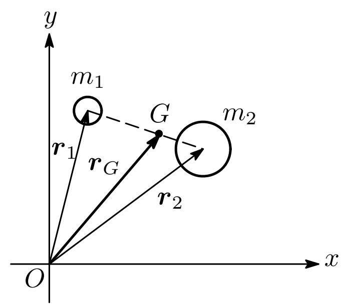
第4話　分子の衝突と平均自由工程

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て，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 $\boldsymbol{v}_1$, $\boldsymbol{v}_2$，衝突後の速度を $\boldsymbol{v}'_1$, $\boldsymbol{v}'_2$ とすると，運動量保存則とエネルギー保存則は

$$
\begin{aligned}
m_1\boldsymbol{v}_1+m_2\boldsymbol{v}_2 &= m_1\boldsymbol{v}'_1+m_2\boldsymbol{v}'_2 \\
\frac{1}{2}m_1v_1^2+\frac{1}{2}m_2v_2^2 &= \frac{1}{2}m_1v_1'^2+\frac{1}{2}m_2v_2'^2
\end{aligned}
\tag{4.1.1}
$$

図に見られるように2球の重心 G の位置ベクトルを $\boldsymbol{r}_G$，球2から見た球1の相対座標を $\boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2$ とします。換算質量

$$
\mu=\frac{m_1m_2}{m_1+m_2}\longleftrightarrow\frac{1}{\mu}=\frac{1}{m_1}+\frac{1}{m_2}
\tag{4.1.2}
$$

を導入すると[2]

$$
\begin{aligned}
\boldsymbol{r}_G &= \frac{m_1\boldsymbol{r}_1+m_2\boldsymbol{r}_2}{m_1+m_2}=\frac{\mu}{m_2}\boldsymbol{r}_1+\frac{\mu}{m_1}\boldsymbol{r}_2 \\
\boldsymbol{r}_1 &= \boldsymbol{r}_G+\frac{m_2}{m_1+m_2}\boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}_G+\frac{\mu}{m_1}\boldsymbol{r} \\
\boldsymbol{r}_2 &= \boldsymbol{r}_G-\frac{m_1}{m_1+m_2}\boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}_G-\frac{\mu}{m_2}\boldsymbol{r}
\end{aligned}
\tag{4.1.3}
$$

衝突前後の相対速度をそれぞれ $\boldsymbol{v}$, $\boldsymbol{v}'$ とすると

$$
\boldsymbol{v}=\boldsymbol{v}_1-\boldsymbol{v}_2,\quad \boldsymbol{v}'=\boldsymbol{v}'_1-\boldsymbol{v}'_2
\tag{4.1.4}
$$

(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

$$
\boldsymbol{v}_G=\boldsymbol{v}'_G
\tag{4.1.5}
$$

エネルギー保存則より

$$
\begin{aligned}
&\frac{1}{2}\mu\boldsymbol{v}^2+\frac{m_1m_2}{2\mu}\boldsymbol{v}_G^2=\frac{1}{2}\mu\boldsymbol{v}'^2+\frac{m_1m_2}{2\mu}\boldsymbol{v}_G'^2\longrightarrow\frac{1}{2}\mu\boldsymbol{v}^2=\frac{1}{2}\mu\boldsymbol{v}'^2 \\
&\therefore\quad \boldsymbol{v}^2=\boldsymbol{v}'^2\longrightarrow|\boldsymbol{v}_1-\boldsymbol{v}_2|^2=\left|\boldsymbol{v}'_1-\boldsymbol{v}'_2\right|^2
\end{aligned}
\tag{4.1.6}
$$

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

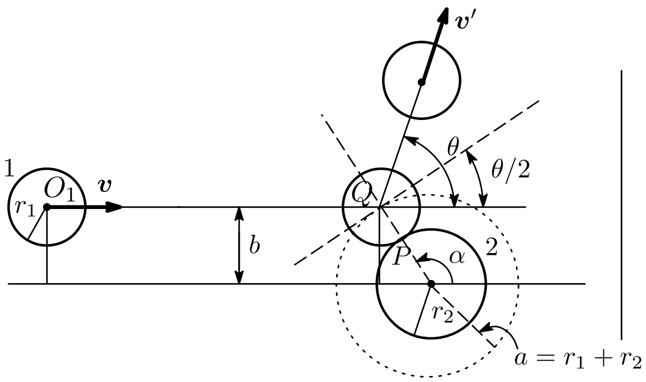
$$
\begin{cases}
\boldsymbol{v}_1=\boldsymbol{v}_G+\dfrac{\mu}{m_1}\boldsymbol{v} \\
\boldsymbol{v}_2=\boldsymbol{v}_G-\dfrac{\mu}{m_2}\boldsymbol{v}
\end{cases}
\qquad
\begin{cases}
\boldsymbol{v}'_1=\boldsymbol{v}_G+\dfrac{\mu}{m_1}\boldsymbol{v}' \\
\boldsymbol{v}'_2=\boldsymbol{v}_G-\dfrac{\mu}{m_2}\boldsymbol{v}'
\end{cases}
\tag{4.1.7}
$$

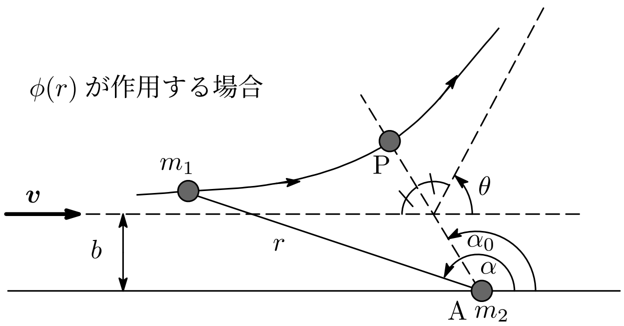
[1] 力学・振動のコーナーの「質点系と剛体の運動方程式」のレポートも参照されたし。
[2] 2体問題を1体問題に還元できます。

さて，球 1 が相対速度 $\boldsymbol{v} = (\boldsymbol{v}_1 - \boldsymbol{v}_2)$ で球 2 に衝突し，衝突後の相対速度 $\boldsymbol{v}' = (\boldsymbol{v}_1' - \boldsymbol{v}_2')$ 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

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

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

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

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

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

$\pm$ 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

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

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

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

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，

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

---

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

[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

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

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。

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

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

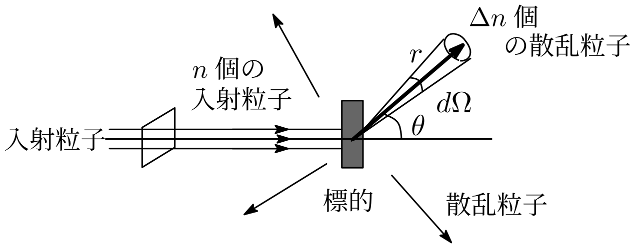
$$\sigma = \frac{n\pi a^2}{n} = \pi a^2 \tag{4.1.16}$$

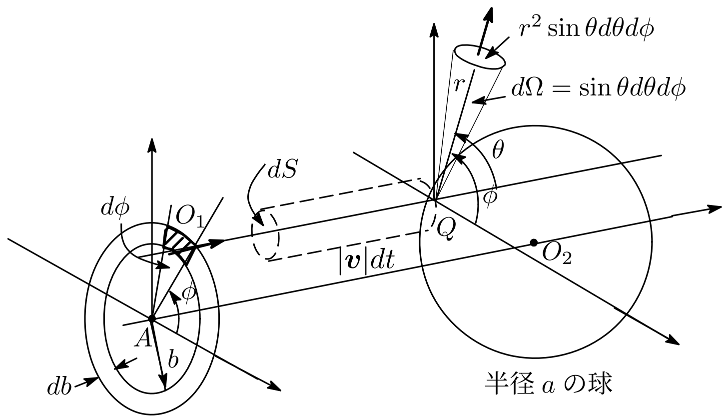
となります。

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，$\sigma_d(\theta,\phi)$ は単位面積を通って毎秒 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]$d\Omega = r\sin\theta d\theta \cdot r d\phi / r^2 = \sin\theta d\theta d\phi$

たとします。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

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

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

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

したがって単位立体角当たりに換算すると

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

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。

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

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。

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

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 $|\boldsymbol{v}|\,dt$ の円筒を考えます。この微小円筒の中に相対速度 $\boldsymbol{v}$ 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くとします。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 $\boldsymbol{v}_1$ をもつ分子の数は速度分布関数 $f(\boldsymbol{v}_1)$ を乗じた

$$n_1\,|\boldsymbol{v}|\,b\,|db|\ d\phi f_1(\boldsymbol{v}_1)d^3\boldsymbol{v}_1 dt = \frac{N_1}{V}v\sigma_d d\Omega f_1(\boldsymbol{v}_1)d^3\boldsymbol{v}_1 dt\ (\text{個}) \tag{4.2.1}$$

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

$$\frac{1}{V}v\sigma_d d\Omega N_1 f_1(\boldsymbol{v}_1)d^3\boldsymbol{v}_1 \tag{4.2.2}$$

となります。速度 $\boldsymbol{v}_2$ 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 $\boldsymbol{v}_2$ である分子 2 の数は $N_2 f_2(\boldsymbol{v}_2)d^3\boldsymbol{v}_2$ 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) を掛ければいいことになります。そうすると単位時間内に $(\boldsymbol{v}_1, \boldsymbol{v}_2) \to (\boldsymbol{v}'_1, \boldsymbol{v}'_2)$ 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

$$\frac{1}{V}v\sigma_d d\Omega N_1 f_1(\boldsymbol{v}_1)d^3\boldsymbol{v}_1 \cdot N_2 f_2(\boldsymbol{v}_2)d^3\boldsymbol{v}_2 \tag{4.2.3}$$

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 $\boldsymbol{v}_1$ の分子と速度 $\boldsymbol{v}_2$ 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 $\boldsymbol{v}_1$, $\boldsymbol{v}_2$ について積分すればいいので

$$Z_{12} = \frac{1}{V}\int d^3\boldsymbol{v}_1 \int d^3\boldsymbol{v}_2 \int d\Omega \sigma_d v N_1 f_1(\boldsymbol{v}_1) N_2 f_2(\boldsymbol{v}_2) \tag{4.2.4}$$

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とで 2 度数えることになる[8]ので，上式を 2 で割り $\boldsymbol{v}_2 \to \boldsymbol{v}'_1$, $f_2 \to f_1$ と置き換えて

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

となります

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

であることを思いだせば，これを (4.2.5) に入れて

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

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

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

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

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

$$\therefore \ |J| = 1$$

[8] 全分子が $\boldsymbol{v}_1$ についての積分と $\boldsymbol{v}_2$ 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

$$d^3\boldsymbol{v}_1 d^3\boldsymbol{v}_1' = d^3\boldsymbol{v}_G d^3\boldsymbol{v} \tag{4.2.8}$$

が成立します。ということで (4.2.6) の積分を実行すると

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

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

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

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 $\langle v \rangle = \texttt{1223m/sec}$, n=$\texttt{2.68} \times \texttt{10}^{19}$/cm^3 なので，1sec 当たりに起こっている衝突の数は約 4.47×10^{28} 回/cm^{3}sec 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

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

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

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

$\langle\, l\, \rangle$ 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になります。

●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。

$$\begin{aligned}
&m_1 + m_2 = M, \quad \mu = m_1 m_2 / M \longrightarrow m_1 m_2 = \mu M \\
&m_1 v_1^2 + m_2 v_2^2 = \mu v^2 + M v_G^2 \\
&d^3\boldsymbol{v}_1 d^3\boldsymbol{v}_2 = d^3\boldsymbol{v}_G d^3\boldsymbol{v}
\end{aligned}$$

に留意して (4.2.4) の積分を実行すれば

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

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　平均自由工程

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 $\ln p(l) = -\lambda l + C \quad (C$：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工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

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

平均自由工程は τ に平均速度 $\bar{v}$ を掛けたものだから

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

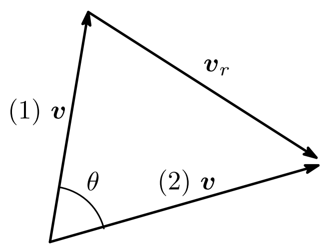
となり，この値はマクスウェル分布を考えた場合に較べ $\sqrt{2}$ 倍大きな値となります。

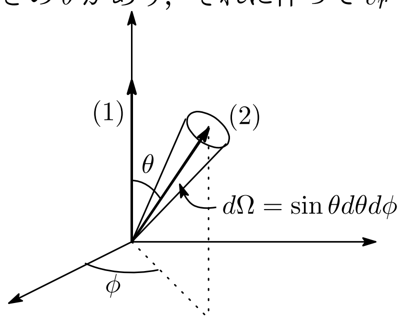
(B) すべての分子が一定の速さ v で等方的に飛行している場合

この場合は上のケースで v の代わりに相対速度 v_r を使えばよいことになります。相対速度 $\boldsymbol{v}_r$ 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

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

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，平均自由工程は

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

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，マクスウエ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 $\boldsymbol{u}$ と $\boldsymbol{v}$ 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

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

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

となります。