衝突することになります。なので、進んできた粒子は、微小な角度を $d\theta$ とすれば (円弧が $bd\theta$)、面積 $bd\theta db$ の領域内に入れば衝突します。そして、粒子は速度 $\boldsymbol{u}$ なので、時間 Δt で $|\boldsymbol{u}|\Delta t$ の距離進みます。よって、$bd\theta db$ を底面、$|\boldsymbol{u}|\Delta t$ を高さとする領域内にいる粒子が衝突します。

この領域内の粒子数は分布関数によって

$$f(\boldsymbol{x},\boldsymbol{v}_1,t)b|\boldsymbol{u}|\Delta t d\theta dbd^3v_1$$

O にいる粒子数は $f(\boldsymbol{x},\boldsymbol{v},t)d^3xd^3v$ なので、Δt の間に起きる衝突の回数はこの 2 つの粒子数の積によって

$$f(\boldsymbol{x},\boldsymbol{v},t)f(\boldsymbol{x},\boldsymbol{v}_1,t)b|\boldsymbol{u}|\Delta t d\theta dbd^3v_1d^3xd^3v$$

積でいいのは、今の設定では 1 つの粒子は他の粒子とは 1 回ずつしか衝突しないので、衝突相手の個数分衝突するからです。衝突の回数はそのまま粒子数の変化になるので、Δt での d^3x における粒子数の減少 ΔN^- は

$$\Delta N^- = f(\boldsymbol{x},\boldsymbol{v},t)f(\boldsymbol{x},\boldsymbol{v}_1,t)b|\boldsymbol{u}|\Delta t d\theta dbd^3v_1d^3xd^3v$$

O に向かっている粒子の領域を全体に広げるために、衝突パラメータ全体 $(0 \leq b < \infty)$、円全体 $(0 \leq \theta < 2\pi)$、全ての速度 ($\boldsymbol{v}_1$ を $-\infty$ から $+\infty$) を取るように積分することで、減少数は

$$N^- = \Delta t d^3x d^3v \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{\infty} db \int d^3v_1 \ b|\boldsymbol{u}|f(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{v}, t)f(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{v}_1, t)$$

となります。

増加する場合はこれを逆むきに見ればいいです。つまり、速度 $\boldsymbol{v}', \boldsymbol{v}'_1$ の粒子が衝突するとすればいいので、Δt での d^3x における粒子数の増加 ΔN^+ は

$$\Delta N^+ = f(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{v}', t)f(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{v}'_1, t)b|\boldsymbol{u}'|\Delta t d\theta db d^3v'_1 d^3x d^3v'$$

これの $d^3v'd^3v'_1,\ |\boldsymbol{u}'|$ を $d^3vd^3v_1,\ |\boldsymbol{u}|$ に書き換えます。

$d^3v'd^3v'_1$ と $d^3vd^3v_1$ のヤコビアンを求めます。そのために、相対速度 $\boldsymbol{u} = \boldsymbol{v}_1 - \boldsymbol{v}$ と質量中心の速度 $\boldsymbol{c} = (\boldsymbol{v} + \boldsymbol{v}_1)/2$ へ変換します。これは

$$\boldsymbol{v} = \boldsymbol{c} - \frac{1}{2}\boldsymbol{u}\ ,\ \boldsymbol{v}_1 = \boldsymbol{c} + \frac{1}{2}\boldsymbol{u}$$

このときのヤコビアンはすぐに

$$\frac{\partial(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}_1)}{\partial(\boldsymbol{u}, \boldsymbol{c})} = \begin{vmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2} & 0 & 0 & 1 \\ \frac{1}{2} & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = -1$$

と分かり、$d^3vd^3v_1 = |-1|d^3ud^3c$ となります。相対速度と質量中心の速度の作り方は衝突後も同じなので、$d^3v'd^3v'_1 = d^3u'd^3c'$ となります。

運動量保存は成立するとしているので、運動量保存 $\boldsymbol{v} + \boldsymbol{v}_1 = \boldsymbol{v}' + \boldsymbol{v}'_1$ から $\boldsymbol{c} = \boldsymbol{c}'$ と分かります。エネルギー保存 $|\boldsymbol{v}|^2 + |\boldsymbol{v}_1|^2 = |\boldsymbol{v}'|^2 + |\boldsymbol{v}'_1|^2$ を書き換えれば

$$|\boldsymbol{v}|^2 + |\boldsymbol{v}_1|^2 = |\boldsymbol{c} - \frac{1}{2}\boldsymbol{u}|^2 + |\boldsymbol{c} + \frac{1}{2}\boldsymbol{u}|^2 = |\boldsymbol{c}|^2 + \frac{1}{4}|\boldsymbol{u}|^2 - \boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{u} + |\boldsymbol{c}|^2 + \frac{1}{4}|\boldsymbol{u}|^2 + \boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{u} = 2|\boldsymbol{c}|^2 + \frac{1}{2}|\boldsymbol{u}|^2$$

$\boldsymbol{c} = \boldsymbol{c}'$ なので、$|\boldsymbol{u}| = |\boldsymbol{u}'|$ となります。

そうすると、$\boldsymbol{c} = \boldsymbol{c}',\ |\boldsymbol{u}| = |\boldsymbol{u}'|$ なので、$d^3ud^3c = d^3u'd^3c'$($\boldsymbol{u}, \boldsymbol{u}'$ は $|\boldsymbol{u}| = |\boldsymbol{u}'|$ から向きが異なるだけで大きさは等しいので体積 d^3u' は体積 d^3u と同じ)。よって

$$d^3vd^3v_1 = d^3ud^3c = d^3u'd^3c' = d^3v'd^3v'_1$$

となります。

というわけで、$d^3v'd^3v'_1 = d^3vd^3v_1,\ |\boldsymbol{u}'| = |\boldsymbol{u}|$ なので

$$\Delta N^+ = f(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{v}', t)f(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{v}'_1, t)b|\boldsymbol{u}|\Delta t d\theta db d^3v_1 d^3x d^3v$$

$$N^+ = \Delta t d^3x d^3v \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{\infty} db \int d^3v_1 \ b|\boldsymbol{u}|f(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{v}', t)f(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{v}'_1, t)$$

N^- と合わせることで

$$\begin{aligned}\frac{\Delta N}{\Delta t} &= \frac{N^+ - N^-}{\Delta t} \\ &= d^3x d^3v \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{\infty} db \int d^3v_1 \ b|\boldsymbol{u}|\big(f(\boldsymbol{x},\boldsymbol{v}',t)f(\boldsymbol{x},\boldsymbol{v}_1',t) - f(\boldsymbol{x},\boldsymbol{v},t)f(\boldsymbol{x},\boldsymbol{v}_1,t)\big) \qquad (2)\end{aligned}$$

となります。$\boldsymbol{v},\boldsymbol{v}_1$ と $\boldsymbol{v}',\boldsymbol{v}_1'$ の関係は運動量保存とエネルギー保存から導けます。$\boldsymbol{v},\boldsymbol{v}'$ の差を、この方向の単位ベクトル $\boldsymbol{k}$ $(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{k}=1)$ とスカラー α によって $\boldsymbol{v}'-\boldsymbol{v}=\alpha\boldsymbol{k}$ とすれば

$$\boldsymbol{v}' = \boldsymbol{v} + \alpha\boldsymbol{k} \ , \ \boldsymbol{v}_1' = \boldsymbol{v}_1 - \alpha\boldsymbol{k} \quad (\boldsymbol{v}+\boldsymbol{v}_1 = \boldsymbol{v}'+\boldsymbol{v}_1')$$

これをエネルギー保存に入れると

$$|\boldsymbol{v}|^2 + |\boldsymbol{v}_1|^2 = |\boldsymbol{v}'|^2 + |\boldsymbol{v}_1'|^2 = (\boldsymbol{v}+\alpha\boldsymbol{k})^2 + (\boldsymbol{v}_1-\alpha\boldsymbol{k})^2 = |\boldsymbol{v}|^2 + |\boldsymbol{v}_1|^2 + 2\alpha^2 + 2\alpha\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{k} - 2\alpha\boldsymbol{v}_1\cdot\boldsymbol{k}$$

これから

$$\begin{aligned}|\boldsymbol{v}|^2 + |\boldsymbol{v}_1|^2 &= |\boldsymbol{v}|^2 + |\boldsymbol{v}_1|^2 + 2\alpha^2 + 2\alpha\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{k} - 2\alpha\boldsymbol{v}_1\cdot\boldsymbol{k} \\ \alpha^2 - \alpha(\boldsymbol{v}_1-\boldsymbol{v})\cdot\boldsymbol{k} &= 0\end{aligned}$$

なので、α は

$$\alpha = \boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{k} \quad (\boldsymbol{u} = \boldsymbol{v}_1 - \boldsymbol{v})$$

と求まって、$\boldsymbol{v}',\boldsymbol{v}_1'$ は $\boldsymbol{v},\boldsymbol{v}_1$ によって

$$\boldsymbol{v}' = \boldsymbol{v} + \boldsymbol{k}(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{k}) \ , \ \boldsymbol{v}_1' = \boldsymbol{v}_1 - \boldsymbol{k}(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{k})$$

となります。

(1),(2) を合わせることで

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \sum_{i=1}^3 v_i\frac{\partial f}{\partial x_i} + \sum_{i=1}^3 F_i\frac{\partial f}{\partial v_i} = \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{\infty} db \int d^3v_1 \ b|\boldsymbol{u}|\big(f(\boldsymbol{x},\boldsymbol{v}',t)f(\boldsymbol{x},\boldsymbol{v}_1',t) - f(\boldsymbol{x},\boldsymbol{v},t)f(\boldsymbol{x},\boldsymbol{v}_1,t)\big)$$

という微分と積分の混じった分布関数 f に関する非線形方程式となります (質量 m なら F_i は F_i/m になる)。これが衝突があるとしたときのボルツマン方程式です。しかし、この右辺は今の衝突のさせ方よる形であって、別の衝突では異なった形になります。例えば、半径 r の剛体の球同士の直接の衝突とすれば衝突パラメータの代わりに半径 r が含まれた形になります。

しかし、相対速度は粒子が進む距離に関係するので必ず出てき、粒子の増加と減少の和を取るのは変わらないので分布関数はこの形で出てきます。なので、ボルツマン方程式を一般的に書く時には

$$\begin{aligned}\frac{\partial f}{\partial t} + \sum_{i=1}^3 v_i\frac{\partial f}{\partial x_i} + \sum_{i=1}^3 F_i\frac{\partial f}{\partial v_i} &= (\frac{\partial f}{\partial t})_{\mathrm{coll}} \\ \frac{\partial f}{\partial t} + \sum_{i=1}^3 v_i\frac{\partial f}{\partial x_i} + \sum_{i=1}^3 F_i\frac{\partial f}{\partial v_i} &= \int d\Omega \int d^3v_1 \ \sigma|\boldsymbol{u}|\big(f(\boldsymbol{x},\boldsymbol{v}',t)f(\boldsymbol{x},\boldsymbol{v}_1',t) - f(\boldsymbol{x},\boldsymbol{v},t)f(\boldsymbol{x},\boldsymbol{v}_1,t)\big)\end{aligned}$$

といった書き方がされます。$d\Omega, \sigma$ は衝突のさせ方によって決まる部分です。ここからは 2 個目の表記を使っていきます。

ボルツマン方程式から連続の方程式が出てくることを見ます。ボルツマン方程式に任意関数 $\psi(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{v}, t)$ をかけて $\boldsymbol{v}$ で積分して

$$\int d^3v\ \psi\frac{\partial f}{\partial t} + \int d^3v\ \psi\boldsymbol{v}\cdot\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{x}} + \int d^3v\ \psi\boldsymbol{F}\cdot\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{v}} = \int d\Omega \int d^3v d^3v_1\ \sigma|\boldsymbol{u}|\psi(f'f'_1 - ff_1) \tag{3}$$

表記を簡単にするために

$$f = f(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{v}, t)\ ,\ f_1 = f(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{v}_1, t)\ ,\ f' = f(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{v}', t)\ ,\ f'_1 = f(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{v}'_1, t)$$
$$\psi = \psi(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{v}, t)\ ,\ \psi' = \psi(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{v}', t)\ ,\ \psi_1 = \psi(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{v}_1, t)\ ,\ \psi'_1 = \psi(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{v}'_1, t)$$

としています。

左辺は

$$\begin{aligned}
\int d^3v\ \psi\frac{\partial f}{\partial t} + \int d^3v\ \psi\boldsymbol{v}\cdot\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{x}} + \int d^3v\ \psi\boldsymbol{F}\cdot\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{v}} =& \int d^3v\ \frac{\partial}{\partial t}(\psi f) - \int d^3v\ f\frac{\partial \psi}{\partial t} \\
&+ \int d^3v\ \sum_{i=1}^{3}\frac{\partial}{\partial x_i}(\psi v_i f) - \int d^3v\ \sum_{i=1}^{3} v_i f\frac{\partial \psi}{\partial x_i} \\
&+ \int d^3v\ \sum_{i=1}^{3}\frac{\partial}{\partial v_i}(\psi F_i f) - \int d^3v\ \sum_{i=1}^{3} F_i f\frac{\partial \psi}{\partial v_i} \\
=& \frac{\partial}{\partial t}\int d^3v\ \psi f + \sum_{i=1}^{3}\frac{\partial}{\partial x_i}\int d^3v\ \psi v_i f \\
&- \int d^3v\ f\frac{\partial \psi}{\partial t} - \int d^3v\ \sum_{i=1}^{3} v_i f\frac{\partial \psi}{\partial x_i} - \int d^3v\ \sum_{i=1}^{3} F_i f\frac{\partial \psi}{\partial v_i} \\
&+ \int d^3v\ \sum_{i=1}^{3}\frac{\partial}{\partial v_i}(\psi F_i f)
\end{aligned}$$

最後の項はガウスの定理から

$$\int d^3v\ \sum_{i=1}^{3}\frac{\partial}{\partial v_i}(\psi F_i f) = \int d\boldsymbol{S}\ \psi F_i f$$

$d\boldsymbol{S}$ は $\boldsymbol{v}$ の 3 次元積分領域の面積分です。分布関数 f は大きな速度では 0 に近づき、積分領域の表面では 0 になるとします。これは分布関数は粒子数に対応するので、極端に大きな速度を持っている粒子はほぼいないとすることに対応します。これによって

$$\int d^3v\ \sum_{i=1}^{3}\frac{\partial}{\partial v_i}(\psi F_i f) = 0$$

よって、左辺は

$$\frac{\partial}{\partial t}\int d^3v\ (\psi f)+\sum_{i=1}^{3}\frac{\partial}{\partial x_i}\int d^3v\ (\psi v_i f)-\int d^3v\ (\frac{\partial \psi}{\partial t}+\sum_{i=1}^{3}v_i\frac{\partial \psi}{\partial x_i}+\sum_{i=1}^{3}F_i\frac{\partial \psi}{\partial v_i})f$$

となります。

(3) の右辺も変形します。右辺において、$(\boldsymbol{v},\boldsymbol{v}_1)$ から $(\boldsymbol{v}_1,\boldsymbol{v})$、$(\boldsymbol{v}',\boldsymbol{v}'_1)$ から $(\boldsymbol{v}'_1,\boldsymbol{v}')$ への入れ替えを考えると、これは衝突の粒子の記号を変えただけで、積分上でも記号の置き換えでしかないので

$$\begin{aligned}
I(\psi)=&\int d^3vd^3v_1\ \psi(\boldsymbol{x},\boldsymbol{v},t)\big(f(\boldsymbol{x},\boldsymbol{v}',t)f(\boldsymbol{x},\boldsymbol{v}'_1,t)-f(\boldsymbol{x},\boldsymbol{v},t)f(\boldsymbol{x},\boldsymbol{v}_1,t)\big)\\
=&\int d^3vd^3v_1\ \psi(\boldsymbol{x},\boldsymbol{v}_1,t)\big(f(\boldsymbol{x},\boldsymbol{v}',t)f(\boldsymbol{x},\boldsymbol{v}'_1,t)-f(\boldsymbol{x},\boldsymbol{v}_1,t)f(\boldsymbol{x},\boldsymbol{v},t)\big)\\
=&\int d^3vd^3v_1\ \psi_1(f'f'_1-ff_1)\\
=&\,I(\psi_1)
\end{aligned}$$

これから

$$2\int d^3vd^3v_1\ \psi(f'f'_1-ff_1)=2I(\psi)=I(\psi)+I(\psi_1) \tag{4}$$

今度は $(\boldsymbol{v},\boldsymbol{v}_1)$ と $(\boldsymbol{v}',\boldsymbol{v}'_1)$ の入れ替えを考えると、この入れ替えは $N^{\pm}$ の話のように逆向きの衝突になるだけなので $|\boldsymbol{u}|\sigma d\Omega$ は変化しなく (例えば、$|\boldsymbol{u}|=|\boldsymbol{u}'|,b=b',d\theta=d\theta'$)、$d^3vd^3v_1=d^3v'd^3v'_1$ から

$$\begin{aligned}
I(\psi)=&\int d^3vd^3v_1\ \psi(\boldsymbol{x},\boldsymbol{v},t)f(\boldsymbol{x},\boldsymbol{v}',t)f(\boldsymbol{x},\boldsymbol{v}'_1,t)-\int d^3vd^3v_1\ \psi(\boldsymbol{x},\boldsymbol{v},t)f(\boldsymbol{x},\boldsymbol{v},t)f(\boldsymbol{x},\boldsymbol{v}_1,t)\\
=&\int d^3v'd^3v'_1\ \psi(\boldsymbol{x},\boldsymbol{v}',t)f(\boldsymbol{x},\boldsymbol{v},t)f(\boldsymbol{x},\boldsymbol{v}_1,t)-\int d^3v'd^3v'_1\ \psi(\boldsymbol{x},\boldsymbol{v}',t)f(\boldsymbol{x},\boldsymbol{v}',t)f(\boldsymbol{x},\boldsymbol{v}'_1,t)\\
=&\int d^3vd^3v_1\ \psi(\boldsymbol{x},\boldsymbol{v}',t)\big(f(\boldsymbol{x},\boldsymbol{v},t)f(\boldsymbol{x},\boldsymbol{v}_1,t)-f(\boldsymbol{x},\boldsymbol{v}',t)f(\boldsymbol{x},\boldsymbol{v}'_1,t)\big)\\
=&\,-\int d^3vd^3v_1\ \psi'(f'f'_1-ff_1)\\
=&\,-I(\psi')
\end{aligned}$$

同様に $\psi(\boldsymbol{x},\boldsymbol{v}_1,t)$ に対して行うと

$$\begin{aligned}
I(\psi_1)=&\int d^3vd^3v_1\ \psi(\boldsymbol{x},\boldsymbol{v}_1,t)f(\boldsymbol{x},\boldsymbol{v}',t)f(\boldsymbol{x},\boldsymbol{v}'_1,t)-\int d^3vd^3v_1\ \psi(\boldsymbol{x},\boldsymbol{v}_1,t)f(\boldsymbol{x},\boldsymbol{v},t)f(\boldsymbol{x},\boldsymbol{v}_1,t)\\
=&\int d^3vd^3v_1\ \psi(\boldsymbol{x},\boldsymbol{v}'_1,t)\big(f(\boldsymbol{x},\boldsymbol{v},t)f(\boldsymbol{x},\boldsymbol{v}_1,t)-f(\boldsymbol{x},\boldsymbol{v}',t)f(\boldsymbol{x},\boldsymbol{v}'_1,t)\big)\\
=&\,-\int d^3vd^3v_1\ \psi'_1(f'f'_1-ff_1)\\
=&\,-I(\psi'_1)
\end{aligned}$$

よって

$$I(\psi)+I(\psi_1)=-I(\psi')-I(\psi'_1)$$

(4) と合わせれば

$$4I(\psi)=I(\psi)+I(\psi_1)-I(\psi')-I(\psi'_1)$$

なので、(3) の右辺は

$$\frac{1}{4}\int d\Omega\int d^3vd^3v_1\ \sigma|\boldsymbol{u}|(\psi+\psi_1-\psi'-\psi'_1)(f'f'_1-ff_1)$$

というわけで、ψ をかけたボルツマン方程式は

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}\int d^3v\ (\psi f)+\sum_{i=1}^{3}\frac{\partial}{\partial x_i}\int d^3v\ (\psi v_i f)-\int d^3v\ \big(\frac{\partial\psi}{\partial t}+\sum_{i=1}^{3}v_i\frac{\partial\psi}{\partial x_i}+\sum_{i=1}^{3}F_i\frac{\partial\psi}{\partial v_i}\big)f\\ =\frac{1}{4}\int d\Omega\int d^3vd^3v_1\ \sigma|\boldsymbol{u}|(\psi+\psi_1-\psi'-\psi'_1)(f'f'_1-ff_1)\end{aligned}\tag{5}$$

左辺の第一項と第二項は

$$\overline{\psi}(\boldsymbol{x},t)=\frac{1}{n(\boldsymbol{x},t)}\int d^3v\ \psi f(\boldsymbol{x},\boldsymbol{v},t)\ ,\ \overline{\psi v_i}(\boldsymbol{x},t)=\frac{1}{n(\boldsymbol{x},t)}\int d^3v\ \psi v_i f(\boldsymbol{x},\boldsymbol{v},t)$$

$$n(\boldsymbol{x},t)=\int d^3v\ f(\boldsymbol{x},\boldsymbol{v},t)$$

とすれば

$$=\frac{\partial}{\partial t}\overline{n\psi}+\sum_{i=1}^{3}\frac{\partial}{\partial x_i}\overline{n\psi v_i}$$

と書けます。分布関数 f の定義から $\overline{\psi}(\boldsymbol{x},t)$ は速度に関する平均値、$n(\boldsymbol{x},t)$ は粒子数密度です。$n(\boldsymbol{x},t)$ は規格化のために入れていて、$n(\boldsymbol{x},t)$ は $\boldsymbol{v}$ 積分とは無関係なので、$\overline{n\psi}$ のように書いています。

(5) の右辺は $\psi+\psi_1-\psi'-\psi'_1=0$ のときに消えます。このため

$$\psi+\psi_1=\psi'+\psi'_1$$

となっているとき、ψ は collisional invariant や summation invariant と呼ばれます。ψ が定数であれば collisional invariant になることはすぐに分かります。定数 C のとき (5) の左辺は

$$\frac{\partial}{\partial t}\overline{nC}+\sum_{i=1}^{3}\frac{\partial}{\partial x_i}\overline{nCv_i}(\boldsymbol{x},t)=C\frac{\partial}{\partial t}n+C\sum_{i=1}^{3}\frac{\partial}{\partial x_i}\overline{nv}_i$$

となるので、ψ が定数のとき

$$\frac{\partial n}{\partial t}+\nabla\cdot\overline{n\boldsymbol{v}}=0$$

として、連続の方程式になります。質量 m とすれば $mn(\boldsymbol{x},t)$ は質量密度なので

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \overline{v_i}) = 0$$

として、質量保存になります。