

～ 統計力学の散歩～
1 . 気体分子運動論

KENZOU

2013年3月11日

目次

第 1 話	理想気体の圧力	3
1.1	圧力	3
1.1.1	立方体に閉じ込められた気体の圧力	3
1.1.2	球に閉じ込められた気体の圧力	5
1.1.3	一般の容器に閉じ込められた気体の圧力	5
	ビリアル定理	5
第 2 話	気体分子の速度分布	7
2.1	速度分布則による圧力の計算	7
2.2	種々の物理量の平均値	8
2.3	マクスウェル・ボルツマンの速度分布	11
第 3 話	速度分布関数を求める	13
3.1	その 1 : 最大確率の分布	13
3.2	その 2 : マクスウェルの方法	15
3.3	その 3 : 分子間の衝突を考慮した方法	16
第 4 話	分子の衝突と平均自由行程	18
4.1	散乱断面積	18
4.2	衝突数	21
4.3	平均自由行程	24
第 5 話	ボルツマン方程式	27
5.1	ボルツマン方程式	27
5.1.1	無衝突ボルツマン方程式	28
5.1.2	衝突の影響を考慮したボルツマン方程式	29
5.2	緩和時間近似	32
5.3	ボルツマンの H 定理	33

第1話 理想気体の圧力

1.1 圧力

例えばゴム風船を膨らませて口を輪ゴムなどで止め机の上などに置くと、ゴム風船は別に動く様子もなく膨らんだままその場にじっとしています。風船がなぜ膨らむのかというと、送り込まれた空気分子が活発に動き回って風船の壁に衝突し、風船が縮まろうとする力に拮抗する力で風船を内部から押し込んでいるからですね、このような状態を熱平衡状態にあるといいます。

さて、温度が一定のとき、理想気体の体積 V は圧力 P に反比例するというボイルの法則があります。

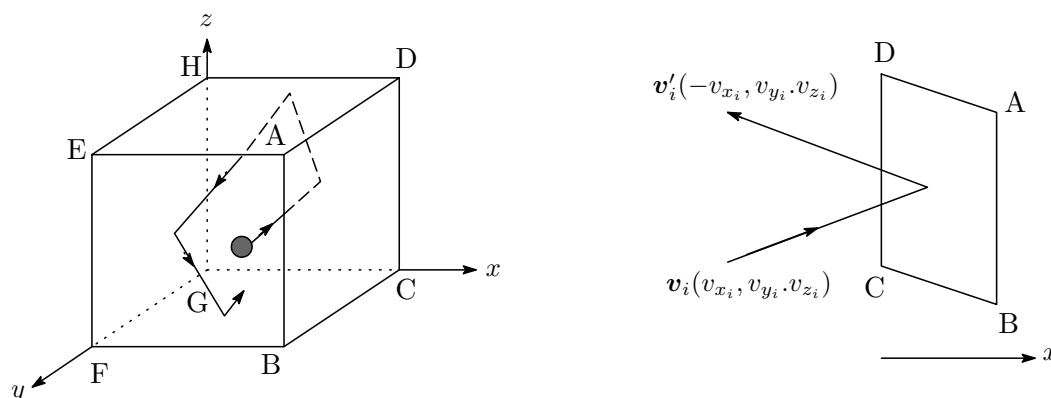
$$PV = C \quad (C: \text{一定}) \quad (1.1.1)$$

これを平衡状態にある理想気体モデルから導いてみましょう。条件として次の3つを仮定します。

1. 気体分子は大きさを持たない質点で、分子間の相互作用はない。
2. 気体分子は頻りに衝突を繰り返し、その結果各分子はいろいろな速度を持つある速度分布を示す。この速度分布は時間に関係なく常に一定である（温度一定の下で）。なお、衝突は運動エネルギーのロスがない完全弾性衝突である。
3. 気体のどの部分をとっても単位体積あたりの分子数は同じである（気体分子の空間的な偏りはない。密度は一定）。

1.1.1 立方体に閉じ込められた気体の圧力

いま、一辺が ℓ の立方体の箱に閉じこめられた熱平衡状態にある N 個の分子からなる気体を考えます。箱の壁には絶えず沢山の分子が衝突しており、壁との衝突は完全弾性衝突とします¹。気体分子の壁への衝突によって箱の側面の受ける力（すなわち圧力）を計算してみます。



¹完全弾性衝突でないと衝突のたびに運動エネルギーの一部が失われ、次第に分子の運動は止まってしまうことに。。。

まず、気体分子間の衝突はないとするもっともシンプルなモデルで考えます²。分子の質量を m とし、 N 個の分子の i 個目の速度を $v_i(v_x, v_y, v_z)$ とし、この分子が壁面 ABCD に衝突して速度 $v'_i(-v_x, v_y, v_z)$ で跳ね返されたとしましょう。衝突 1 回につき分子の運動量は

$$m(-v_{x_i}) - mv_{x_i} = -2mv_{x_i} \tag{1.1.2}$$

だけ変化し、壁面 ABCD には外向き法線方向に $2mv_{x_i}$ の運動量が与えられます。同様に $v'_i(-v_x, v_y, v_z)$ の速度の分子が壁面 EFGH に衝突して速度 $v_i(v_x, v_y, v_z)$ で跳ね返えされたとすると、分子の運動量は

$$mv_{x_i} - (-mv_{x_i}) = 2mv_{x_i} \tag{1.1.3}$$

だけ変化し、壁面 EFGH には外向き法線方向に $-2mv_{x_i}$ の運動量が与えられます。

分子が ℓ の距離を往復するのに要する時間は $2\ell/|v_{x_i}|$ なので、単位時間当たり面 ABCD、EFGH への衝突する回数はそれぞれ $|v_{x_i}|/2\ell$ 回で、壁面が受ける単位時間当たりの運動量は外向き法線方向を正として

$$\frac{|v_{x_i}|}{2\ell} \times 2m|v_{x_i}| \times 2 = \frac{2mv_{x_i}^2}{\ell} \tag{1.1.4}$$

気体分子は方向に関係なく等方的に運動しているので、 y 軸、 z 軸に垂直な対向する面が衝突によりもらう単位時間当たりの運動量は上と同様に

$$\frac{|v_{y_i}|}{2\ell} \times 2m|v_{y_i}| \times 2 = \frac{2m|v_{y_i}|^2}{\ell}, \quad \frac{|v_{z_i}|}{2\ell} \times 2m|v_{z_i}| \times 2 = \frac{2mv_{z_i}^2}{\ell} \tag{1.1.5}$$

となります。単位時間当たりの運動量の変化は力を表し³、 N 個の分子の衝突により立方体 6 面の受ける力 F はこれらの和なので

$$F = \frac{2m}{\ell} \sum_{i=1}^N (v_{x_i}^2 + v_{y_i}^2 + v_{z_i}^2) = \frac{2m}{\ell} \sum_{i=1}^N v_i^2 \tag{1.1.6}$$

分子の平均自乗速度を

$$\langle v^2 \rangle = \frac{v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_N^2}{N} = \sum_{i=1}^N v_i^2 / N \tag{1.1.7}$$

で定義すると、(1.1.6) は次式で表されます。

$$F = \frac{2mN\langle v^2 \rangle}{\ell} \tag{1.1.8}$$

立方体の総面積は $6\ell^2$ なので、単位面積当たりの力である圧力 P は次式で与えられます。

$$P = F/6\ell^2 = \frac{mN\langle v^2 \rangle}{3\ell^3} = \frac{mN\langle v^2 \rangle}{3V} \tag{1.1.9}$$

これから

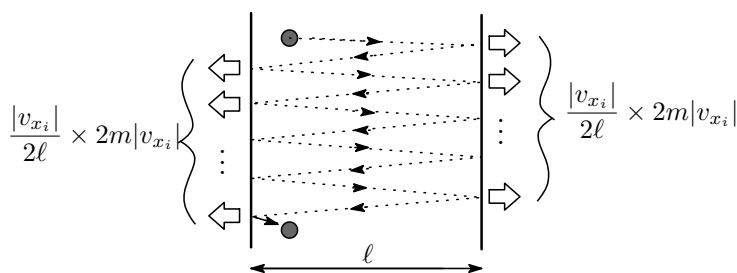
$$PV = \frac{2}{3} \left(\frac{1}{2} mN\langle v^2 \rangle \right) = \frac{2}{3} E, \quad E = \frac{1}{2} mN\langle v^2 \rangle \tag{1.1.10}$$

が得られます。 E は気体分子のもつ全運動エネルギーの平均値で、これを一定とおけばボイルの法則が得られます。なお、(1.1.10) はベルヌイによりはじめて導出され、ボイルの法則の説明と圧力が分子速度の 2 乗に比例することを指摘しました。

²分子同士の衝突はないと仮定するが、各分子はいろいろな速度を持っていることは暗に前提している。正面衝突は単に速度交換するだけなので衝突がないと考えても同じことになるので、いまの場合斜方衝突はないと仮定することになります。

³ $F = dp/dt, p = mv$

単位時間当たり壁面が受ける力

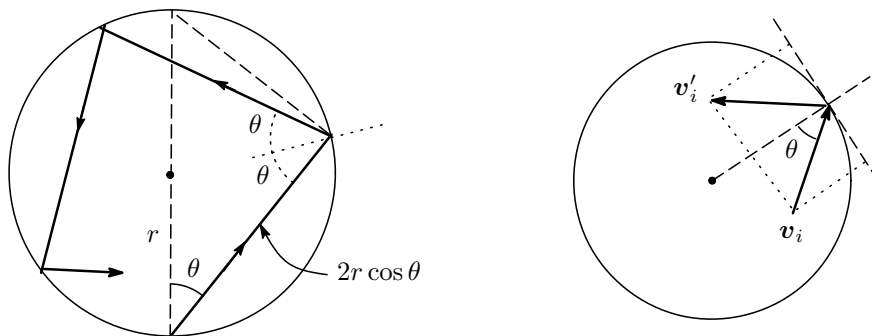


1.1.2 球に閉じ込められた気体の圧力

気体の閉じ込められた容器を立方体から半径 r の球に変更します。この場合は立方体のように6面の壁面から成り立っているのではなく1面の壁面で成り立っていると考えればいいわけですね。気体分子は速度 v_i で走っていると、1回の衝突から次の衝突までに走る距離は下図から分かるように $2r \cos \theta$ となります。1回の衝突で分子の運動量は

$$-mv_i \cos \theta - mv_i \cos \theta = -2mv_i \cos \theta \quad (1.1.11)$$

だけ変化するので、壁は $2m|v_i| \cos \theta$ の運動量をもらいます。



単位時間当たりの衝突回数は $\frac{|v_i|}{2r \cos \theta}$ 回なので、壁に及ぼす力 f_i は

$$f_i = 2m|v_i| \cos \theta \times \frac{|v_i|}{2r \cos \theta} = \frac{mv_i^2}{r} \quad (1.1.12)$$

分子の数を N 個とすると気体分子全体で球壁へ及ぼす力 F は

$$F = \frac{m}{r} \sum_{i=1}^N v_i^2 = \frac{mN \langle v^2 \rangle}{r} \quad (1.1.13)$$

球の表面積は $4\pi r^2$ なので圧力 P は

$$P = \frac{F}{4\pi r^2} = \frac{mN \langle v^2 \rangle}{4\pi r^3} = \frac{mN \langle v^2 \rangle}{3V} \quad (V = 4\pi r^3/3) \quad (1.1.14)$$

となって (1.1.9) と同じ結果が得られます。

1.1.3 一般の容器に閉じ込められた気体の圧力

最後に任意の形状の容器に閉じ込められた気体の圧力を計算しましょう。これにはビリアル定理を使いますのでそれを簡単に紹介しておきます。

ビリアル定理

i 番目の分子の位置ベクトルを r_i , この分子に働く力を F_i とし ,

$$\mathcal{K} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N r_i \cdot F_i, \quad F_i = \frac{dp_i}{dt} \quad (1.1.15)$$

という量の時間平均を考えます。時間平均を $\langle \mathcal{K} \rangle$ で表すと

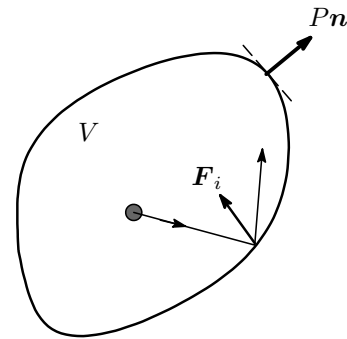
$$\begin{aligned} \langle \mathcal{K} \rangle &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \mathcal{K} dt = - \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \sum_{i=1}^N \int_0^T \left(\mathbf{r}_i \cdot \frac{d\mathbf{p}_i}{dt} \right) dt \\ &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \sum_{i=1}^N \int_0^T \left\{ \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \cdot \mathbf{p}_i - \frac{d}{dt} (\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{p}_i) \right\} dt \\ &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \sum_{i=1}^N \int_0^T \frac{1}{2m} \mathbf{p}_i^2 dt - \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \sum_{i=1}^N \left[(\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{p}_i)_{t=T} - (\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{p}_i)_{t=0} \right] \\ &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \sum_{i=1}^N \int_0^T \frac{1}{2m} \mathbf{p}_i^2 dt = \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} \mathbf{p}_i^2 \right\rangle = \frac{1}{2} mN \langle v^2 \rangle \end{aligned} \tag{1.1.16}$$

右辺第1項は全運動エネルギーの時間平均を表し、3行目の右辺第2項は $\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i$ は常に有限なので時間平均は0になり、この結果

$$\langle \mathcal{K} \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \rangle = \frac{1}{2} mN \langle v^2 \rangle \tag{1.1.17}$$

が得られます。 $\sum_{i=1}^N \langle \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \rangle$ をビリアル⁴といい、この関係式をビリアル定理といいます。

さて、体積が V の任意の容器に閉じ込められた気体の圧力を計算します。いま分子間の相互作用や衝突は考えないので、 \mathbf{F}_i は i 分子が衝突により壁から受ける力で、壁にはその反作用の力が作用し、単位面積当たりの反作用力の時間平均が圧力 P になると考えられます。 r の位置の壁の面積片を dS 、壁面の外向き法線方向の単位ベクトルを \mathbf{n} とすると、 $\langle \mathbf{F}_i \rangle$ は $-P\mathbf{n} \cdot dS$ と表せるので、この力によるビリアルは



$$\sum_{i=1}^N \langle \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \rangle = - \int \mathbf{r} \cdot (P\mathbf{n} dS) \tag{1.1.18}$$

与えられます。右辺はガウスの定理より

$$\int \mathbf{r} \cdot (P\mathbf{n} dS) = P \int \mathbf{r} \cdot \mathbf{n} dS = P \int \text{div } \mathbf{r} dV = 3P \int dV = 3PV \tag{1.1.19}$$

したがって、(1.1.16), (1.1.17), (1.1.18) より

$$PV = \frac{2}{3} \left(\frac{1}{2} mN \langle v^2 \rangle \right) = \frac{2}{3} E \tag{1.1.20}$$

が得られ、これは(1.1.10)に一致します。

第1話の最後として「理想混合気体の全体としての圧力(全圧)は、各気体成分それぞれの圧力(分圧)の和に等しい」というドルトンの法則を説明しておきます。いま k 種の気体からなる混合気体がある容器に閉じ込められているとします。全圧を P 、分圧を P_j とすれば、(1.1.10)より

$$\begin{aligned} P &= \frac{2}{3} \frac{1}{V} \frac{1}{2} \{ m_1 N_1 \langle v^2 \rangle_1 + m_2 N_2 \langle v^2 \rangle_2 + \dots + m_k N_k \langle v^2 \rangle_k \} \\ &= P_1 + P_2 + \dots + P_k, \quad P_j = \frac{2}{3} \frac{1}{V} \frac{1}{2} m_j N_j \langle v^2 \rangle_j \end{aligned} \tag{1.1.21}$$

⁴ラテン語で「力」の意味。Clausiusにより名付けられた。

第2話 気体分子の速度分布

2.1 速度分布則による圧力の計算

体積 V の中に N 個の分子が存在し、速度 \boldsymbol{v} と $\boldsymbol{v} + d^3\boldsymbol{v}$ の間にある分子の数 $dN(\boldsymbol{v})$ は次式で与えられます。

$$dN = N f(\boldsymbol{v}) d^3\boldsymbol{v} = N f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z \quad (2.1.1)$$

$f(\boldsymbol{v})$ はマクスウェルの速度分布関数¹と呼ばれ、これは速度空間 (v_x, v_y, v_z) における速度 \boldsymbol{v} を持つ分子の分布確率密度を表すので、全速度空間で積分すると1になります。

$$\iiint_{-\infty}^{\infty} f(\boldsymbol{v}) d^3\boldsymbol{v} = \frac{1}{N} \iiint_{-\infty}^{\infty} \frac{dN}{d^3\boldsymbol{v}} d^3\boldsymbol{v} = 1 \quad (2.1.2)$$

なお、 $f(\boldsymbol{v})$ は次の第3話で具体的に求めますので、ここでは気にしないで先に進みましょう。

さて、この f を使って圧力を再び計算します。壁面 ABCD 上の面積 S に Δt の時間に速度 \boldsymbol{v} で衝突してくる分子の数は、速度 \boldsymbol{v} の方向を向いた高さ $v_x \Delta t$ の円筒の中に含まれる分子の数に等しい。円筒の体積は $S v_x \Delta t$ で、 N 個の分子は容器の体積 V の中に一様に分子が分布しているので円筒内の分子の数は $N S v_x \Delta t / V$ となり、この中で速度 \boldsymbol{v} の分子の数は

$$dN = N \frac{S v_x \Delta t}{V} f(\boldsymbol{v}) d^3\boldsymbol{v} \quad (2.1.3)$$

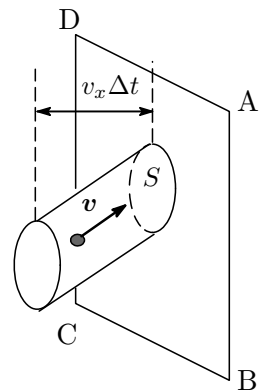
となります。分子が壁に衝突すると、完全弾性衝突を仮定しているので壁は $2m v_x$ の運動量を受けます。壁が受ける単位時間、単位面積当たりの全運動量の変化が圧力 P となるので

$$\begin{aligned} P &= \frac{1}{S \Delta t} \int_{v_x > 0} 2m v_x S v_x \Delta t \frac{N}{V} f(\boldsymbol{v}) d^3\boldsymbol{v} \\ &= \frac{N}{V} \int_{-\infty}^{\infty} dv_z \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \int_0^{\infty} 2m v_x^2 f(\boldsymbol{v}) dv_x \end{aligned} \quad (2.1.4)$$

積分範囲で $v_x > 0$ としているのは壁に向かう分子だけが衝突を起こすから。この積分を実行するには $f(\boldsymbol{v})$ の具体的な関数形を知る必要がありますが、ここでは関数 $f(\boldsymbol{v})$ の性質を熱平衡状態にある気体分子の運動から考察します。熱平衡状態にあれば、気体分子はあらゆる方向に均等に走っているはずなので、 v_x と $-v_x$ 、 v_y と $-v_y$ 、 v_z と $-v_z$ の分布確率密度は同じになると考えられます。したがって $f(\boldsymbol{v})$ は v_x, v_y, v_z の各々についての偶関数で、かつこれらを均等に含むと考えるのが自然でしょう。つまり $f(\boldsymbol{v})$ は速度 \boldsymbol{v} の大きさ $v = |\boldsymbol{v}|$ にのみ依存すると考えられます。

$$\begin{aligned} f(v_x, v_y, v_z) &= f(-v_x, v_y, v_z) = f(v_x, -v_y, v_z) = f(v_x, v_y, -v_z) = f(-v_x, -v_y, -v_z) \\ f(\boldsymbol{v}) &\equiv f(v) \end{aligned} \quad (2.1.5)$$

¹ f には位置座標 \boldsymbol{r} や時間 t が含まれていないことに注目。速度分布は空間的に等方的でかつ時間的変化はないということです。



これから (2.1.4) は

$$P = \frac{1}{2} \frac{N}{V} \int_{-\infty}^{\infty} dv_z \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} 2mv_x^2 f(\mathbf{v}) dv_x = \frac{mN}{V} \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 f(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v} \quad (2.1.6)$$

と表せます。気体分子の運動は等方的なので

$$\langle v_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 f(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v} = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} (\langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle) = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle \quad (2.1.7)$$

したがって (2.1.6) は

$$PV = mN \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle = \frac{2}{3} E, \quad E = \frac{1}{2} mN \langle v^2 \rangle \quad (2.1.8)$$

ここで気体の運動エネルギーと温度の関係を調べるために、熱平衡状態の理想気体に対して成立するボイル・シャルルの法則を利用します。ボイル・シャルルの法則は

$$PV = nRT \quad (n: \text{モル数}, R: \text{気体定数}, T: \text{温度}) \quad (2.1.9)$$

これを (2.1.8) と較べると

$$E = \frac{3}{2} nRT \quad (2.1.10)$$

これから、気体の持つ全運動エネルギーは温度に比例することが分かります。いま1分子の平均運動エネルギーを $\bar{\varepsilon}$ とすると

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{N} E = \frac{3}{2} \frac{nR}{N} T = \frac{3}{2} k_B T, \quad k_B = \frac{nR}{N} = \frac{R}{N_A} \quad (2.1.11)$$

k_B はボルツマン定数と呼ばれる量で $k_B = 1.380658 \times 10^{-16} \text{erg deg}^{-1}$, N_A は1モル当たりの分子の数でアボガドロ数と呼ばれ、 $N_A = 6.025 \times 10^{23}$ 。(2.1.11) は

$$\bar{\varepsilon} = 3 \left(\frac{1}{2} k_B T \right) \quad (2.1.12)$$

と表せて、右辺の数字3は分子の運動の自由度を示しています。いまは分子(質点)の並進運動だけを考えているので自由度は3、つまり、1自由度あたり $\frac{1}{2} k_B T$ のエネルギー配分を受けることとなります。これをエネルギー等分配の法則といいます。

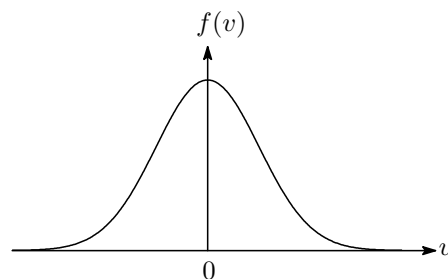
2.2 種々の物理量の平均値

速度分布関数の具体的な形は第3話で求めるとして、ここではそれが次のように分かっているとして気体分子の種々の物理量の平均値を求めます。

$$f(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2k_B T} \quad (2.2.1)$$

$f(v)$ の具体的な関数系はマクスウェルによって求められたのでこれをマクスウェルの速度分布関数と呼んでいます。ちなみに全部の速度のわたる積分をとるとちゃんと1に規格化されています²。

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} f(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v} &= \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-mv^2/2k_B T} d^3\mathbf{v} \\ &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^2 e^{-mv^2/2k_B T} dv = 1 \end{aligned} \quad (2.2.2)$$



²公式 $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\lambda x^2} dx = \sqrt{\pi/\lambda}$, $\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\lambda x^2} dx = \sqrt{\pi}/2\lambda^{3/2}$, $\int_0^{\infty} x^3 e^{-\lambda x^2} dx = 1/2\lambda^2$, $\int_0^{\infty} x^4 e^{-\lambda x^2} dx = 3\sqrt{\pi}/8\lambda^{5/2}$

なお，上式の1行目から2行目への展開は，積分範囲を全速度空間にしているので $d^3\mathbf{v} \rightarrow 4\pi v^2 dv$ と球殻の体積積分³に切り替えています（この手法はこれからも度々使うので覚えておいて損はありません）。速度が $v_x \sim v_x + dv_x$ の範囲内にある分子の存在確率を $g(v_x)dv_x$ とすると， v_y, v_z の速度成分の値に関係なく v_x 成分がこの範囲内にあるすべての分子の存在確率を求めればよいので，積分範囲は v_y, v_z 成分の取りうるすべての範囲となります。

$$\begin{aligned} g(v_x)dv_x &= A \int_{v_y} \int_{v_z} e^{-m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)/2k_B T} dv_y dv_z \\ &= A e^{-mv_x^2/2k_B T} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-m(v_y^2+v_z^2)/2k_B T} dv_y dv_z \\ &= C e^{-mv_x^2/2k_B T} dv_x, \quad C = A \frac{2\pi k_B T}{m} \end{aligned} \tag{2.2.3}$$

係数 C は規格化の条件より

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(v_x)dv_x = C \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{m}} = 1, \quad C = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \tag{2.2.4}$$

v_x, v_y, v_z は対称になっているので $g(v_y)g(v_z)$ も容易に求められ，まとめると次のようになります。

$$\begin{aligned} g(v_x) &= \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-mv_x^2/2k_B T}, \quad g(v_y) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-mv_y^2/2k_B T}, \quad g(v_z) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-mv_z^2/2k_B T} \\ f(\mathbf{v}) &= g(v_x)g(v_y)g(v_z) \end{aligned} \tag{2.2.5}$$

運動量分布関数，エネルギー分布関数は速度分布関数から次のようにして求めることができます。

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2m}\mathbf{p}^2, \quad d^3\mathbf{v} = \frac{1}{m^3}d^3\mathbf{p}, \quad \varepsilon = \frac{1}{2}mv^2, \quad d\varepsilon = \sqrt{2m\varepsilon}dv \tag{2.2.6}$$

の関係があるので，運動量分布関数は

$$f(\mathbf{p})d^3\mathbf{p} = \left(\frac{1}{2\pi mk_B T}\right)^{3/2} e^{-p^2/2mk_B T} d^3\mathbf{p} \tag{2.2.7}$$

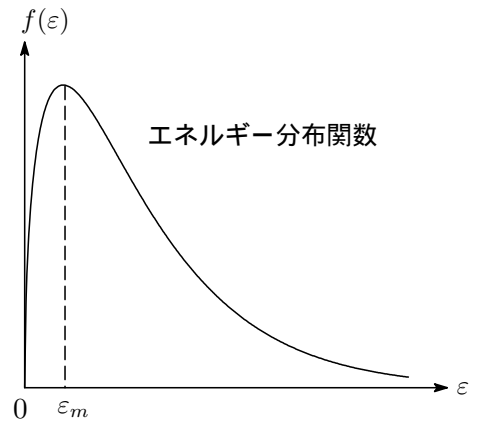
エネルギー分布関数は $d^3\mathbf{v} \rightarrow 4\pi v^2 dv = 4\pi(2\varepsilon/m)dv = 4\pi(2\varepsilon/m)(1/\sqrt{2m\varepsilon})d\varepsilon$ に置き換えて

$$\begin{aligned} f(\varepsilon)d\varepsilon &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \frac{2\varepsilon}{m} e^{-\varepsilon/k_B T} \frac{d\varepsilon}{\sqrt{2m\varepsilon}} \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{k_B T}\right)^{3/2} e^{-\varepsilon/k_B T} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon \end{aligned} \tag{2.2.8}$$

となります。

次に種々の物理量の平均値を求めます。一般に変数が x と $x+dx$ の間にある規格化された確率密度関数を $\rho(x)$ とすると， x の任意の関数 $g(x)$ の平均値は

$$\langle g(x) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(x)g(x)dx \tag{2.2.9}$$



で与えられるので，これを使っていろいろな物理量の平均値を求めていきましょう。

³速度空間の体積素片を極座標で表すと $dv_x dv_y dv_z = v^2 \sin\theta dv d\theta d\phi$ 。方向と関係なく速度が $v \sim v + dv$ の間の球殻の体積は $v^2 dv \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = 4\pi v^2 dv$

(1) 平均運動エネルギー：平均運動エネルギー $\langle \varepsilon \rangle$ は

$$\begin{aligned}\langle \varepsilon \rangle &= \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} m v^2 \exp\left(-\frac{m v^2}{2k_B T}\right) d^3 \mathbf{v} \\ &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \frac{1}{2} m \int_0^{\infty} v^4 \exp\left(-\frac{m v^2}{2k_B T}\right) dv \\ &= \frac{3}{2} k_B T\end{aligned}\quad (2.2.10)$$

エネルギー分布関数を使うと

$$\begin{aligned}\langle \varepsilon \rangle &= \int_0^{\infty} \varepsilon f(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{k_B T} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \varepsilon^{3/2} e^{-\varepsilon/k_B T} d\varepsilon \\ &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{k_B T} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} t^4 e^{-t^2/k_B T} dt \quad (\because \varepsilon = t^2) \\ &= \frac{3}{2} k_B T\end{aligned}\quad (2.2.11)$$

最大確率エネルギーを ε_m とすると

$$\frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} = 0 \text{ より } \varepsilon_m = \frac{1}{2} k_B T \quad (2.2.12)$$

(2) 平均速度 速度の大きさの平均 $\langle v \rangle$ は

$$\begin{aligned}\langle v \rangle &= \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_{-\infty}^{\infty} v \exp\left(-\frac{m v^2}{2k_B T}\right) d^3 \mathbf{v} \\ &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^3 \exp\left(-\frac{m v^2}{2k_B T}\right) dv \\ &= \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}\end{aligned}\quad (2.2.13)$$

速度の2乗平均は

$$\begin{aligned}\langle v^2 \rangle &= \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_{-\infty}^{\infty} v^2 e^{-m v^2 / 2k_B T} d^3 \mathbf{v} \\ &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^4 e^{-m v^2 / 2k_B T} d^3 \mathbf{v} \\ &= \frac{3k_B T}{m}\end{aligned}\quad (2.2.14)$$

ちなみに

$$\begin{aligned}\langle v_x^2 \rangle &= \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 \exp\left(-\frac{m v_x^2}{2k_B T}\right) dv_x \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{m v_y^2}{2k_B T}\right) dv_y \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{m v_z^2}{2k_B T}\right) dv_z \\ &= \frac{k_B T}{m}, \quad \langle v_y^2 \rangle = \frac{k_B T}{m}, \quad \langle v_z^2 \rangle = \frac{k_B T}{m}\end{aligned}\quad (2.2.15)$$

また，平均運動エネルギーからも求められて

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T, \quad \therefore \langle v^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m} \quad (2.2.16)$$

この平方をとった $\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{3k_B T/m}$ は根平均自乗速度と呼ばれます。

具体的に 300K での酸素分子の平均速度を計算すると 446m/sec , 時速 1600Km/h となります。猛烈な速さですね。ちなみに平均運動量は

$$\langle p \rangle = m \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8mk_B T}{\pi}} \tag{2.2.17}$$

これは運動量分布関数を使っても同じ結果となります。

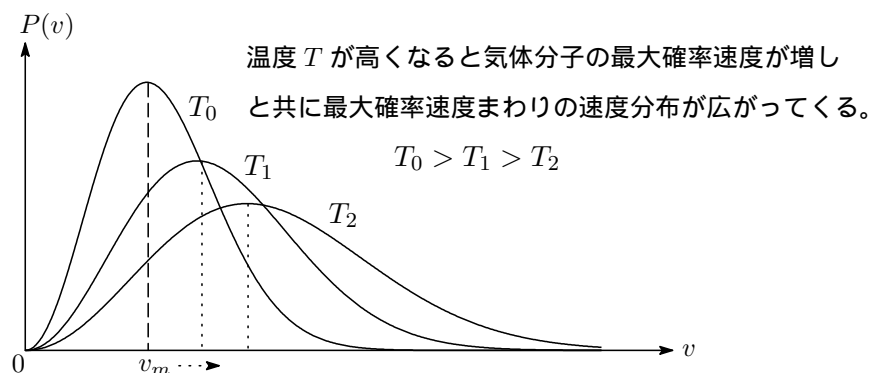
【注】熱平衡状態にある気体は空間等方的なので速度 v の平均 \bar{v} は 0 となることに留意ください (気体は巨視的には静止している)。平均速度といているのは「速度の大きさの平均値」のことで、速度ベクトルの向きや方向は問いません。統計学ではデータの平均値との差の 2 乗平均を「分散」、分散の平方根を標準偏差といいますが、 $\langle v^2 \rangle$ は分散、 $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$ は標準偏差に当たります。

$$\langle v^2 \rangle = \langle \{ \langle v \rangle - v \}^2 \rangle = \langle \langle v \rangle^2 - 2\langle v \rangle v + v^2 \rangle = \langle v \rangle^2 - 2\langle v \rangle^2 + \langle v^2 \rangle = \langle v \rangle^2 - \langle v^2 \rangle$$

老婆心ながら、 $\langle A \rangle$ は平均値という一つの値なので $\langle \langle A \rangle \rangle = \langle A \rangle$ となることに注意！

(3) 最大確率速度

速さが v と $v + dv$ の間にある分子の数を $P(v)$ とすると



$$P(v) = N f(v) d^3 \mathbf{v} = 4\pi N v^2 f(v) dv = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2k_B T} dv \tag{2.2.18}$$

分子がその速度を持つ確率が最大となる速度、つまり最大確率速度を v_m とすると

$$\frac{dP(v)}{dv} = 0 \tag{2.2.19}$$

を満足する v が v_m となり、これは (2.2.18) と (2.2.19) より

$$v_m = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \rightarrow \frac{1}{2} m v_m^2 = k_B T \tag{2.2.20}$$

$P(v)$ の温度依存性を示す図から分かるように、温度が高くなっていくと高速度成分の割合が著しく増えてきます。

2.3 マクスウェル・ボルツマンの速度分布

最後に、マクスウェル・ボルツマンの速度分布について触れておきます。(2.1.1) でマクスウェルの速度分布関数 $f(v)$ を導入しましたが、その脚注に速度分布関数には分子の位置ベクトル r が含まれてい

ないことを述べておきました。そして、(2.2.1) で分布関数の形を天下一の(笑)に示しました。

$$f(\mathbf{v}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2k_B T} \quad (2.3.1)$$

この関数をよく見ると、指数関数部分の $mv^2/2$ は分子の運動エネルギーで、ポテンシャルエネルギーの項は含まれていないことが分かります。つまり、マクスウェルの速度分布関数は外力や分子間の相互作用のない自由粒子の速度分布則ということになります。分子間の相互作用は兎も角として、例えば重力のような保存力が働いている場合には、(2.3.1) の運動エネルギーの項は運動エネルギー $(1/2)mv^2$ と鉛直上方に z 軸をとった位置エネルギー mgz の和で表され

$$f(\mathbf{v}, z) = A \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left\{ - \left(\frac{1}{2}mv^2 + mgz \right) / k_B T \right\} \quad (2.3.2)$$

となるはずで、指数関数にかかる係数は規格化定数。

さて、重力場にある気体の圧力 P の鉛直方向の変化(温度一定)は、質量密度を $\rho(z)$ として $dp/dz = -\rho(z)g$ となるので $PV = RT = Nk_B T$, $\rho = mN/V = (m/k_B T)P$ より

$$\frac{1}{P} \frac{dP}{dz} = \frac{mg}{k_B T} \longrightarrow P = P_0 e^{-mgz/k_B T}, \quad \therefore \rho(z) = \rho_0 e^{-mgz/k_B T} \quad (2.3.3)$$

となります。一方、(2.3.2) を \mathbf{v} で積分すると

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(\mathbf{v}, z) d\mathbf{v} = A \left\{ \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-mv^2/2k_B T} d\mathbf{v} \right\} e^{-mgz/k_B T} = A e^{-mgz/k_B T}$$

となり、 z 軸方向の分布確率密度は $e^{-mgz/k_B T}$ となることを示します。単位体積当たりの分子の数を n とすると、 $n(z)$ は

$$n(z) = n_0 e^{-mgz/k_B T} \quad (n_0: \text{定数})$$

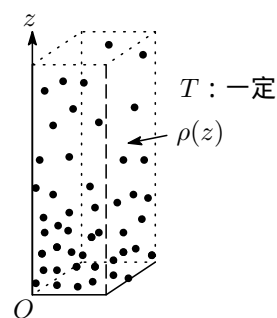
となり、これに質量 m 乗じれば質量密度になるので

$$\rho(z) = \rho_0 e^{-mgz/k_B T}$$

これは(2.3.3)と一致します。(2.3.2)はマクスウェル・ボルツマンの速度分布関数と呼ばれます。これを一般化して、外力としてポテンシャル $\phi(\mathbf{r})$ が作用している場合、マクスウェル・ボルツマンの速度分布関数は

$$f(\mathbf{v}, \mathbf{r}) = C e^{-\varepsilon/k_B T}, \quad \varepsilon = \frac{1}{2}mv^2 + \phi(\mathbf{r}) \quad (2.3.4)$$

と表されます。



第3話 速度分布関数を求める

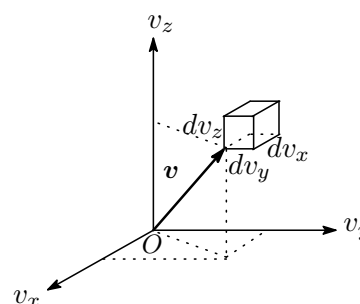
それでは速度分布関数 $f(v)$ を求めていきましょう。これはいろいろな方法がありますが、ここでは3つばかりを紹介します。

3.1 その1：最大確率の分布

v_x, v_y, v_z で張られた3次元速度空間を考えます。速度 v の分子は速度空間の1点 (v_x, v_y, v_z) となります。したがって速度空間に沢山の点がどのように分布しているかを知ることで、どのような速度を持った分子がどれだけあるかが分かることになります。

さて、速度空間を $dv_x dv_y dv_z$ の体積をもつ無数の微小な箱(セル)に分割し、各箱に通し番号 $s = 1, 2, \dots, \infty$ をつけ、この箱に1個の分子が入りうる確率を

$$g_s = A d^3 \mathbf{v} = A dv_x dv_y dv_z \quad (3.1.1)$$



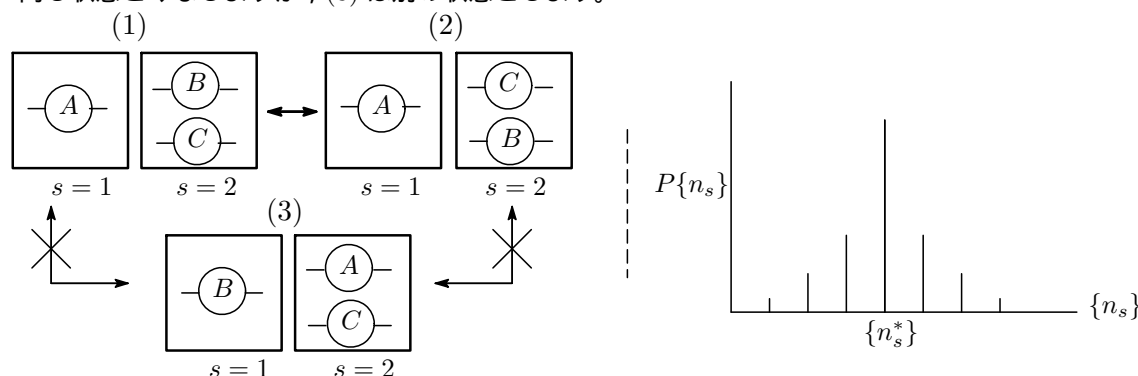
で表すことにします。全体で N 個の分子を $s = 1$ 番目のセルに n_1 個、 $s = 2$ 番目のセルに n_2 個、以下セル s 番目のセルに n_s 個、 \dots 入る確率を求めると

$$P\{n_s\} = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots} (g_1)^{n_1} (g_2)^{n_2} \dots = N! \prod_s \frac{1}{n_s!} (g_s)^{n_s} \quad (3.1.2)$$

となります¹。そうすると $P\{n_s\}$ を最大にする配置 n が最も確からしい速度分布を与えるだろうと考えることができます。この分布を最大確率の分布といいます。

状態の数え方

3つの分子 A, B, C を考えた場合、(1) と (2) は同じ状態とみなしますが、(3) は別の状態とします。



最大確率を求めるには $dP\{n_s\}/dn_s = 0$ とすればよいと考えられますが、 $n_s (s = 1, 2, \dots, \infty)$ はす

¹ N 個の分子を n_1, n_2, \dots 個に分配する方法の数は $N!/n_1!n_2!\dots$ 。

べて独立変数ではなく,

$$N = \sum_s n_s, \quad E = \sum_s \varepsilon_s n_s \quad (3.1.3)$$

という2つの条件で縛られているので極値を求める微分法は使えません。このような場合の定番としてラグランジュの未定乗数法²が使われます。 α, β をラグランジュの未定乗数として処方箋に従い

$$I\{n_s\} = \alpha \left(N - \sum_s n_s \right) + \beta \left(E - \sum_s n_s \varepsilon_s \right) \quad (3.1.4)$$

を定義すると, 最大値を与える n_s^* は

$$0 = \frac{\partial I\{n_s^*\}}{\partial n_s} = \frac{\partial P\{n_s^*\}}{\partial n_s} - \alpha - \beta \varepsilon_s \quad (3.1.5)$$

を満たします。(3.1.2)を最大にするにはその対数をとった $\ln P\{n_s\}$ を最大にするのと同じ³なので, P を $\ln P$ に置き換えスターリングの公式⁴を使えば

$$\begin{aligned} \ln P\{n_s\} &= N(\ln N - 1) - \sum_s \{n_s(\ln n_s - 1) + n_s \ln g_s\} \\ \therefore \frac{\partial \ln P\{n_s\}}{\partial n_s} &= -\ln n_s + \ln g_s \end{aligned} \quad (3.1.6)$$

したがって

$$\begin{aligned} \frac{\partial I\{n_s^*\}}{\partial n_s} &= -\ln n_s^* + \ln g_s - \alpha - \beta \varepsilon_s = 0 \\ \therefore n_s^* &= g_s e^{-\alpha - \beta \varepsilon_s} \end{aligned} \quad (3.1.7)$$

が得られます。ラグランジュの未定乗数 α, β は付加条件 (3.1.3) を満たすように決めます。付加条件に n_s^* を入れると

$$\begin{aligned} N &= \sum_s n_s^* = A e^{-\alpha} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta m v^2 / 2} d^3 \mathbf{v} = A e^{-\alpha} \left(\frac{2\pi}{\beta m} \right)^{3/2} \\ E &= \sum_s \varepsilon_s n_s^* = A e^{-\alpha} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} m v^2 e^{-\beta m v^2 / 2} d^3 \mathbf{v} \\ &= -A e^{-\alpha} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial}{\partial \beta} e^{-\beta m v^2 / 2} d^3 \mathbf{v} = -A e^{-\alpha} \frac{\partial}{\partial \beta} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta m v^2 / 2} d^3 \mathbf{v} \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} N = \frac{3}{2} \frac{1}{\beta} N, \quad \therefore \beta = \frac{3}{2} \frac{N}{E} = \frac{1}{k_B T} \end{aligned} \quad (3.1.8)$$

となり,

$$n_s^* = A d^3 \mathbf{v} e^{-\alpha - \beta \varepsilon_s} = N \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-m v^2 / 2 k_B T} d^3 \mathbf{v} \quad (3.1.9)$$

が得られます。この速度分布をマクスウェル分布と呼んでいます。

$$n_s^* = N f(\mathbf{v}) d^3 \mathbf{v} \quad (3.1.10)$$

²レポート「変分法談義」を参照されたし。

³対数関数は単調増加関数。

⁴ N が十分大きい場合 $\ln N! \simeq N \ln N - N$ で近似できる。

とおけば⁵，マクスウェルの速度分布関数として

$$f(\mathbf{v}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2k_B T} \quad (3.1.11)$$

を得ます。なお， $\beta^{-1} = k_B T$ の関係式はボイル・シャルルの実験式から得られたもので，理論から直接導かれたものではありません。

3.2 その2：マクスウェルの方法

1個の分子の速度成分 v_x が $v_x \sim v_x + dv_x$ の範囲にある分子の存在確率を $g(v_x)dv_x$ とし，同様に v_y ， v_z がそれぞれ $v_y \sim v_y + dv_y$ ， $v_z \sim v_z + dv_z$ の範囲にあるそれを $g(v_y)dv_y$ ， $g(v_z)dv_z$ とすると，同時に $v_x \sim v_x + dv_x$ ， $v_y \sim v_y + dv_y$ ， $v_z \sim v_z + dv_z$ の速度成分を持つ分子の存在確率は v_x, v_y, v_z は互いに独立としているのでそれらの積で表されます。したがって速度 $\mathbf{v} \sim \mathbf{v} + d\mathbf{v}$ をもつ分子の存在確率を $f(\mathbf{v})d^3\mathbf{v}$ とすると

$$f(\mathbf{v})d^3\mathbf{v} = g(v_x)g(v_y)g(v_z)dv_x dv_y dv_z \quad (3.2.1)$$

と表すことができます。(2.1.5)によれば $f(\mathbf{v})$ はベクトル \mathbf{v} の向きには関係せず大きさ $|\mathbf{v}| = v = (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)^{1/2}$ にのみに関係する量でしたから，

$$f\left((v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)^{1/2}\right) = g(v_x)g(v_y)g(v_z)dv_x dv_y dv_z \quad (3.2.2)$$

と書けます。両辺の対数を取り v_x で微分すると

$$\frac{\partial \ln f}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial v_x} = \frac{v_x}{v} \frac{\partial \ln f}{\partial v} = \frac{d \ln g(v_x)}{dv_x}, \quad \therefore \frac{1}{v} \frac{\partial \ln f}{\partial v} = \frac{1}{v_x} \frac{d \ln g(v_x)}{dv_x} \quad (3.2.3)$$

まったく同様にして

$$\frac{1}{v} \frac{\partial \ln f}{\partial v} = \frac{1}{v_y} \frac{d \ln g(v_y)}{dv_y}, \quad \frac{1}{v} \frac{\partial \ln f}{\partial v} = \frac{1}{v_z} \frac{d \ln g(v_z)}{dv_z} \quad (3.2.4)$$

を得て，まとめると次の関係式が成立します。

$$\frac{1}{v} \frac{\partial \ln f}{\partial v} = \frac{1}{v_x} \frac{d \ln g(v_x)}{dv_x} = \frac{1}{v_y} \frac{d \ln g(v_y)}{dv_y} = \frac{1}{v_z} \frac{d \ln g(v_z)}{dv_z} = \alpha' \quad (\alpha': \text{定数}) \quad (3.2.5)$$

これは各等号で結ばれている部分はそれぞれ別の独立変数からなっているので，なにか定数と等しいはずで，この定数を α' とおいたということです。この微分方程式の解はすぐに求まり

$$f(v) = A e^{\frac{1}{2}\alpha' v^2} \quad (A: \text{定数})$$

ここで， $\alpha' > 0$ とすれば速度の増加と共に $f(v)$ は無限大となるのでこれは捨て， $\alpha' = -\alpha$ ($\alpha > 0$) とし

$$f(v) = A e^{-\frac{1}{2}\alpha v^2}$$

を得ます。係数 A は規格化の条件より

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(v) dv_x dv_y dv_z = 4\pi A \int_0^{\infty} v^2 e^{-\frac{1}{2}\alpha v^2} dv = 4\pi A \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{1}{\alpha^{3/2}} = 1, \quad \therefore A = \left(\frac{\alpha}{2\pi} \right)^{3/2} \quad (3.2.6)$$

⁵ n^* は速度 $\mathbf{v} \sim \mathbf{v} + d\mathbf{v}$ の範囲（速度空間のセル）にある分子の数。

したがって

$$f(v) = \left(\frac{\alpha}{2\pi}\right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2}\alpha v^2} \quad (3.2.7)$$

となります。係数 α は (2.1.12) の運動エネルギーの平均値 $\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2}k_B T$ から

$$\frac{3}{2}k_B T = \int_0^\infty \frac{1}{2}mv^2 f(v) dv = \frac{1}{2}m \left(\frac{\alpha}{2\pi}\right)^{3/2} \int_0^\infty v^4 e^{-\frac{1}{2}\alpha v^2} dv = \frac{3m}{2\alpha}, \quad \therefore \alpha = \frac{m}{k_B T}$$

と求められるので、速度分布関数として v を \boldsymbol{v} に書き改めて

$$f(\boldsymbol{v}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2k_B T} \quad (3.2.8)$$

を得ます。

3.3 その3：分子間の衝突を考慮した方法

気体分子は衝突によって絶えずその速度を変えています。熱平衡状態では全体の速度分布は時間的に不変と考えられます⁶。分子間の2体衝突、3体衝突等々が起こりますが、ここでは気体分子の密度が極めて小さい場合を考えているので、3体以上の衝突は滅多に起こらないものとして無視することにします。気体分子の質量を m とし、速度 \boldsymbol{v}_1 をもつ分子と速度 \boldsymbol{v}_2 をもつ分子が完全弾性衝突し、衝突後の速度がそれぞれ $\boldsymbol{v}'_1, \boldsymbol{v}'_2$ になったとします。これを順衝突ということにします。熱平衡状態を考えると、この逆過程、すなわち $\boldsymbol{v}'_1 \rightarrow \boldsymbol{v}_1, \boldsymbol{v}'_2 \rightarrow \boldsymbol{v}_2$ となる衝突（これを逆衝突ということにする）も同じ頻度で起こっているはず。単位時間当たりの衝突回数はそれぞれの速度を持つ分子数の積に比例するので

$$f_1(\boldsymbol{v}_1)f_2(\boldsymbol{v}_2) = f_1(\boldsymbol{v}'_1)f_2(\boldsymbol{v}'_2) \quad (3.3.1)$$

となるでしょう。この順衝突の数と逆衝突の数が等しいという条件は個別つり合いの条件とか詳細つり合いの条件と呼ばれます⁷。衝突では運動量保存則が成立し、さらに完全弾性衝突を仮定しているので運動エネルギーも保存されます。

$$\begin{aligned} \boldsymbol{p}_1 + \boldsymbol{p}_2 &= \boldsymbol{p}'_1 + \boldsymbol{p}'_2 \\ \varepsilon_1 + \varepsilon_2 &= \varepsilon'_1 + \varepsilon'_2 \end{aligned} \quad (3.3.2)$$

$f(\boldsymbol{v})$ に含まれる力学量は質量 m と速度 \boldsymbol{v} ですが、質量 m 、速度 \boldsymbol{v} の代わりに運動量 \boldsymbol{p} とエネルギー ε を成分とする変数

$$\mathcal{P}_1 = (\boldsymbol{p}_1, \varepsilon_1), \quad \mathcal{P}_2 = (\boldsymbol{p}_2, \varepsilon_2) \quad (3.3.3)$$

で表わし $f(\boldsymbol{v})$ の代わりに $f(\mathcal{P})$ と書くことにします。そうすると (3.3.2) は次の1つの式

$$\mathcal{P}_1 + \mathcal{P}_2 = \mathcal{P}'_1 + \mathcal{P}'_2 \quad (3.3.4)$$

で表せます。(3.3.1) の対数をとると

$$\ln f_1(\mathcal{P}_1) + \ln f_2(\mathcal{P}_2) = \ln f_1(\mathcal{P}'_1) + \ln f_2(\mathcal{P}'_2) \quad (3.3.5)$$

という関数方程式となります。 f_1, f_2 が変数の値によらず一定の値をとるものであるとき、上の関数方程式が成立するのは明らかで、これから (3.3.5) を

$$\ln \frac{f_1(\mathcal{P}_1)}{f_1(0)} + \ln \frac{f_2(\mathcal{P}_2)}{f_2(0)} = \ln \frac{f_1(\mathcal{P}'_1)}{f_1(0)} + \ln \frac{f_2(\mathcal{P}'_2)}{f_2(0)}$$

⁶もし時間的に変化するなら気体は動いていくことになる！

⁷detailed balance 詳細は第5話で。

と変形します。いま, $\mathcal{P}_1 = 0, \mathcal{P}'_2 = 0$ とおけば, (3.3.2) より $\mathcal{P}_2 = \mathcal{P}'_1$ となるので

$$\ln \frac{f_2(\mathcal{P}_2)}{f_2(0)} = \ln \frac{f_1(\mathcal{P}'_1)}{f_1(0)}$$

が成り立ち, $f_2(\mathcal{P}_2)/f_2(0)$ と $f_1(\mathcal{P}'_1)/f_1(0)$ は同じ関数形であることになります。そこでこの関数形を改めて $F(\mathcal{P})$ と書けば (3.3) は

$$\ln F(\mathcal{P}_1) + \ln F(\mathcal{P}_2) = \ln F(\mathcal{P}'_1) + \ln F(\mathcal{P}'_2) \quad (3.3.6)$$

となり, $\mathcal{P}'_2 = 0$ とおけば, $\mathcal{P}'_1 = \mathcal{P}_1 + \mathcal{P}_2$ となるので

$$\ln F(\mathcal{P}_1) + \ln F(\mathcal{P}_2) = \ln F(\mathcal{P}_1 + \mathcal{P}_2) \quad (3.3.7)$$

が成り立ちます。よく知られているように, この関数方程式の解は次のように 1 次関数であらわせます⁸。

$$\ln F(\mathcal{P}) = \gamma_x p_x + \gamma_y p_y + \gamma_z p_z - \beta \varepsilon \quad (\gamma_x, \gamma_y, \gamma_z, \beta: \text{定数})$$

β のマイナス符号は後の便宜上のためです。熱平衡状態では気体は等方的なので定数 $\gamma_x, \gamma_y, \gamma_z$ は 0 でなければならないことから

$$\ln F(\mathcal{P}) = -\beta \varepsilon$$

これを元に戻せば

$$\ln \frac{f(\mathbf{v})}{f(0)} = -\beta \varepsilon \longrightarrow f(\mathbf{v}) = A e^{-\beta v^2} \quad (3.3.8)$$

となります。係数 A は「その 2」でやったように規格化の条件より

$$\int_{-\infty}^{\infty} A e^{-\beta v^2} d\mathbf{v} = 4\pi A \int_{-\infty}^{\infty} v^2 e^{-\beta v^2} dv = A \left(\frac{\pi}{\beta}\right)^{3/2} = 1, \quad \therefore A = \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2} \quad (3.3.9)$$

係数 β は運動エネルギーの平均値 $\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2} k_B T$ から

$$\frac{3}{2} k_B T = \int_0^{\infty} \frac{1}{2} m v^2 f(v) dv = \frac{1}{2} m \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2} 4\pi \int_0^{\infty} v^4 e^{-\beta v^2} dv = \frac{3m}{4\beta}, \quad \therefore \beta = \frac{m}{2k_B T}$$

したがって, 速度分布関数として

$$f(\mathbf{v}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2k_B T} \quad (3.3.10)$$

を得ます。

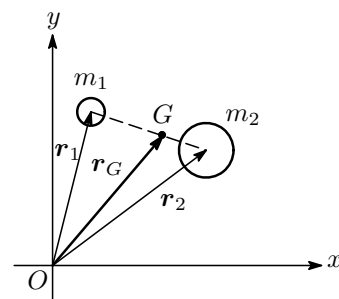
⁸ $f(x_1 + x_2) = f(x_1) + f(x_2) \longrightarrow f(x) = ax$

第4話 分子の衝突と平均自由行程

4.1 散乱断面積

2種類の気体分子 A, B が混ざり合っている場合を考えます, 気体分子を剛体球と考えると, A 分子の半径と質量を r_1 , 質量 m_1 , B 分子を r_2, m_2 とし, 少し寄り道して2体の完全弾性衝突を復習しておきます¹。衝突前の速度を v_1, v_2 , 衝突後の速度を v'_1, v'_2 とすると, 運動量保存則とエネルギー保存則は

$$\begin{aligned} m_1 v_1 + m_2 v_2 &= m_1 v'_1 + m_2 v'_2 \\ \frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2 &= \frac{1}{2} m_1 v_1'^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2'^2 \end{aligned} \quad (4.1.1)$$



図に見られるように2球の重心 G の位置ベクトルを r_G , 球2から見た球1の相対座標を $r = r_1 - r_2$ とします。換算質量

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \longleftrightarrow \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad (4.1.2)$$

を導入すると²

$$\begin{aligned} r_G &= \frac{m_1 r_1 + m_2 r_2}{m_1 + m_2} = \frac{\mu}{m_2} r_1 + \frac{\mu}{m_1} r_2 \\ r_1 &= r_G + \frac{m_2}{m_1 + m_2} r = r_G + \frac{\mu}{m_1} r \\ r_2 &= r_G - \frac{m_1}{m_1 + m_2} r = r_G - \frac{\mu}{m_2} r \end{aligned} \quad (4.1.3)$$

衝突前後の相対速度をそれぞれ v, v' とすると

$$v = v_1 - v_2, \quad v' = v'_1 - v'_2 \quad (4.1.4)$$

(4.1.3) の時間微分をとって (4.1.1) に入れると運動量保存則より

$$v_G = v'_G \quad (4.1.5)$$

エネルギー保存則より

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \mu v^2 + \frac{m_1 m_2}{2\mu} v_G^2 &= \frac{1}{2} \mu v'^2 + \frac{m_1 m_2}{2\mu} v_G'^2 \longrightarrow \frac{1}{2} \mu v^2 = \frac{1}{2} \mu v'^2 \\ \therefore v^2 = v'^2 &\longrightarrow |v_1 - v_2|^2 = |v'_1 - v'_2|^2 \end{aligned} \quad (4.1.6)$$

となり, 重心の速度並びに相対速度の大きさは衝突前後で変わらないという結果が得られます。ちなみに

$$\begin{cases} v_1 = v_G + \frac{\mu}{m_1} v \\ v_2 = v_G - \frac{\mu}{m_2} v \end{cases} \quad \begin{cases} v'_1 = v_G + \frac{\mu}{m_1} v' \\ v'_2 = v_G - \frac{\mu}{m_2} v' \end{cases} \quad (4.1.7)$$

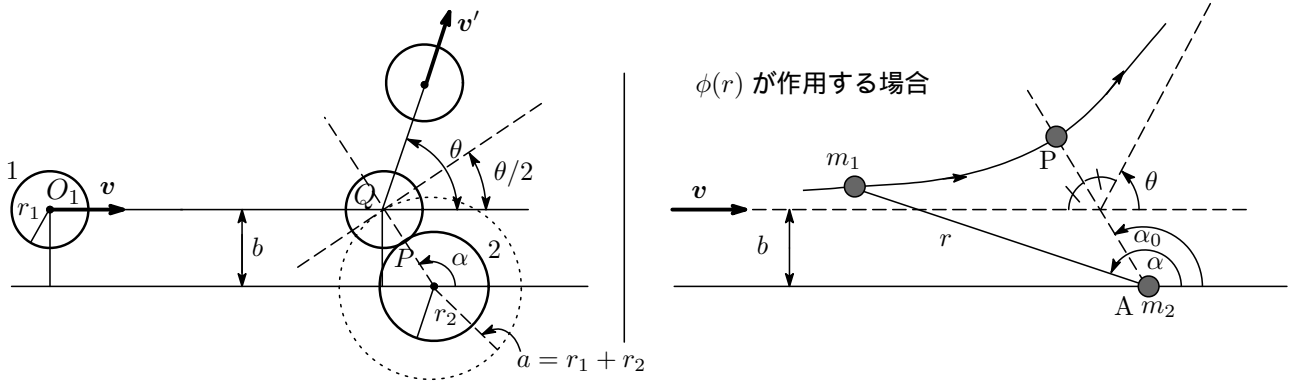
¹力学・振動のコーナーの「質点系と剛体の運動方程式」のレポートも参照されたし。

²2体問題を1体問題に還元できます。

さて，球1が相対速度 $v = (v_1 - v_2)$ で球2に衝突し，衝突後の相対速度 $v' = (v'_1 - v'_2)$ で散乱角 θ 方向に飛んでいったとすると， $r_1 + r_2 = a$ として左図より

$$a \sin \alpha = b, \quad \theta = \pi - 2\alpha, \quad \therefore b(\theta) = a \cos \frac{\theta}{2} \quad (4.1.8)$$

b は衝突径数 ($0 \leq b \leq a$) と呼ばれ， b は散乱角 θ の関数と捉えることができます。



次に分子間の距離を r として，ポテンシャル $\phi(r)$ が作用する場合を考えると，エネルギー保存則³と角運動量保存則より

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}\mu v^2 &= \frac{1}{2}\mu \left(\frac{dr}{dt}\right)^2 + \frac{1}{2}\mu \left(r\frac{d\alpha}{dt}\right)^2 + \phi(r) \\ vb &= r^2 \frac{d\alpha}{dt} \end{aligned} \quad (4.1.9)$$

この2式より dt を消去します。第2式より $dt = (r^2/vb)d\alpha$ を第1式に入れて整理すると

$$\frac{dr}{d\alpha} = \pm \frac{r^2}{b} \sqrt{1 - \frac{2\phi(r)}{\mu v^2} - \frac{b^2}{r^2}} \quad (4.1.10)$$

\pm の複合記号は軌道の対称性からきています。最接近点 P の距離 r_0 は

$$\frac{dr}{d\alpha} = 0 \longrightarrow 1 - \frac{2\phi(r_0)}{\mu v^2} - \frac{b^2}{r_0^2} = 0 \quad (4.1.11)$$

から決まります。このときの α を α_0 とすると $\theta = 2\alpha_0 - \pi$ の関係になります⁴。(4.1.10) より

$$d\alpha = \frac{b}{r^2} \frac{dr}{\sqrt{1 - \frac{2\phi(r)}{\mu v^2} - \frac{b^2}{r^2}}} \quad (4.1.12)$$

α_0 は無限に離れた位置と最近接点との間でとった積分によって決められるので，

$$\int_{\pi}^{\alpha_0} d\alpha = - \int_{r_0}^{\infty} \frac{b}{r^2} \frac{dr}{\sqrt{1 - \frac{2\phi(r)}{\mu v^2} - \frac{b^2}{r^2}}}, \quad \therefore \alpha_0 = \pi - \int_{r_0}^{\infty} \frac{b}{r^2} \frac{dr}{\sqrt{1 - \frac{2\phi(r)}{\mu v^2} - \frac{b^2}{r^2}}} \quad (4.1.13)$$

³ $x = r \cos \alpha, y = r \sin \alpha, (1/2)\mu v^2 = (1/2)(\dot{x}^2 + \dot{y}^2) + \phi(r)$

⁴直線 AP に対して左右の漸近線は対称。

これから散乱角 θ は

$$\theta = \pi - 2 \int_{r_0}^{\infty} \frac{b}{r^2} \frac{dr}{\sqrt{1 - \frac{2\phi(r)}{\mu v^2} - \frac{b^2}{r^2}}} \quad (4.1.14)$$

によって決まります。

ざっと以上で復習を終えて先に進みましょう。一つ一つの衝突はいま見てきたように完全に解けるわけですが、多数の分子からなる気体の場合、衝突による一つ一つの分子の振る舞いを追っていくことは不可能で、やはり集団的・時間平均的なものを追っていかねばなりません。そのようなものの一つに散乱断面積⁵があります。これは、散乱された粒子の数を単位面積当たりに入射した粒子の数で割った量⁶として定義されます。

$$\sigma = \frac{\text{散乱粒子数}}{\text{単位面積当たりの入射粒子数}} \quad (4.1.15)$$

例えば一様な流れの入射粒子が単位時間・単位面積当たり n 個入ってきたとします。このとき、衝突を起こして散乱される粒子は最大衝突径数 $b = a$ を半径とする円内（面積 πa^2 ）に入ってきた粒子だけなので、定義により散乱断面積は

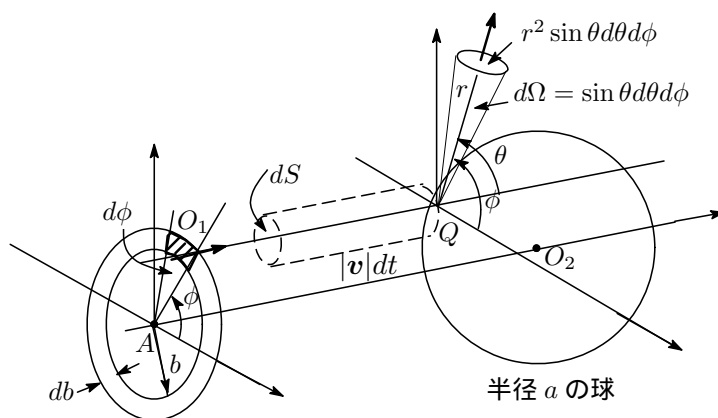
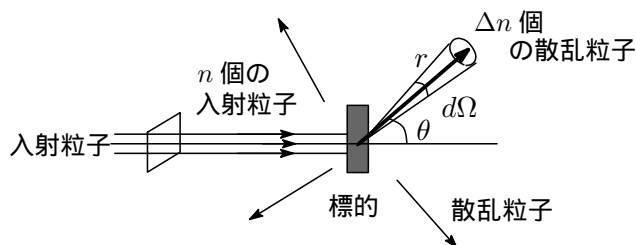
$$\sigma = \frac{n\pi a^2}{n} = \pi a^2 \quad (4.1.16)$$

となります。

一様な流れの入射粒子の中で単位時間につき単位面積を n 個の粒子が通過するとします。衝突により単位時間内に微小立体角⁷ $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$ の中に飛びだしてくる粒子の数を

$$\Delta n = n\sigma_d(\theta, \phi)d\Omega, \quad \sigma_d(\theta, \phi) = \frac{(\Delta n/n)}{d\Omega}$$

とおくと、 $\sigma_d(\theta, \phi)$ は単位面積を通過して毎秒1個の粒子が入射したとき、散乱角 θ の方向の単位立体角内に飛びだしてくる粒子の割合を表すことになります。この $\sigma_d(\theta, \phi)$ を微分断面積と呼んでいます。



繰り返しになりますが、もう少し詳しく議論していきましょう。単位時間あたり単位面積を通過する n 個の粒子の一様な流れがあり、この流れが図の入射点 O_1 の微小面積 $dS = b|db|d\phi$ の領域を通過し

⁵衝突断面積ともいう。
⁶この量は面積の次元を持ちます。
⁷ $d\Omega = r \sin\theta d\theta \cdot r d\phi / r^2 = \sin\theta d\theta d\phi$

とします。その数は毎秒 $ndS = nb|db|d\phi$ 個で、これらの粒子が衝突後 θ, ϕ 方向の微小立体角 $d\Omega$ の中に飛びだしていったとします。(4.1.8) より

$$db(\theta) = -\frac{1}{2}ad\theta \sin \frac{\theta}{2}, \quad \therefore b|db| = \frac{1}{2}a^2 \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2} = \frac{1}{4}a^2 \sin \theta d\theta \quad (4.1.17)$$

微小立体角 $d\Omega$ の中に散乱されて出てくる粒子の個数を単位面積当たりの入射粒子の個数で割った散乱断面積を $d\sigma$ とすると

$$d\sigma = \frac{nb|db|d\phi}{n} = \frac{a^2}{4} \sin \theta d\theta d\phi = \frac{a^2}{4} d\Omega \quad (4.1.18)$$

したがって単位立体角あたりに換算すると

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{a^2}{4}$$

となります。これを微分断面積と呼び、次のような記号で表します。

$$\sigma_d = \sigma(\theta, \phi) \equiv \frac{d\sigma}{d\Omega} \quad (4.1.19)$$

微分断面積を全立体角で積分したものは全断面積 σ_t と呼ばれ、衝突を起こして散乱する全粒子数の割合を表します。

$$\sigma_t = \int \sigma_d d\Omega = \int d\sigma = \frac{a^2}{4} \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = \pi a^2 \quad (4.1.20)$$

全散乱断面積 σ_t は2球の半径 r_1, r_2 の和を半径とする円の面積に等しくなります。これは(4.1.16)で得た値と一緒にですね。

4.2 衝突数

次に単位時間当たりの衝突数を計算します。先ほどの図を見てください。底面積が $dS = b|db|d\phi$ で長さが $|v|dt$ の円筒を考えます。この微小円筒の中に相対速度 v の分子1の中心があれば、その分子は時間 dt 後に分子2と衝突し、微小立体角 $d\Omega$ の中に散乱されて飛びだしていきとします。分子1の分布密度を $n_1 (= N_1/V)$ とすると、微小円筒内に存在する分子1の数は $n_1 b|db|d\phi$ 個で、このうち速度 v_1 をもつ分子の数は速度分布関数 $f(v_1)$ を乗じた

$$n_1 |v| b|db| d\phi f_1(v_1) d^3 v_1 dt = \frac{N_1}{V} v \sigma_d d\Omega f_1(v_1) d^3 v_1 dt \quad (\text{個}) \quad (4.2.1)$$

となるので、単位時間当たりに衝突・散乱される分子1の数はこれを時間 dt で割って

$$\frac{1}{V} v \sigma_d d\Omega N_1 f_1(v_1) d^3 v_1 \quad (4.2.2)$$

となります。速度 v_2 を持つ他のすべての分子2の事情も平均的には同じであろうと考えられます。気体全体で速度が v_2 である分子2の数は $N_2 f_2(v_2) d^3 v_2$ 個あります。単位時間内に気体全体で起こるこの種の衝突数は衝突する可能性のある粒子の数の単純な積に比例するものと仮定すれば、この数に(4.2.2)を掛ければよいこととなります。そうすると単位時間内に $(v_1, v_2) \rightarrow (v'_1, v'_2)$ の衝突により微小立体角 $d\Omega$ の中に散乱されるような衝突の起こる回数は

$$\frac{1}{V} v \sigma_d d\Omega N_1 f_1(v_1) d^3 v_1 \cdot N_2 f_2(v_2) d^3 v_2 \quad (4.2.3)$$

になると考えられます。これをボルツマンの衝突数の仮定と呼んでいます。この式を全立体角にわたって積分すれば速度 v_1 の分子と速度 v_2 の分子の単位時間当たりの全衝突数が求められます。さらに、あらゆる速度を持つ分子同士の衝突数を Z_{12} とすると、さらに v_1, v_2 について積分すればいいので

$$Z_{12} = \frac{1}{V} \int d^3v_1 \int d^3v_2 \int d\Omega \sigma_d v N_1 f_1(v_1) N_2 f_2(v_2) \quad (4.2.4)$$

となります。具体的に計算を進めていきましょう。

気体分子が1種類の場合：気体分子がAの1種類だけの場合は、一つの分子を衝突する方とされる方で2度数えることになる⁸ので、上式を2で割り $v_2 \rightarrow v'_1, f_2 \rightarrow f_1$ と置き換えて

$$Z_{11} = \frac{1}{2V} \int d^3v_1 \int d^3v'_1 \int d\Omega \sigma_d v N f_1(v_1) N f_1(v'_1) \quad (4.2.5)$$

となります

$$f_1(v_1) = \left(\frac{m_1}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-mv_1^2/2k_B T}, \quad \int \sigma_d d\Omega = \pi a^2, \quad v = |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}'_1|$$

であることを思いだせば、これを(4.2.5)に入れて

$$Z_{11} = \frac{1}{2V} \pi a^2 N^2 \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^3 \int d^3v_1 \int d^3v'_1 |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}'_1| \exp \left\{ -\frac{m}{2k_B T} (v_1^2 + v_1'^2) \right\} \quad (4.2.6)$$

この積分を実行するにあたって積分変数 v_1, v'_1 を重心速度 v_G と相対速度 v に変数変換します。この変換はヤコビアン J を使って⁹

$$d^3v_1 d^3v'_1 = |J| d^3v_G d^3v, \quad J = \frac{\partial(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}'_1)}{\partial(\mathbf{v}_G, \mathbf{v})} \quad (4.2.7)$$

と表せます。ただし $|J|$ は J の絶対値を意味します。成分に分解して書けば

$$dv_{1x} dv_{1y} dv_{1z} dv'_{1x} dv'_{1y} dv'_{1z} = \left| \frac{\partial(v_{1x}, v_{1y}, v_{1z}, v'_{1x}, v'_{1y}, v'_{1z})}{\partial(v_{Gx}, v_{Gy}, v_{Gz}, v_x, v_y, v_z)} \right| dv_{Gx} dv_{Gy} dv_{Gz} dv_x dv_y dv_z$$

ヤコビアン J は

$$J = \begin{vmatrix} \frac{\partial v_{1x}}{\partial v_{Gx}} & \frac{\partial v_{1x}}{\partial v_{Gy}} & \frac{\partial v_{1x}}{\partial v_{Gz}} & \frac{\partial v_{1x}}{\partial v_x} & \frac{\partial v_{1x}}{\partial v_y} & \frac{\partial v_{1x}}{\partial v_z} \\ \frac{\partial v_{1y}}{\partial v_{Gx}} & \frac{\partial v_{1y}}{\partial v_{Gy}} & \frac{\partial v_{1y}}{\partial v_{Gz}} & \frac{\partial v_{1y}}{\partial v_x} & \frac{\partial v_{1y}}{\partial v_y} & \frac{\partial v_{1y}}{\partial v_z} \\ \frac{\partial v_{1z}}{\partial v_{Gx}} & \frac{\partial v_{1z}}{\partial v_{Gy}} & \frac{\partial v_{1z}}{\partial v_{Gz}} & \frac{\partial v_{1z}}{\partial v_x} & \frac{\partial v_{1z}}{\partial v_y} & \frac{\partial v_{1z}}{\partial v_z} \\ \frac{\partial v'_{1x}}{\partial v_{Gx}} & \frac{\partial v'_{1x}}{\partial v_{Gy}} & \frac{\partial v'_{1x}}{\partial v_{Gz}} & \frac{\partial v'_{1x}}{\partial v_x} & \frac{\partial v'_{1x}}{\partial v_y} & \frac{\partial v'_{1x}}{\partial v_z} \\ \frac{\partial v'_{1y}}{\partial v_{Gx}} & \frac{\partial v'_{1y}}{\partial v_{Gy}} & \frac{\partial v'_{1y}}{\partial v_{Gz}} & \frac{\partial v'_{1y}}{\partial v_x} & \frac{\partial v'_{1y}}{\partial v_y} & \frac{\partial v'_{1y}}{\partial v_z} \\ \frac{\partial v'_{1z}}{\partial v_{Gx}} & \frac{\partial v'_{1z}}{\partial v_{Gy}} & \frac{\partial v'_{1z}}{\partial v_{Gz}} & \frac{\partial v'_{1z}}{\partial v_x} & \frac{\partial v'_{1z}}{\partial v_y} & \frac{\partial v'_{1z}}{\partial v_z} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 1/2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1/2 \\ 1 & 0 & 0 & -1/2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & -1/2 \end{vmatrix} = -1$$

$$\therefore |J| = 1$$

⁸全分子が v_1 についての積分と v_2 についての積分でダブルカウントされる。

⁹体積素片の変数変換はヤコビアンを用いた変換公式が成り立ちます。

したがって

$$d^3v_1 d^3v'_1 = d^3v_G d^3v \quad (4.2.8)$$

が成立します。ということで (4.2.6) の積分を実行すると

$$\begin{aligned} Z_{11} &= \frac{1}{2V} \pi a^2 N^2 \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^3 \int_{-\infty}^{\infty} d^3v_G \int_{-\infty}^{\infty} d^3v v \exp \left(-\frac{m}{k_B T} v_G^2 - \frac{m}{4k_B T} v^2 \right) \\ &= \frac{1}{2V} \pi a^2 N^2 \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^3 (4\pi)^2 \int_0^{\infty} v_G^2 dv_G \int_0^{\infty} v^3 dv \exp \left(-\frac{m}{k_B T} v_G^2 - \frac{m}{4k_B T} v^2 \right) \\ &= \frac{1}{2V} \pi a^2 N^2 \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^3 \left(\frac{\pi k_B T}{m} \right)^{3/2} \frac{4\pi}{2} \left(\frac{4k_B T}{m} \right)^2 \\ &= \frac{V}{\sqrt{2}} \frac{N^2}{V^2} \pi a^2 \left(\frac{8k_B T}{\pi m} \right)^{1/2} = V \frac{1}{\sqrt{2}} n^2 \pi a^2 \langle v \rangle \end{aligned} \quad (4.2.9)$$

となります。単位体積当たりの衝突数はこれを V で割って

$$Z_{11}/V = \frac{1}{\sqrt{2}} n^2 \pi a^2 \langle v \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} n^2 \sigma_t \langle v \rangle \quad (4.2.10)$$

となり、粒子数密度の2乗、全散乱断面積、平均速度の積に比例します。例えば He 原子の場合、直径 2.8×10^{-8} cm の剛体球として、 0°C 、 1atm 下での平均速度 $\langle v \rangle = 1223\text{m/sec}$ 、 $n = 2.68 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ なので、 1sec 当たり起こっている衝突の数は約 4.47×10^{28} 回/ cm^3sec で、これはものすごい回数ですね。

次にある一つ A 分子が他の A 分子と衝突する回数 Z_1 を求めると、これは衝突する方の A 分子が固定されているので Z_{11} から $(1/2)nV$ のファクターを外して

$$Z_1 = V \frac{1}{\sqrt{2}} n^2 \pi a^2 \langle v \rangle \bigg/ \left(\frac{1}{2} \right) nV = \sqrt{2} n \pi a^2 \langle v \rangle \quad (4.2.11)$$

となります。1つの衝突から次の衝突を起こすまでの平均的な時間 τ は (4.2.11) の逆数で与えられるので

$$\tau = \frac{1}{\sqrt{2} n \pi a^2 \langle v \rangle}$$

He 原子の場合は約 0.9×10^{-10} sec となります。1つの衝突から次の衝突までに飛行する平均的距離を $\langle l \rangle$ で表すと

$$\langle l \rangle = \tau \langle v \rangle = \frac{1}{\sqrt{2} n \pi a^2} = \frac{1}{\sqrt{2} n \sigma_{total}} \quad (4.2.12)$$

$\langle l \rangle$ は平均自由行程と呼ばれます。この量は分子の全散乱断面積と密度だけに依存し、平均速度には関係しません。He 原子の場合は $l_m \simeq 1.1 \times 10^{-5}$ cm となり、He 原子サイズの約 1000 倍程度の距離を衝突なしに飛行していることとなります。

気体分子が 2 種類の場合：A, B2 種類の気体分子の場合も上の計算とまったく同様にできます。

$$\begin{aligned} m_1 + m_2 &= M, \quad \mu = m_1 m_2 / M \longrightarrow m_1 m_2 = \mu M \\ m_1 v_1^2 + m_2 v_2^2 &= \mu v^2 + M v_G^2 \\ d^3v_1 d^3v_2 &= d^3v_G d^3v \end{aligned}$$

に留意して (4.2.4) の積分を実行すれば

$$\begin{aligned}
 Z_{12} &= \frac{1}{V} \int d^3\mathbf{v}_1 \int d^3\mathbf{v}_2 \int d\Omega \sigma_d v N_1 f_1(\mathbf{v}_1) N_2 f_2(\mathbf{v}_2) \\
 &= \frac{1}{V} \pi a^2 N_1 N_2 \left(\frac{\sqrt{\mu M}}{2\pi k_B T} \right)^3 \int d^3\mathbf{v}_1 \int d^3\mathbf{v}_2 |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| \exp \left\{ -\frac{1}{2k_B T} (m_1 v_1^2 + m_2 v_2^2) \right\} \\
 &= \frac{1}{V} \pi a^2 N_1 N_2 \left(\frac{\sqrt{\mu M}}{2\pi k_B T} \right)^3 (4\pi)^2 \int_0^\infty v_G^2 dv_G \int_0^\infty v^3 \exp \left(-\frac{M v_G^2}{2k_B T} - \frac{\mu v^2}{2k_B T} \right) \\
 &= V \frac{N_1}{V} \frac{N_2}{V} \pi a^2 \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} = V n_1 n_2 \pi a^2 \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2}
 \end{aligned} \tag{4.2.13}$$

ただし, $n_1 = N_1/V$, $n_2 = N_2/V$ 。単位体積当たりの衝突数は, したがって

$$Z_{12}/V = n_1 n_2 \pi a^2 \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} \tag{4.2.14}$$

4.3 平均自由行程

分子が衝突することなく l の距離飛行する確率を $p(l)$ として, $p(l+dl)$ を $l+dl$ の距離飛行する間に衝突が起こらない確率とします。 $p(l)$ と距離 dl 飛行する間に衝突が起こらない確率 $p(dl)$ はそれぞれ独立事象だと仮定すると, $p(l+dl)$ はそれらの確率の積で与えられるので

$$p(l+dl) = p(l)p(dl) \tag{4.3.1}$$

次に, 分子が距離 dl だけ飛行する間に他の分子と衝突する確率を λdl とすると, 確率の定義から

$$p(dl) = 1 - \lambda dl \tag{4.3.2}$$

したがって, (4.3.1) は

$$p(l+dl) = p(l) - \lambda p(l) dl$$

となります。 $p(l+dl) \simeq p(l) + p'(l) dl$ と展開して上式に入れると

$$p'(l) = -\lambda p(l)$$

これを解いて $\ln p(l) = -\lambda l + C$ (C : 定数) となり,

$$p(l) = p(0) e^{-\lambda l} = e^{-\lambda l} \quad (\because p(0) = 1) \tag{4.3.3}$$

が得られます。分子が l だけ衝突なしに飛行し, 次の dl で衝突を起こす確率はこれらの確率の積で与えられるので

$$p(l) \lambda dl = e^{-\lambda l} \lambda dl$$

平均自由行程は衝突を起こすまでの飛行距離の平均なので

$$\langle l \rangle = \int_0^\infty l e^{-\lambda l} \lambda dl = \frac{1}{\lambda} \tag{4.3.4}$$

$\langle l \rangle$ は衝突の確率係数 λ の逆数となります。 \bar{l} は (4.2.12) だったので,

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2} n \pi a^2} \tag{4.3.5}$$

したがって衝突の確率は

$$\lambda dl = \sqrt{2}n\pi a^2 dl \tag{4.3.6}$$

となります。

*** 第4話のおまけ ***

次のシンプルなモデルの衝突断面積と平均自由行程の関係を調べておきます。

(A) 1分子だけが速度 v で飛行していて他のすべての分子が静止している場合

分子の衝突の全断面積は $\sigma_{total} = \pi a^2$ で、単位体積あたり $n = N/V$ 個の分子が散らばった空間の中を速度 v で飛行する分子は、単位時間当たり平均 $n\sigma_{total}v$ 回衝突することになります。したがって、ある衝突から次の衝突が起こるまでの時間 τ はこの逆数で

$$\tau = 1/n\sigma_{total}v \tag{4.3.7}$$

平均自由行程は τ に平均速度 \bar{v} を掛けたものだから

$$\bar{l} = \tau v = \frac{1}{n\sigma_{total}} \tag{4.3.8}$$

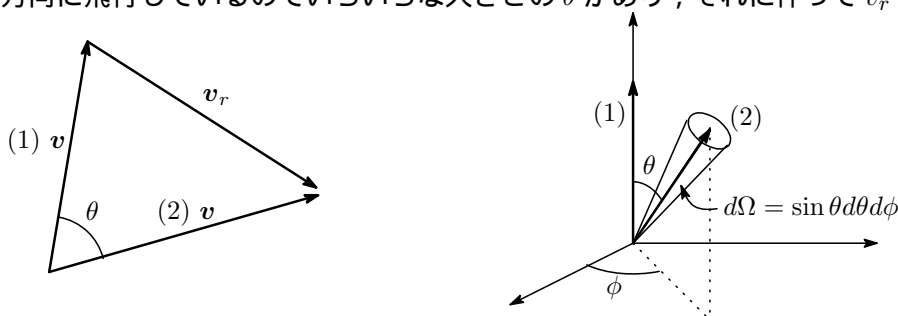
となり、この値はマクスウェル分布を考えた場合に比べ $\sqrt{2}$ 倍大きな値となります。

(B) すべての分子が一定の速さ v で等方的に飛行している場合

この場合は上のケースで v の代わりに相対速度 v_r を使えばよいこととなります。相対速度 v_r の大きさは余弦定理より

$$v_r = \sqrt{v^2 + v^2 - 2v^2 \cos \theta} = v\sqrt{2(1 - \cos \theta)} \tag{4.3.9}$$

分子は全方向に飛行しているのでいろいろな大きさの θ があり、それに伴って v_r も変化します。



したがって相対速度としてその平均値 \bar{v}_r を採用しなければなりません。平均値は

$$\bar{v}_r = \frac{\int v_r d\Omega}{\int d\Omega} = \frac{\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi v_r \sin \theta d\theta}{\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin \theta d\theta} = \frac{1}{2} \int_0^\pi v\sqrt{2(1 - \cos \theta)} \sin \theta d\theta = \frac{4}{3}v \tag{4.3.10}$$

と求められるので、単位時間当たりの平均衝突回数は

$$\frac{4}{3}n\sigma_{total}v \tag{4.3.11}$$

で、平均自由行程は

$$\bar{l} = \frac{3}{4} \frac{1}{n\sigma_{total}} \tag{4.3.12}$$

となります。これはクラウジウスが1857年頃に導出したもので、クラウジウスの式と呼ばれます。歴史的にはそれから約2年後の1859年に、マクスウェルが速度分布式を発表しています。マクスウェル分布をしている気体の $\langle l \rangle$ と比較すると約6%程度長い値を与えます。

速度が u と v の2種類であった場合の相対速度と平均相対速度は上と同様にして求めることができます

$$v_r = \sqrt{u^2 + v^2 - 2uv \cos \theta}$$

$$\langle v \rangle_r = \frac{1}{2} \int_0^\pi \sin \theta \sqrt{u^2 + v^2 - 2uv \cos \theta} d\theta = \begin{cases} u + \frac{v^2}{3u} & (u > v) \\ v + \frac{u^2}{3v} & (u < v) \end{cases} \quad (4.3.13)$$

となります。

第5話 ボルツマン方程式

マクスウェル¹が1859年に速度分布則を発表してからその理論の正しさが実験的に証明されるまでには約100年の歳月がかかったそうです。ボルツマン²は非平衡状態にある気体の分子は衝突を繰り返していくことにより徐々に平衡状態に近づいていくだろうと考え、1872年に熱平衡状態に向かう過程を記述する方程式を導き、熱平衡時の速度分布がマクスウェルの速度分布式に一致することを見いだしました。その方程式をボルツマン方程式と呼んでいます。

5.1 ボルツマン方程式

熱平衡状態から少し外れた気体が分子間の衝突により速度分布を変化させながら時間的に熱平衡状態に推移していく過程を考えます。非平衡状態のある N 個の分子からなる気体において、時間 t に速度が \mathbf{v} と $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$ 、位置が \mathbf{r} と $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$ の間にある分子の数が

$$f(x, y, z, v_x, v_y, v_z, t) dx dy dz dv_x dv_y dv_z = f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{v} \quad (5.1.1)$$

与えられる新しい分布関数 $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{v}$ を導入します。 f に対する規格化の条件は

$$\int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{v} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = N \quad (5.1.2)$$

となります。新しい分布関数とマクスウェルの分布関数の関連を見るために、気体が熱平衡状態にある場合を考えます。新しい分布関数は $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \rightarrow f_0(\mathbf{v})$ となり、上の位置積分は直ちに実行できて

$$V \int f_0(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v} = N, \quad \therefore \int f_0(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v} = \frac{N}{V} = n \quad (5.1.3)$$

したがって、マクスウェル分布関数 $f(\mathbf{v})$ との関係は

$$f_0(\mathbf{v}) = n f(\mathbf{v}) \quad (5.1.4)$$

となります。

さて、新しい分布関数の具体的な形はまだ分かりませんが、 f を使って2, 3の物理量を定義しておきます。

(1) 分子数密度： f を速度で積分し

$$n(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3\mathbf{v} \quad (5.1.5)$$

という量を定義すると、(5.1.2) より

$$\int_{-\infty}^{\infty} n(\mathbf{r}, t) d^3\mathbf{r} = N$$

¹James Clerk Maxwell, 1831年6月13日 - 1879年11月5日

²Ludwig Eduard Boltzmann, 1844年2月20日 - 1906年9月5日

$n(\mathbf{r}, t)$ は単位体積中の分子の数, つまり数密度となります。これに分子の質量 m を乗じれば

$$\rho(\mathbf{r}, t) = mn(\mathbf{r}, t) = m \int_{-\infty}^{\infty} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3\mathbf{v} \quad (5.1.6)$$

気体の質量密度となります。

(2) ドリフト速度: 熱平衡状態では気体の巨視的な流れはないですが, 平衡状態からずれた非平衡状態では巨視的な流れが生じます。この速度を

$$\mathbf{v}(\mathbf{r}, t) \equiv \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{v} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3\mathbf{v}}{\int_{-\infty}^{\infty} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3\mathbf{v}} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{v} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3\mathbf{v}}{n(\mathbf{r}, t)} \quad (5.1.7)$$

と定義し, $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ をドリフト速度と呼んでいます。また,

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \equiv n(\mathbf{r}, t) \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) \quad (5.1.8)$$

という量を定義すれば, $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ は空間座標点 \mathbf{r} に考えたある平面に対して垂直に通過する単位時間あたりの分子数密度を表します。

(3) エネルギー密度: エネルギー密度を

$$\varepsilon(\mathbf{r}, t) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} m v^2 f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3\mathbf{v} \quad (5.1.9)$$

で定義します。

5.1.1 無衝突ボルツマン方程式

さて, 新しい分布関数が満たすべき方程式を求めていきます。分子には外力 \mathbf{F} (ただし, 衝突による力は含まないものとし, 衝突の影響は別に考えていく) が働いているとすると, 時間 $t \rightarrow t + dt$ の経過に伴い, 位置と速度は

$$t \rightarrow t + dt \quad \begin{cases} \text{位置} & \mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}' = \mathbf{r} + \mathbf{v} dt \\ \text{速度} & \mathbf{v} \rightarrow \mathbf{v}' = \mathbf{v} + (d\mathbf{v}/dt) dt = \mathbf{v} + (1/m) \mathbf{F} dt \end{cases} \quad (5.1.10)$$

に変わります。 t における体積素片 $d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{v}$ は $t + dt$ 時間後に $d^3\mathbf{r}' d^3\mathbf{v}'$ に移り, その形状は変化しますが, リウビルの定理³により体積は変化しないことが知られています。

$$d^3\mathbf{r}' d^3\mathbf{v}' = d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{v} \quad (5.1.11)$$

さて, 分子間の衝突がないとすると, 速度 \mathbf{v} と位置 \mathbf{r} は dt の間に $(\mathbf{v} + \mathbf{F}/m) dt$, $\mathbf{r} + \mathbf{v} dt$ の位置に移動し, 移動前後での数の変化はないので

$$\begin{aligned} f\left(\mathbf{r} + \mathbf{v} dt, \mathbf{v} + \frac{\mathbf{F}}{m} dt, t + dt\right) d^3\mathbf{r}' d^3\mathbf{v}' &= f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{v} \\ \therefore f\left(\mathbf{r} + \mathbf{v} dt, \mathbf{v} + \frac{\mathbf{F}}{m} dt, t + dt\right) - f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) &= 0 \end{aligned} \quad (5.1.12)$$

³ リウビルの定理: 運動方程式に従う粒子の位相空間 ($p-q$ 空間) における体積素片 $d^3q d^3p$ は時間の経過と共に動いて形が変わったとしても体積は不変に保たれる。

左辺第1項をテイラー展開し, $(dt)^2$ 以上の項を無視すると

$$\begin{aligned} & f(\mathbf{r} + \mathbf{v}dt, \mathbf{v} + \frac{\mathbf{F}}{m}dt, t + dt) \\ &= f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) + \left(v_x \frac{\partial f}{\partial x} + v_y \frac{\partial f}{\partial y} + v_z \frac{\partial f}{\partial z} + \frac{F_x}{m} \frac{\partial f}{\partial v_x} + \frac{F_y}{m} \frac{\partial f}{\partial v_y} + \frac{F_z}{m} \frac{\partial f}{\partial v_z} \right) dt + \frac{\partial f}{\partial t} dt \\ &= f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) + \left(\mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} \right) dt + \frac{\partial f}{\partial t} dt \end{aligned} \quad (5.1.13)$$

これを (5.1.12) に入れて整理すると

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} = 0, \quad \therefore \frac{\partial f}{\partial t} = -\mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} - \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} \quad (5.1.14)$$

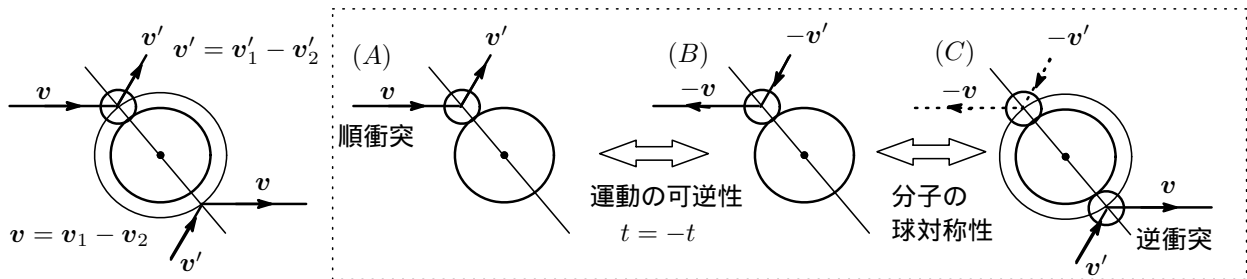
が得られます。この式を無衝突ボルツマン方程式⁴と呼んでいます。外力 F が働かない場合, 無衝突ボルツマン方程式は $F = 0$ とおいて

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} \quad (5.1.15)$$

となります。

5.1.2 衝突の影響を考慮したボルツマン方程式

次に, 分子衝突の影響を考えたボルツマン方程式を考えます。速度 v_1, v_2 を持った2つの分子が衝突し衝突後の速度 v'_1, v'_2 になったとし, これを $(v_1, v_2) \rightarrow (v'_1, v'_2)$ と書くと, $(v'_1, v'_2) \rightarrow (v_1, v_2)$ となる衝突も必ず存在すると考えられます⁵。前者を順衝突, 後者を逆衝突といいます。



さて, 速度 v の分子と速度 v_1 の分子が順衝突して $(v, v_1) \rightarrow (v', v'_1)$ となったとします。ただし, v_1 は任意。これにより速度 v の分子は1個少なくなります。また, この逆衝突 $(v', v'_1) \rightarrow (v, v_1)$ では速度 v の分子は1個増加します。ただし, v'_1 は任意。位置は r とし, dt 時間による位置の変化は無視します。時間 dt の間の順・逆衝突により, 体積素片 $d^3r d^3v$ にある速度 v の分子の数はこの差し引き勘定により Δ (つまり逆衝突の数から順衝突の数を差し引いた値) だけ変化するとします。(4.2.3) のボルツマンの衝突数の仮定を参考にして衝突数を求めると, 速度 v の分子が増える逆衝突の数 (Δ_1) は

$$\begin{aligned} & v_{rel} \sigma_d d\Omega f(\mathbf{r}, \mathbf{v}', t) d^3v' f(\mathbf{r}, \mathbf{v}'_1, t) d^3v'_1 \\ & v_{rel} = |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}| = |\mathbf{v}' - \mathbf{v}'_1| \end{aligned} \quad (5.1.16)$$

⁴ $\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla f + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_v f = 0, \nabla_v = \left(\frac{\partial}{\partial v_x}, \frac{\partial}{\partial v_y}, \frac{\partial}{\partial v_z} \right)$ と書かれます。

⁵ 運動方程式は時間反転に対して不変なので (A) があれば (B) もあることがいえ, また分子の球対称性を考慮すれば (B) を 180° 回転した (C) の逆衝突も可能で, (A) があれば必ず (C) もあることになります。ただし, 順・逆衝突の回数は必ずしも同じではないことに注意。

とにおいて, v'_1 と全立体角で積分したものに dt を掛けたものになります。ただし, $d^3v' d^3v'_1 = d^3v d^3v_1$ で, 便宜上積分変数名 v'_1 を v_1 に変更しています⁶。

$$\Delta_1 = \left(\int d^3v_1 \int d\Omega v_{rel} \sigma_d f(\mathbf{r}, \mathbf{v}', t) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}'_1, t) \right) d^3v d^3v_1 dt \quad (5.1.17)$$

速度 v の分子が減る順衝突の数 (Δ_2) も同様にして

$$\Delta_2 = \left(\int d^3v_1 \int d\Omega v_{rel} \sigma_d f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t) \right) d^3v d^3v_1 dt \quad (5.1.18)$$

したがって, 時間 dt の間に衝突によって速度 v の分子が Δ 個変化したとすると

$$\Delta = \Delta_1 - \Delta_2 = \left(\int d^3v_1 \int d\Omega v_{rel} \sigma_d (f' f'_1 - f f_1) \right) d^3v d^3v_1 dt \quad (5.1.19)$$

となります。ただし,

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

したがって, 衝突を考慮すれば

$$f\left(\mathbf{r} + \mathbf{v}dt, \mathbf{v} + \frac{\mathbf{F}}{m}dt, t + dt\right) - f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = \left(\int d^3v_1 \int d\Omega v_{rel} \sigma_d (f' f'_1 - f f_1) \right) dt$$

となり, 左辺をテイラー展開して $(dt)^2$ 以上を無視すると

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} = \int d^3v_1 \int d\Omega v_{rel} \sigma_d (f' f'_1 - f f_1) \quad (5.1.20)$$

が得られます。これが衝突の影響を考慮したボルツマン方程式です。右辺カッコ内の第1項 $f' f'_1$ は衝突によって速度 v の粒子が増える過程を、第2項 $f f_1$ は衝突によって速度 v の粒子が減る過程を表します。上式を

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{drift}} + \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} \quad \begin{cases} \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{drift}} = -\mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} - \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} \\ \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = \int d^3v_1 \int d\Omega v_{rel} \sigma_d (f' f'_1 - f f_1) \end{cases} \quad (5.1.21)$$

と書き, $(\partial f/\partial t)_{\text{drift}}$ を流動項, $(\partial f/\partial t)_{\text{coll}}$ を衝突項と呼んでいます。

さて, (5.1.20) を速度 v について積分すると

$$\text{左辺} = \int_{-\infty}^{\infty} d^3v \left\{ \frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} \right\} \quad (5.1.22)$$

微分と積分の順序を交換して第1項は

$$\int_{-\infty}^{\infty} d^3v \frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \int_{-\infty}^{\infty} f d^3v = \frac{\partial}{\partial t} n(\mathbf{r}, t) \quad (5.1.23)$$

⁶積分結果には影響がない。

第2項は

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} d^3\mathbf{v} \left(\mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} \right) &= \int_{-\infty}^{\infty} d^3\mathbf{v} \left(v_x \frac{\partial f}{\partial x} + v_y \frac{\partial f}{\partial y} + v_z \frac{\partial f}{\partial z} \right) \\ &= \frac{\partial}{\partial x} \int_{-\infty}^{\infty} d^3\mathbf{v} (v_x f) + \frac{\partial}{\partial y} \int_{-\infty}^{\infty} d^3\mathbf{v} (v_y f) + \frac{\partial}{\partial z} \int_{-\infty}^{\infty} d^3\mathbf{v} (v_z f) \\ &= \frac{\partial}{\partial x} (n\mathcal{V}_x) + \frac{\partial}{\partial y} (n\mathcal{V}_y) + \frac{\partial}{\partial z} (n\mathcal{V}_z) = \nabla \cdot (n\mathcal{V}) \end{aligned} \quad (5.1.24)$$

左辺第3項は

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} d^3\mathbf{v} \left(\frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} \right) &= \frac{1}{m} \int_{-\infty}^{\infty} d^3\mathbf{v} \left(F_x \frac{\partial f}{\partial v_x} + F_y \frac{\partial f}{\partial v_y} + F_z \frac{\partial f}{\partial v_z} \right) \\ &= \frac{F_x}{m} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dv_y dv_z [f]_{v_x=-\infty}^{v_x=\infty} + \frac{F_y}{m} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dv_x dv_z [f]_{v_y=-\infty}^{v_y=\infty} \\ &\quad + \frac{F_z}{m} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dv_x dv_y [f]_{v_z=-\infty}^{v_z=\infty} = 0 \end{aligned} \quad (5.1.25)$$

ただし、速度成分の両極端での分布関数の値は0としました。以上、得られた結果から (5.1.22) は

$$\int_{-\infty}^{\infty} d^3\mathbf{v} \left\{ \frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} \right\} = \frac{\partial}{\partial t} n(\mathbf{r}, t) + \nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \quad (5.1.26)$$

となります。一方、(5.1.20) の右辺を速度 \mathbf{v} のすべての値について積分すると衝突項は $d^3\mathbf{v} d^3\mathbf{v}'_1 = d^3\mathbf{v}' d^3\mathbf{v}'_1$ であることから

$$\begin{aligned} \int d^3\mathbf{v} \int d^3\mathbf{v}'_1 \int d\Omega v_{rel} \sigma_d (f' f'_1 - f f_1) &= \int d\Omega \int d^3\mathbf{v}' \int d^3\mathbf{v}'_1 v_{rel} \sigma_d f' f'_1 \\ &\quad - \int d\Omega \int d^3\mathbf{v} \int d^3\mathbf{v}'_1 v_{rel} \sigma_d f f_1 = 0 \end{aligned} \quad (5.1.27)$$

となります。以上の結果から

$$\frac{\partial}{\partial t} n(\mathbf{r}, t) + \nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = 0$$

となり、連続の式が得られます。これは衝突は完全弾性衝突としており分子の数に変化がないことからきています⁷。両辺に m を両辺に掛けると

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}_m = 0, \quad (\rho = mn, \mathbf{j}_m = m\mathbf{j}) \quad (5.1.28)$$

となり、これは質量保存則を表します。

さて、マクスウェルの速度分布関数との関係ですが、外力が働いていないボルツマン方程式は

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} \quad (5.1.29)$$

系が熱平衡状態にあれば $\partial f / \partial t = 0$ かつ $\partial f / \partial \mathbf{r} = 0$ なので、方程式の (5.1.29) が成り立つには

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = 0 \quad \therefore f' f'_1 - f f_1 = 0 \quad (5.1.30)$$

でなければなりません。この等式は第3話「その3」で登場した個別つりあい条件で、マクスウェルの速度分布則はこれから導かれることはすでにやった通りです。

⁷分子の解離、電離、結合や付着など非弾性衝突を考慮する場合はこの限りではありません。

ボルツマン方程式は見るからに難しそうな格好をしています。数学的には非線形積分方程式と呼ばれ、この厳密解を求めるのは至難のことで、ボルツマンが発表して45年後の『1917年になってエンスコグが学位論文を提出し、そこで初めてボルツマン方程式を解いて粘性係数などの輸送係数を定める実行可能な方法が提起された。そしてそれをういて得られた輸送係数が他の方法でチャップマンが得たものと一致することが示されて、その方法が広く受け入れられることになった。』（Wiki）とのことです。

5.2 緩和時間近似

ボルツマン方程式

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{coll.} \quad (5.2.1)$$

で、衝突項をあらわに書くことはせず、緩和時間 τ を導入して

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{coll.} = -\frac{1}{\tau}(f - f_0) \quad (5.2.2)$$

とすることがよく行われます。 f_0 は平衡状態のときの分布関数で、この近似を緩和時間近似と呼んでいます。この近似ではボルツマン方程式は

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} = -\frac{1}{\tau}(f - f_0) \quad (5.2.3)$$

となり、あのいかめつらしい姿から比較的穏やかな姿にもってこることができます。さて、外力の作用のもとで系が f_0 から少しずれた f という状態にあったとき、 $t = 0$ において外力を切ったとします。 f は空間的に等方的とすると、 f の時間的変化は

$$\frac{\partial}{\partial t} f(\mathbf{v}, t) = -\frac{1}{\tau} \{f(\mathbf{v}, t) - f_0(\mathbf{v})\}$$

で表されます。この式を少し変形して

$$\frac{\partial}{\partial t} f(\mathbf{v}, t) = \frac{d}{dt} \{f(\mathbf{v}, t) - f_0(\mathbf{v})\} = -\frac{1}{\tau} \{f(\mathbf{v}, t) - f_0(\mathbf{v})\} \quad (5.2.4)$$

とおけば、これから

$$f(\mathbf{v}, t) - f_0(\mathbf{v}) = C e^{-t/\tau}$$

が得られ、積分定数 C は $t = 0$ とおいて

$$C = (f(\mathbf{v}, t) - f_0(\mathbf{v}))_{t=0}$$

となります。したがって

$$f(\mathbf{v}, t) - f_0(\mathbf{v}) = (f(\mathbf{v}, t) - f_0(\mathbf{v}))_{t=0} \exp(-t/\tau) \quad (5.2.5)$$

これは平衡状態からのずれ $f - f_0$ は時間と共に指数関数的に減少していくことを示しています。緩和時間の逆数 $1/\tau$ は平衡に近づく速さの程度の指標ですね。

ボルツマン方程式の衝突項に緩和近似を使い、他はそのままにすると

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} &= -\frac{1}{\tau} \{f(\mathbf{v}, t) - f_0(\mathbf{v})\} \\ \therefore f + \tau(\mathbf{v}) \frac{\partial f}{\partial t} &= f_0 - \tau(\mathbf{v}) \left(\mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} \right) \end{aligned} \quad (5.2.6)$$

(5.2.6) で $f = f_0$ とすれば系は熱平衡状態にあるので $\partial f / \partial t = 0$, したがって

$$\mathbf{v} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{v}} = 0 \quad (5.2.7)$$

外力 \mathbf{F} はポテンシャル $\phi(\mathbf{r})$ から導かれる保存力とすると $\mathbf{F} = -\partial\phi/\partial\mathbf{r}$ で、これを上式に入れて

$$\mathbf{v} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{r}} - \frac{1}{m} \frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{r}} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{v}} = 0 \quad (5.2.8)$$

となります。ここで f_0 として

$$f_0 \propto \exp \left\{ -\frac{1}{k_B T} \left(\frac{mv^2}{2} + \phi(\mathbf{r}) \right) \right\} = \exp \left\{ -\frac{\varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{v})}{k_B T} \right\}, \quad \varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = (1/2)mv^2 + \phi(\mathbf{r}) \quad (5.2.9)$$

とおけば、これは (5.2.8) を満たします。 $\varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ は分子のもつ全エネルギーで、(5.2.9) の形の平衡分布はマクスウェル・ボルツマン分布と呼ばれます。

最後にボルツマン方程式を使って電気伝導度を求める問題をやっておきます。

・EX：正電荷 e を持ったイオン気体に x 方向に一樣な電場 E_x をかけたときの移動度 μ , 電気伝導度 σ を求めよ。ただし、電場 E_x は十分弱く加速の影響は小さくて分布関数の熱平衡状態からのズレはわずかで、ボルツマン方程式の $\partial f / \partial t$ の項と $\mathbf{v} \cdot \partial f / \partial \mathbf{r}$ の項は無視できるものとし、衝突項は緩和時間近似を使え。

・Ans：ボルツマン方程式は (5.2.6) より

$$f = f_0 - \tau \frac{eE_x}{m} \frac{\partial f}{\partial v_x} \quad (5.2.10)$$

この式の右辺の f に f 全体を入れて E の2次以上の項を無視すると

$$f = f_0 - \tau \frac{eE_x}{m} \frac{\partial}{\partial v_x} \left(f_0 - \tau \frac{eE_x}{m} \frac{\partial f}{\partial v_x} \right) \simeq f_0 - \tau \frac{eE_x}{m} \frac{\partial f_0}{\partial v_x}$$

となります。

$$f_0 \propto \exp(-mv^2/2k_B T) \longrightarrow \frac{\partial f_0}{\partial v_x} \propto -\frac{mv_x}{k_B T} f_0$$

を上式に入れて整理すると

$$f \simeq \left(1 + \frac{\tau e E_x v_x}{k_B T} \right) f_0 \quad (5.2.11)$$

が得られます。ここで (5.1.7) のドリフト速度を求めると

$$\mathcal{V}_x = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} v_x f d^3 \mathbf{v}}{\int_{-\infty}^{\infty} f d^3 \mathbf{v}} = \frac{1}{n} \int_{-\infty}^{\infty} v_x f d^3 \mathbf{v} = \frac{1}{n} \int_{-\infty}^{\infty} v_x \left(1 + \frac{\tau e E_x v_x}{k_B T} \right) f_0 d^3 \mathbf{v} = \frac{\tau e E_x}{m} \quad (5.2.12)$$

これから、移動度 $\mu = \mathcal{V}_x / E_x = e\tau / m$, 電気伝導度 $\sigma = j_x / E = ne\mathcal{V}_x / E_x = n\tau e^2 / m$ となります。

5.3 ボルツマンの H 定理

第5話の締めくくりとしてボルツマンの H 定理について少し触れておきますが、詳しい証明は省略します。ボルツマンは速度分布関数 $f(\mathbf{v}, t)$ の汎関数

$$H = \int f(\mathbf{v}, t) \{ \ln f(\mathbf{v}, t) - 1 \} d^3 \mathbf{v} \quad (5.3.1)$$

を定義し，非平衡状態から平衡状態に近づいていくプロセスは H 関数の減少で表され，H 関数はある最小値に近づいていき，H 関数が最小値をとるのは f がマクスウェルの速度分布関数になったときのみ実現されるということを証明しました。これをボルツマンの H 定理と呼び，(5.3.1) をボルツマンの H 関数と呼んでいます。H 関数にマイナスの符号を付けボルツマン定数 k_B を乗じたものはいわゆるエントロピー S を表し，ボルツマンの H 定理は，エントロピー S は常に増大し，熱平衡状態に至って一定になるという熱力学第 2 法則の一つの表現を与えます。

(since 130212)

関連図書

- [1] 西川勝：気体分子運動論, 共立出版, 1987
- [2] 市村浩：統計力学, 裳華房, 昭和 46 年
- [3] 高橋康：統計力学入門 - 愚問からのアプローチ 講談社サイエンティフィック, 2000