

第3話 速度分布関数を求める

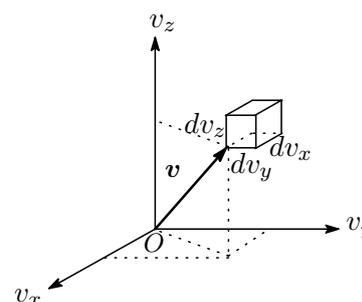
それでは速度分布関数 $f(v)$ を求めていきましょう。これはいろいろな方法がありますが、ここでは3つばかりを紹介します。

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

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



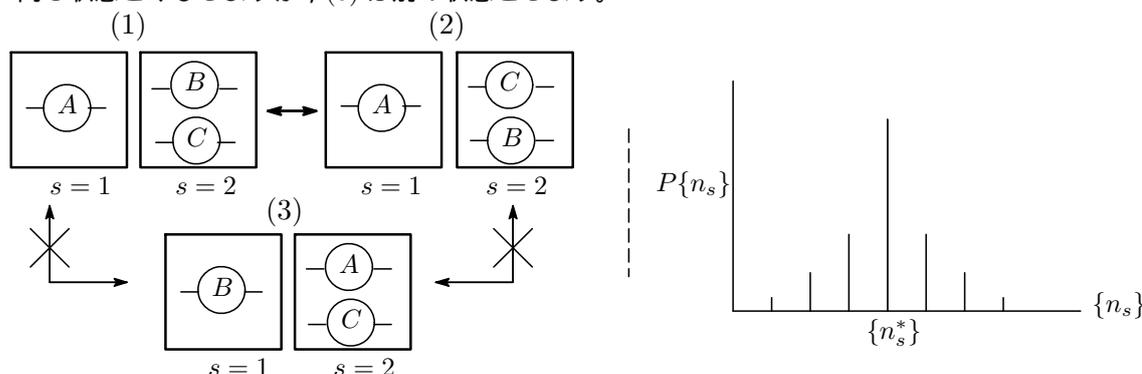
で表すことにします。全体で N 個の分子を $s = 1$ 番目のセルに n_1 個、 $s = 2$ 番目のセルに n_2 個、以下セル s 番目のセルに n_s 個、 \dots 入る確率を求めると

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

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。両辺の対数をとって 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 $f(x_1 + x_2) = f(x_1) + f(x_2) \longrightarrow f(x) = ax$