2 Maxwell-Boltzmann 速度分布

2.1 速度分布関数

容器中の N 個の分子のうち

$$\vec{u} \sim \vec{u} + d\vec{u}$$

成分ごとに書くと

$$(u_x \sim u_x + du_x, u_y \sim u_y + du_y, u_z \sim u_z + du_z)$$

の範囲の速度を持つ分子の数を次のように書く。

$$NF(u_x, u_y, u_z)du_x du_y du_z = NF(\vec{u})d\vec{u} \tag{2.1}$$

ここで，$F(u_x, u_y, u_z)$ は速度分布関数と呼ばれ，速度空間中の分子の確率密度分布を表している。分子の速度が正確に $\vec{u} = (u_x, u_y, u_z)$ であるような確率が $F(u_x, u_y, u_z)$ なのではなく，速度空間の微小体積 $du_x du_y du_z$ 中にある確率が $F(u_x, u_y, u_z)du_x du_y du_z$ である。

この関数は次のように規格化されている。

$$\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} F(u_x, u_y, u_z)du_x du_y du_z = 1 \tag{2.2}$$

これは，すべての可能な速度について確率を積分すると 1 になるということである。

あるいは

$$\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} NF(u_x, u_y, u_z)du_x du_y du_z = N \tag{2.3}$$

これは，容器内にある全分子数が N であるという意味である。

速度分布関数がわかれば，速度の関数であるようなある物理量 $\phi(u_x, u_y, u_z)$（例えば，速度それ自身や運動量，運動エネルギーなど）の，系内の全分子に関するトータル Φ は次のように計算できる。

$$\Phi = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} \phi(u_x, u_y, u_z)NF(u_x, u_y, u_z)du_x du_y du_z \tag{2.4}$$

右辺は，$\phi(u_x, u_y, u_z)$ のある値に対して，その値を持つ分子の個数 $NF(u_x, u_y, u_z)du_x du_y du_z$ をかけ，その積を可能な全ての $\phi(u_x, u_y, u_z)$ の値について和をとったもので，通常の統計処理の総和の計算法と何らかかわるところはない。

総和がわかれば，平均 $\langle\phi\rangle$ はすぐに計算できる。

$$\langle\phi\rangle = \frac{\Phi}{N} = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} \phi(u_x, u_y, u_z)F(u_x, u_y, u_z)du_x du_y du_z \tag{2.5}$$

2.2 Maxwell の考え方

ここでは，Maxwell の考え方に従って速度分布関数を導く。彼の考え方は，もっともらしく見えるいくつかの仮定の上に成り立っている。

分子の速度の 3 方向成分は互いに独立（u_x がどんな値をとっていても，u_y がある値をとる確率は同じ）であるとする。独立な事象が同時に起きる確率は，それぞれの事象が起きる確率の積である。速度の x 成分だけの分布関数を $f_x(u_x)$ と書くことにすれば

$$F(u_x, u_y, u_z) = f_x(u_x)f_y(u_y)f_z(u_z) \tag{2.6}$$

また，気体は等方的（方向によって性質が変わらない）であるとする。すると，速度のそれぞれの方向成分の分布は同じ形の関数 $f_x(u_x)=f(u_x)$，$f_y(u_y)=f(u_y)$，$f_z(u_z)=f(u_z)$ でなければならない。

さらに，気体が等方的であるということは，速度分布が方向によって変化しないことを意味するから，$F(u_x,u_y,u_z)$ は，速度のそれぞれの成分 u_x，u_y，u_z に個別に依存するのではなく，速さ u（または速さの二乗 u^2）だけで決まるはずである。つまり

$$F(u_x,u_y,u_z)=F(u^2)=f(u_x)f(u_y)f(u_z) \tag{2.7}$$

さて，ここからが本題である。速度の y 成分と z 成分がゼロの場合，つまり $\vec{u}=(u_x,0,0)$ のとき，$u^2=u_x^2$ である。すると，次の関係が成り立つ。

$$F(u_x,0,0)=F(u_x^2)=f(u_x)f(0)f(0)=a^2f(u_x) \tag{2.8}$$

ここで，定数 a は次のように定義した。

$$f(0)=a \tag{2.9}$$

式 (2.8) を次のように書き直しておく。

$$f(u_x)=\frac{1}{a^2}F(u_x^2) \tag{2.10}$$

同様にして，$\vec{u}=(0,u_y,0)$ のときに次の式を得る。

$$f(u_y)=\frac{1}{a^2}F(u_y^2) \tag{2.11}$$

さらに，$\vec{u}=(0,0,u_z)$ のときに次の式を得る。

$$f(u_z)=\frac{1}{a^2}F(u_z^2) \tag{2.12}$$

式 (2.10) $\sim$ (2.12) を式 (2.7) に代入する。

$$F(u^2)=\frac{1}{a^6}F(u_x^2)F(u_y^2)F(u_z^2) \tag{2.13}$$

ここで文字を簡単にするため，$u_x^2=\xi$, $u_y^2=\eta$, $u_z^2=\zeta$ とする。

$$F(u^2)=F(\xi+\eta+\zeta)=\frac{1}{a^6}F(\xi)F(\eta)F(\zeta) \tag{2.14}$$

さて，次の関係に注意する。

$$\frac{\partial F}{\partial\xi}=\frac{\partial F}{\partial\eta}=\frac{\partial F}{\partial\zeta}=\frac{dF}{d(u^2)}=F' \tag{2.15}$$

ここで，式 (2.14) を η で 1 回微分する。

$$F'(\xi+\eta+\zeta)=\frac{1}{a^6}F(\xi)F'(\eta)F(\zeta) \tag{2.16}$$

そして $\eta=\zeta=0$ と置く。

$$F'(\xi)=\frac{1}{a^6}F(\xi)F'(0)F(0) \tag{2.17}$$

式 (2.7) と式 (2.9) とを組み合わせると

$$F(0)=a^3 \tag{2.18}$$

これを式 (2.17) に入れ，$F'(0)$ が定数であることに注意すると次のように変形できる。

$$F'(\xi)=\frac{F'(0)}{a^3}F(\xi)\equiv-\alpha F(\xi) \tag{2.19}$$

さらに変形すると次の微分方程式が得られる。

$$\frac{dF(\xi)}{d\xi} = -\alpha F(\xi) \tag{2.20}$$

これを解く。

$$F(\xi) = Ce^{-\alpha\xi} \tag{2.21}$$

ここで C は積分定数である。文字の使い方を元に戻す。

$$F(u_x^2) = Ce^{-\alpha u_x^2} = a^2 f(u_x) \tag{2.22}$$

これを，式 (2.7) に代入する。

$$F(u^2) = \frac{C}{a^6}e^{-\alpha(u_x^2+u_y^2+u_z^2)} \equiv Ae^{-\alpha(u_x^2+u_y^2+u_z^2)} \tag{2.23}$$

指数の前の定数は A と置き直した。

2.3 定数の決定

定数 A は，式 (2.2) の規格化条件から決まる。

$$A\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha(u_x^2+u_y^2+u_z^2)}du_x du_y du_z = 1 \tag{2.24}$$

式 (2.19) で右辺を $-\alpha$ と置いたのは，$\alpha > 0$ でかつこの積分が収束するようにするためである。

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2}dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \tag{2.25}$$

より

$$A = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} \tag{2.26}$$

定数 α は，全エネルギーの計算から求められる。

$$\begin{aligned} E &= \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{1}{2}mu^2 NF(u_x,u_y,u_z)du_x du_y du_z \\ &= \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} N\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{1}{2}mu^2 e^{-\alpha(u_x^2+u_y^2+u_z^2)}du_x du_y du_z \\ &= \frac{3mN}{4\alpha} \end{aligned} \tag{2.27}$$

状態方程式のときの結果と比べる。

$$\frac{3}{2}k_{\mathrm{B}}T = \frac{3m}{4\alpha} \tag{2.28}$$

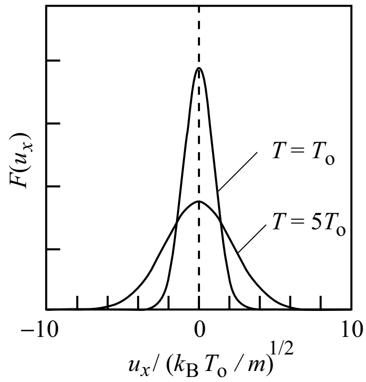
つまり

$$\alpha = \frac{m}{2k_{\mathrm{B}}T} \tag{2.29}$$

式 (2.26), (2.29) を式 (2.23) に代入すると，次の Maxwell-Boltzmann 速度分布が導かれる

$$\begin{aligned} F(u_x,u_y,u_z) &= \left(\frac{m}{2\pi k_{\mathrm{B}}T}\right)^{3/2}\exp\left[-\frac{m}{2k_{\mathrm{B}}T}(u_x^2+u_y^2+u_z^2)\right] \\ &= \left(\frac{m}{2\pi k_{\mathrm{B}}T}\right)^{3/2}\exp\left[-\frac{mu^2}{2k_{\mathrm{B}}T}\right] \end{aligned} \tag{2.30}$$

この指数関数の引数を見ると，一分子の運動エネルギーを $k_{\mathrm{B}}T$ で割ったものになっている。$k_{\mathrm{B}}T$ は熱運動のエネルギーを表す代表的な値と考えられる。



2.4　平均速度

速度分布関数がわかれば，様々な平均を計算することができる。

そこでまず速度の x 成分の平均 $\langle u_x \rangle$ を求める。

$$
\begin{aligned}
\text{(2.31)} \qquad \langle u_x \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} u_x F(u_x, u_y, u_z) du_x du_y du_z \\
&= \left(\frac{m}{2\pi k_{\mathrm{B}}T}\right)^{3/2} \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} u_x e^{-m(u_x^2+u_y^2+u_z^2)/2k_{\mathrm{B}}T} du_x du_y du_z \\
&= \left(\frac{m}{2\pi k_{\mathrm{B}}T}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} u_x e^{-mu_x^2/2k_{\mathrm{B}}T} du_x \\
&= 0
\end{aligned}
$$

Maxwell-Boltzmann 分布が成り立つ限り

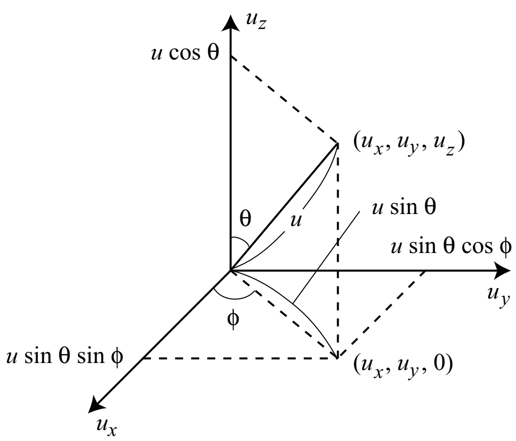
$$
\text{(2.32)} \qquad \langle u_x \rangle = \langle u_y \rangle = \langle u_z \rangle = 0
$$

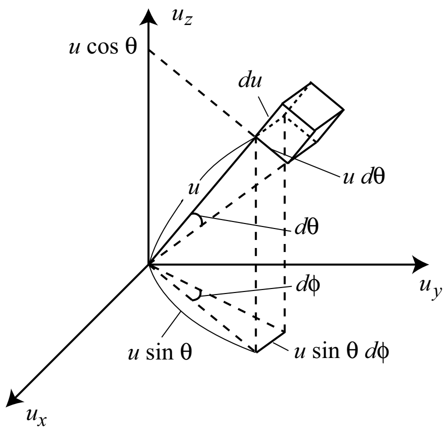
である。気体は全体としてどの方向にも流れていないことを意味する。これは，静止した容器中の気体を想定しているので，当然のことである。

そこで，今度はスピード（速度の絶対値）を問題にする。平均スピードは次の式で計算できる。

$$
\text{(2.33)} \qquad \langle u \rangle = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} uF(u) du_x du_y du_z
$$

ただし，u は式 (1.8) で定義されるような複雑な関数なので，この積分は一筋縄では実行できない。そこで，速度空間中の極座標を用いる。





極座標は，ベクトルを大きさと基準軸からの角度で表現する座標系である。まず，速度ベクトル $\vec{u}$ の大きさは u である。そして，u_z 軸と $\vec{u}$ とのなす角を θ とする。

(2.34) $$u_z = u \cos \theta$$

ベクトル $\vec{u}$ の $u_x u_y$ 面への投影を $\vec{u}_{xy}$ とすれば，その大きさ u_{xy} は

(2.35) $$u_{xy} = u \sin \theta$$

次に u_x 軸と $\vec{u}_{xy}$ のなす角を ϕ とする。

(2.36) $$u_x = u_{xy} \cos \phi = u \sin \theta \cos \phi$$

(2.37) $$u_y = u_{xy} \sin \phi = u \sin \theta \sin \phi$$

積分するときの単位になる微小体積についても考えておく。速度ベクトルを $(du, d\theta, d\phi)$ 変化させたときの変化分の体積である。du の変化に対しては，辺の長さはそのまま du である。しかし，$d\theta$ の変化に対しては，辺の長さは $ud\theta$ となるはずである。ここで θ はラジアンを単位にしている。また，$d\phi$ の変化に対しては，辺の長さは $u \sin \theta d\phi$ である。このような三辺を持つ直方体が，デカルト座標で考えたときの $du_x du_y du_z$ に対応しているはずである。したがって

(2.38) $$du_x du_y du_z = u^2 \sin \theta du d\theta d\phi$$

これを考慮すると，式 (2.33) の積分は次のようになる。

(2.39) $$\begin{aligned} \langle u \rangle &= \int_{u=0}^{\infty} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} uF(u) u^2 \sin \theta du d\theta d\phi \\ &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_{\mathrm{B}} T} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} u^3 e^{-mu^2/2k_{\mathrm{B}}T} du \\ &= \sqrt{\frac{8k_{\mathrm{B}}T}{\pi m}} \end{aligned}$$

ところで，この積分は次のように理解することもできる。

(2.40) $$\langle u \rangle = \int_0^{\infty} uG(u) du$$

(2.41) $$\begin{aligned} G(u)du &= 4\pi u^2 F(u) du \\ &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_{\mathrm{B}} T} \right)^{3/2} u^2 \exp\left[-\frac{mu^2}{2k_{\mathrm{B}}T} \right] du \end{aligned}$$

この $G(u)du$ は，速度ベクトルの方向に関わりなく，スピードが $u \sim u + du$ の範囲にある分子の数を表す。

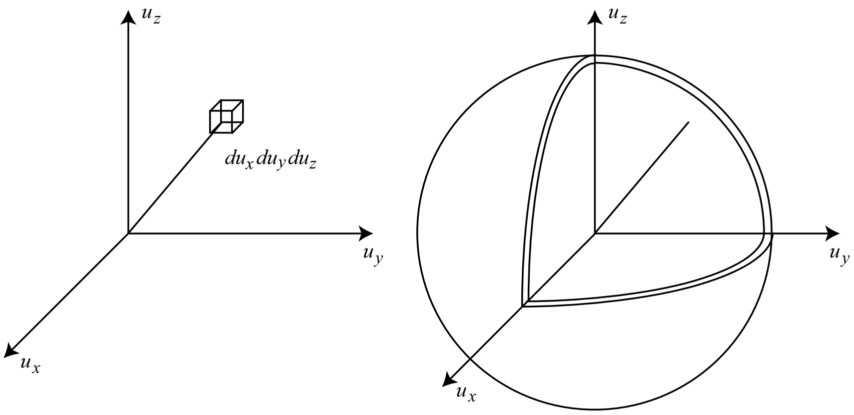
$G(u)du$ は，次のように規格化されている。

(2.42) $$\int_0^\infty G(u)du = 1$$

あるいは

(2.43) $$\int_0^\infty NG(u)du = N$$

速度空間中でスピードがこの範囲にある領域は，半径が u の球の表面にある厚さ du の球殻である。この球殻の体積は，du が微小である限り半径 u の球の表面積 $4\pi u^2$ に du をかけたもので与えられる。その体積に分子数密度分布 $NF(u)$ をかければその領域内にある分子数がでる。そのようにして定義したのが $NG(u)$ である。



式 (2.41) からは，もっとも確率が高くなるスピード $u_{\max}$ が計算できる。$G(u)$ を微分してゼロになるところを求める。

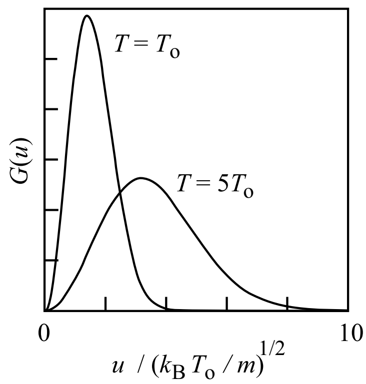
(2.44) $$u_{\max} = \sqrt{\frac{2k_{\mathrm{B}}T}{m}}$$

第 1 節で計算した根二乗平均速度も Maxwell-Boltzmann 分布から計算できる。

(2.45) $$\sqrt{\langle u^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k_{\mathrm{B}}T}{m}}$$

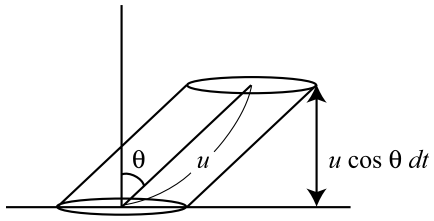
今までに 3 種類の平均速度（代表的速度）を計算したが，その大小関係は次のようになる。

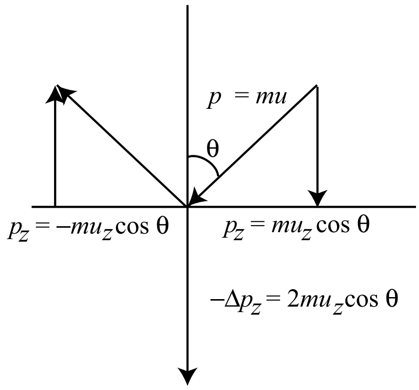
(2.46) $$u_{\max} < \langle u \rangle < \sqrt{\langle u^2 \rangle}$$



2.5　圧力

速度に分布がある場合に，壁と粒子と衝突からの圧力がどのように計算できるか考える。





まず，速度が $\vec{u}$ である分子（もう少し正確には速度が $\vec{u} \sim \vec{u} + d\vec{u}$ の範囲にある分子）のみを考える。壁を xy 平面とし，z 軸を壁から容器の内側向きに引く。速度ベクトルと z 軸とのなす角を θ，xy 平面上に速度ベクトルを投影して，その投影が x 軸となす角を ϕ とする。壁から $u\cos\theta dt$ 以内にいる分子は，ϕ に関係なく dt の間に壁と衝突する。そこで，z 軸となす角が θ の図のような微小体積を考える。

底面の面積を A とすれば，ゆがんだ円柱の体積 v は

$$v = Au\cos\theta dt \tag{2.47}$$

次に，スピードが $u \sim u + du$，速度ベクトルの方向が $\theta \sim \theta + d\theta$, $\phi \sim \phi + d\phi$ の範囲内にある気体分子の密度 ρ は

$$\rho = \frac{NF(u)}{V} u^2 \sin\theta du d\theta d\phi \tag{2.48}$$

ここで V は容器全体の体積で，その中にトータル N 個の分子がある。従って，図の円柱内にあり上記の速度範囲にある分子の数 $n(u, \theta, \phi)$ は

$$n(u, \theta, \phi) = v\rho = Au\cos\theta \frac{NF(u)}{V} u^2 \sin\theta du d\theta d\phi dt \tag{2.49}$$

この分子数は，上記の速度範囲にあり時間 dt の間に壁の面積 A の部分に衝突する分子の数である。これを A と dt とで割れば，特定の速度範囲にある分子が単位時間単位面積あたりに壁と衝突する頻度がわかる。さらにそれを全ての可能な速度ベクトルについて積分すれば分子が壁にあたる衝突頻度 z がでる。u に関しては $0 \sim \infty$，ϕ に関しては $0 \sim 2\pi$ の範囲で積分すればよいが，θ に関しては，壁と反対方向に飛んでいく分子を考慮する必要がないので，$0 \sim \pi/2$ の範囲を積分すればよい。

$$z = \left(\frac{m}{2\pi k_{\mathrm{B}}T}\right)^{3/2} \frac{N}{V} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi/2} \sin\theta\cos\theta d\theta \int_0^{\infty} u^3 e^{-mu^2/2k_{\mathrm{B}}T} du \tag{2.50}$$

$$= \frac{N}{V}\sqrt{\frac{k_{\mathrm{B}}T}{2\pi m}} \tag{2.51}$$

ある一個の分子が壁に衝突して壁に与えるインパクト f_I は

$$f_I = 2mu\cos\theta \tag{2.52}$$

気体全体で，時間 dt の間にある特定の速度範囲にある分子と単位面積の壁との衝突で生じるインパクト I は

$$I = 2mu\cos\theta n(u, \theta, \phi) = 2mu^2\cos^2\theta \frac{F(u)}{V} u^2 \sin\theta du d\theta d\phi dt \tag{2.53}$$

これを可能な全ての速度ベクトルについて積分すれば，気体全体が単位面積の壁に与えるインパクトがわかるので，それを dt で割れば圧力 P が計算できる。

$$(2.54)\qquad \begin{aligned} P &= 2m\left(\frac{m}{2\pi k_{\mathrm{B}}T}\right)^{3/2}\frac{N}{V}\int_0^{2\pi}d\phi\int_0^{\pi/2}\sin\theta\cos^2\theta d\theta\int_0^{\infty}u^4 e^{-mu^2/2k_{\mathrm{B}}T}du \\ &= \frac{N}{V}k_{\mathrm{B}}T \end{aligned}$$

この式は理想気体の状態方程式 (1.1) に他ならない。

演習問題

2-1. Maxwell-Boltzmann 分布について。
  (1) 横軸に速度の x 成分、縦軸に存在確率を取って、分布関数の概略図を描け。
  (2) 横軸に速度の絶対値、縦軸に存在確率を取って、分布関数の概略図を描け。
  (3) (2) のグラフに、平均スピード、根二乗平均速度、最大確率速度を描き込め。

2-2. Maxwell-Boltzmann 分布する気体について。
  (1) スピードの 3 乗及び 4 乗の平均の表式を求めよ。
  (2) スピードの逆数の平均を求めよ。

2-3. 物体が地球の表面から飛び出して宇宙空間へ脱出して行くには，どれくらいの速度が必要か。地球表面における物体のポテンシャルエネルギーと運動エネルギーから計算せよ。地球表面にある水素，窒素，酸素の速度がその速度以上である確率を計算せよ。また，月の表面ではどうか。

2-4. Maxwell-Boltzmann の速度分布から，理想気体の圧力を計算せよ。

2-5. Maxwell-Boltzmann の速度分布から，運動エネルギーの分布関数を導け。

2-6. 式 (2.41) を出発点にして，最大確率速度 u_{max} の表式 (2.44) を導け。

2-7. 二成分気体について。
  (1) Maxwell-Boltzmann の速度分布式を導け。
  (2) その式から Dalton の分圧の法則を導け。

2-8. 二次元空間中の平衡状態における気体の速度分布はどのようになるか。
  (1) 規格化された速度分布関数を書け。
  (2) 根平均二乗速度を書け。
  (3) 最大確率速度を書け。