# 統計力学C：マクスウェル速度分布則

## 第1章 ルジャンドル変換と熱力学関数

### 1.1 前回の課題：ルジャンドル変換と自由エネルギーの関係

前回の課題は「ルジャンドル変換と自由エネルギーの関係について述べよ」というものでした。多くの学生さんが「自由エネルギーをルジャンドル変換で変換できる」という程度の回答でしたが、これは問題文を言い換えただけで、本質的な理解には至っていません。ルジャンドル変換がどのような数学的操作であり、それが熱力学関数間の関係にどのような意味を持つのかについて、より具体的な説明が求められます。

### 1.2 ルジャンドル変換の数学的基礎

まず、ルジャンドル変換の数学的な側面から振り返ってみましょう。これは、ある関数とその独立変数を、別の関数と新しい独立変数に変換するための強力な数学的手法です。

2つの独立変数 と を持つ関数 を考えます。この関数 の全微分は次のように書けます。

ここで、偏微分係数を新しい変数 と と定義すると、全微分形式はより簡潔に表現できます。

この定義を用いると、全微分は以下のようになります。

ここで、新しい関数 を以下のように定義します。

この新しい関数 の全微分 を計算してみましょう。

 を代入すると、

この結果を見ると、新しい関数 の独立変数が と に変換されていることがわかります。つまり、ルジャンドル変換によって、元の関数 の独立変数 を、新しい変数 に置き換えることができるのです。

この変換の重要なポイントは、元の独立変数 の数学的な寄与が、変換後の関数 においても等価である点です。すなわち、 の関係が成り立ちます。

**共役変数 (Conjugate Variables) とは？** この文脈において、 と は「共役変数」と呼ばれます。熱力学では、エネルギーが互いに共役な変数同士の積で与えられることが多く、例えば温度 とエントロピー 、圧力 と体積 などが共役変数の関係にあります。ある問題を解く際に、 と のどちらの関数と独立変数の組み合わせを用いた方がより簡単になるか、という選択肢がルジャンドル変換によって与えられるのです。

### 1.3 熱力学関数へのルジャンドル変換の応用

熱力学では、経験的に圧力 、体積 、温度 、物質量 の4種類の変数で系の状態を記述できるとされています。しかし、これらの変数には物質ごとに決まっている状態方程式 という束縛条件があるため、実際に独立に変えられる変数は3種類です。物質量 が変化しない場合を考えれば、独立変数は のうち2つとなります。ルジャンドル変換は、これらの独立変数と熱力学関数（自由エネルギーなど）の関係を数学的に整理する上で非常に有用です。

熱力学第一法則から導かれる内部エネルギー の全微分は、エントロピー と体積 を独立変数とすると次のように書けます。

これは、内部エネルギー が と の関数であることを示しています。ここで、ルジャンドル変換を用いて独立変数 を温度 に置き換えることを考えてみましょう。これは、断熱条件（）から等温条件（）に系を移行させることに対応します。

先の数学的なルジャンドル変換の定義と比較すると、、、、 と対応させることができます。

これを用いて、新しい関数としてヘルムホルツエネルギー を定義します。

この の全微分を計算すると、

 を代入すると、

この式は、ヘルムホルツエネルギー の独立変数が と に変換されたことを明確に示しています。そして、この全微分形式から、以下の重要な関係が導かれます。

これらは、ヘルムホルツエネルギーからエントロピーや圧力を求めるための基本関係式であり、いわゆる**マクスウェルの関係式**を導出する基礎となります。

同様に、他の熱力学関数もルジャンドル変換によって定義されます。

* **エンタルピー (Enthalpy)** : 内部エネルギー の独立変数 を圧力 に変換するために導入されます。
* その全微分は、
* となり、独立変数が と であることがわかります。 ここから、 および が得られます。
* **ギブズエネルギー (Gibbs Free Energy)** : エンタルピー の独立変数 を温度 に変換するために導入されます。
* その全微分は、
* となり、独立変数が と であることがわかります。 ここから、 および が得られます。

このように、ルジャンドル変換という統一的な数学的概念を通じて、異なる熱力学関数が、それぞれ異なる独立変数の組に対応する形で関連付けられていることが理解できます。与えられた問題の条件（例：等温・等圧、断熱・定積など）に応じて、最も扱いやすい独立変数を持つ熱力学関数を選択することが、問題解決の鍵となります。

## 第2章 学生からの質問への回答（物理学の深い探求）

講義中に寄せられた、統計力学の本筋から少し外れるかもしれませんが、物理学の理解を深める上で非常に興味深い質問について、少し寄り道してお話ししましょう。

### 2.1 可逆過程と永久機関

**Q: 現実世界では、限りなく可逆過程に近い現象は起こりうるのか？**

**A:** はい、理論的には可能ですし、それに近い現象は存在します。 最も身近な例の一つは**振り子**です。摩擦や空気抵抗が完全にゼロであれば、振り子は理論上永遠に単振動を続け、その運動は可逆過程と見なせます。実際の振り子時計が長い時間動き続けるのは、エネルギー散逸が非常に小さいことによります。

もう一つ、可逆過程に近い熱機関として**スターリングエンジン**があります。これはカルノーサイクルの原理に最も近い効率を出すと言われており、外部との熱交換を慎重に行えば、限りなく可逆過程に近い動作を実現できます。東京工業大学の博物館にも展示されているので、機会があれば見てみるのも良いでしょう。

しかし、ここで重要な注意点があります。厳密に可逆過程である以上、それは外部に仕事をしたり、エネルギーを取り出したりすることはできません。もし仕事を取り出せば、その時点で系には何らかの不可逆性が生じ、エントロピーが増大してしまうからです。私たちが「動いている」と観測することすら、系との相互作用であり、厳密には不可逆性を伴います。

この話は、**永久機関**の概念とも関連します。

\* **第一種永久機関:** 外部からエネルギーを与えないのにエネルギーを取り出せる、あるいは外部から与えたエネルギーよりも多くのエネルギーを取り出せる機関です。これは**熱力学第一法則**（エネルギー保存の法則）を破るため、存在し得ません。

\* **第二種永久機関:** 外部からエネルギーを与えることもなく、また外部にエネルギーを取り出すこともなく、永久に動き続ける機関です。これは熱力学第一法則を破りません。しかし、もし系内部でわずかでもエントロピーが増大する過程があれば、**熱力学第二法則**によって実現は不可能です。例えば、潜水艦のスターリングエンジンが実際に潜水艦を動かす場合、仕事を取り出しているため、エネルギー散逸を伴い、第二種永久機関にはなりえません。現在まで、第二種永久機関として認められたものは存在しません。

### 2.3 熱力学第二法則と時間の概念

**Q: 熱力学第二法則によって過去に行けないことが分かったが、そのほかに熱力学第二法則から分かる面白い事象はありますか？また、未来に行けることはありますか？**

**A:** 熱力学第二法則と時間の関係は非常に深遠なテーマであり、物理学における時間の本質に関する探求へとつながります。残念ながら、私がすぐに思いつく「面白い事象」を提示することは難しいですが、時間の概念について少し掘り下げて考えてみましょう。

**時間の概念の歴史的変遷**

1. **古代の「時間」と暦:** 古代の人々が時間の概念を必要としたのは、主に農業のためでした。種まきや収穫の時期を知るために、周期的な自然現象（太陽の位置、月の満ち欠けなど）を観察し、**暦**が作られました。これにより、1年や1ヶ月といった時間の区切りが生まれました。当時は、地域や季節によって時間の区切り方や長さが異なることも珍しくありませんでした。例えば、中華圏には12年や60年といったより長い周期の暦もありますし、日本の「時」も常に一定だったわけではありませんでした。支配者や領主は、この時間を管理・把握し、民に教えることで、一種の支配権を行使していました。
2. **ニュートンの「絶対時間」:** この地域や季節によって変わるような時間の概念を根本的に変えたのが、17世紀のアイザック・ニュートンです。彼は自身の**運動方程式**  において、時間は誰にとっても、どの場所においても、一定の速さで流れる普遍的な「絶対時間」であると提唱しました。地上であろうと宇宙であろうと、同じ絶対時間が流れているという考え方です。これにより、物理現象は絶対時間という共通の枠組みの中で記述されるようになりました。
3. **アインシュタインの「相対時間」:** ニュートン以来の絶対時間の概念を覆したのが、20世紀初頭のアルベルト・アインシュタインの**特殊相対性理論**（1905年）です。彼は、物理的な時間は観測者の運動状態（慣性系）によって異なり、「同時」という概念も相対的であると主張しました。例えば、ある慣性系Aから見て運動している慣性系Bの時間は遅れて進み、逆にBから見ればAの時間が遅れて進む、という「時間の遅れ」が生じます。 特殊相対性理論では、時間と空間は独立したものではなく、**ローレンツ変換**によって相互に変換される、一体の**時空間**を構成します。つまり、ある座標系での時間と空間は、別の運動をしている座標系では時間と空間が混じり合った形で観測されます。この理論は、GPS衛星が正確な位置情報を提供するために、衛星の高速移動による相対論的な時間のずれを補正する必要があることからも、その正しさが実証されています。 相対論には「固有時間」という、座標系に依存しない時間も存在しますが、物理法則を支配しているのは、座標系に依存する「相対時間」の方です。
4. **量子力学と素粒子論における時間:** 物理学の方程式（ニュートンの運動方程式やシュレディンガー方程式）の多くは、時間の符号を反転しても（）方程式の形が変わらない、つまり時間に対して**可逆的**な性質を持っています。これは、理論上は過去にも未来にも運動できることを示唆します。しかし、私たちは経験的に時間が常に未来へと一方向にしか進まないことを知っています。この「時間の矢」の方向を定めているのが、**エントロピー増大の法則**であるという考え方があります。
* 量子力学では、**不確定性原理**や**波動関数の収縮**といった概念が登場します。観測するまで粒子の位置は確率的にしかわからず、観測した瞬間にその位置が確定する（波動関数が収縮する）という現象は、未来の予測を根本的に困難にする可能性があります。これを「観測するたびに世界が分岐していく」という**多世界解釈**で説明しようとする試みもありますが、これらが正しいかどうかはまだ誰にもわかりません。
* さらに現代の**素粒子論**や**宇宙論**では、時間と空間が連続的ではなく、**離散的**である可能性も議論されています。例えば、空間の最小単位として**プランク長** ( m)、時間の最小単位として**プランク時間** ( s) といった概念が提唱されています。

**時間の移動と認識** 私たちは、物理現象の変化を認識することで、時間や空間の移動を把握しています。例えば、空間の移動は、周囲の物理現象（景色など）やGPSの位置座標の変化を観測することで認識できます。時間についても同様に、何らかの物理現象が変化していることで「さっきとは違う」と認識しているわけです。変化する物理現象がない限り、時間や空間の移動を認識することはできません。

しかし、「物理現象が変わっていないときに時間が流れていないのか？」というと、それは必ずしもそうとは言えません。このあたりはもはや哲学的な問いになってきます。

**過去へのタイムトラベルと認識のパラドックス** 物理方程式が時間に対して可逆的であるとすれば、ある瞬間には時間が巻き戻って過去に行ったことがある可能性も否定できません。しかし、その時私たちは「過去に行った」と認識できるでしょうか？ もし物理方程式に沿って時間が巻き戻るなら、私たちの記憶もまた物理現象の一部として巻き戻されているはずです。したがって、過去に戻った時点では、過去に戻る前の「現代の記憶」は失われているため、「過去に行った」という認識を持つことはできません。漫画や映画で描かれるタイムマシンのパラドックスは、時間を飛んだ「私」が、物理法則から独立した存在として現在・過去・未来を認識しているために生じるものと言えるでしょう。

**未来へのタイムトラベルと認識** では、時間が早送りされる形で未来に行った場合、それを認識できるでしょうか？時間が早送りされている時、私たち自身のあらゆる物理現象も同じように早送りされています。そのため、早送りされた時間を、通常の時間と区別することは難しいかもしれません。タイムトラベルを科学的に考える際には、「どうやって認識するか」という問題が非常に重要なポイントとなります。

このように、時間の概念は、古代の素朴な認識から、ニュートンの絶対時間、アインシュタインの相対時間、そして量子論や素粒子論におけるさらに深い探求へと、常に進化し続けている、現代物理学の最も重要な未解明問題の一つです。

###

## 第3章 統計力学の基礎：アンサンブルと位相空間

### 3.1 熱力学と統計力学の橋渡し

前回の講義で、熱力学と統計力学の違いについて説明しました。 **熱力学**は、温度、圧力、体積といった巨視的な変数を用いて系の状態を記述し、それらの間の関係を法則として確立します。しかし、熱力学は、物質を構成する原子や電子といった微視的な粒子の振る舞いについては教えてくれません。 これに対し、**統計力学**は、微視的な粒子の運動や相互作用から、巨視的な熱力学関数や物性値を導き出すことを目指します。具体的には、原子や電子の状態から内部エネルギー 、ヘルムホルツエネルギー 、ギブズエネルギー などを表現し、物性を計算したり、熱力学関数を巨視的変数（ など）で表現することで、熱力学との対応関係を確立したりします。

しかし、この微視的な世界から巨視的な世界への橋渡しには大きな課題があります。それは、物質を構成する粒子の数が非常に膨大であることです。例えば、1モルの物質にはアボガドロ数 個もの粒子が含まれています。これら全ての粒子の運動方程式（古典力学であればニュートンの運動方程式、量子力学であればシュレディンガー方程式）を正確に解き、その時間発展を追うことは、計算能力の観点から現実的に不可能です。

### 3.2 統計力学のアプローチ：時間発展の放棄とアンサンブル

そこで統計力学では、個々の粒子の運動を詳細に時間追跡することを放棄します。その代わりに、以下のようなアプローチを取ります。

1. **時間変化を調べない:** ニュートンの運動方程式のような時間発展を記述する方程式を直接解くことはしません。
2. **統計集団（アンサンブル）の導入:** 系の時間変化を追う代わりに、同じ巨視的条件（例えば、同じ温度、体積、粒子数など）の下で考えられる、異なる微視的状態の集まりである「統計集団（アンサンブル）」を構築します。
3. **確率分布と平均値:** このアンサンブルにおける微視的状態の確率分布***f***(***X***)を決定し、それを用いて物理量の統計平均（期待値）を計算します。この統計平均が、私たちが実験で測定する巨視的な物性量に対応すると考えます。

このアプローチの核心は、「時間平均＝アンサンブル平均」であるという**エルゴード仮説**にあります。これは、十分に長い時間平均を取った物理量は、ある瞬間の可能な微視的状態全体のアンサンブル平均に等しい、という仮説です。

### 3.3 微視的状態の記述：位相空間

では、この「異なる微視的状態」とはどのように定義し、区別するのでしょうか？ 古典力学の範疇では、粒子の集まりである物理系の微視的な状態は、**それぞれの粒子の座標と運動量（あるいは速度）**を独立変数とすることで一意に指定できると仮定します。

* 1つの粒子を考える場合、その位置は の3つの座標で、運動量（速度）は の3つの成分で記述されます。
* ニュートンの運動方程式は位置の時間に関する2階微分方程式です。1つの粒子の運動を一意に決定するためには、初期時刻 における位置 と速度 の両方、合計6つの初期条件が必要です。これは、座標と運動量（速度）が系の状態を一意に指定する独立変数であることを示唆しています。

したがって、N個の粒子からなる系の場合、合計 個の独立変数が必要となります。

この 個の独立変数で張られる抽象的な 次元空間を**位相空間 (Phase Space)** と呼びます。位相空間における一点が、系の特定の一つの微視的状態に対応します。統計力学では、この位相空間内の多数の微視的状態を確率的に扱い、その分布から巨視的な性質を導き出すのです。

### 3.4 ボルツマン分布の導入編：お金のランダムトレードシミュレーション

これから見ていきますが、統計力学で出てくる統計分布関数はエネルギーに関して指数関数の形をとります。まずは直感的な理解を深めるための思考実験を紹介しましょう。

2017年のWebマガジン記事で紹介された「お金のランダムトレード」シミュレーションを例に取ります。

* **設定:** 100人の参加者がいる部屋を考えます。各参加者は最初に100ドルずつ持っています。
* **ルール:** 合図ごとに、各参加者はランダムに選ばれたパートナーを見つけ、そのパートナーに1ドルを渡します。この操作を何回も繰り返します。
* **問い:** それぞれの人が持っているお金は、時間の経過とともにどのように分布するでしょうか？

直観的には、全員の持ち金が平均100ドルの周辺に分布する（平均化）と思われがちです。しかし、実際にシミュレーションを行うと、全く異なる結果が得られます。私の講義Webサイトで公開されているPythonプログラム randomtrade.py を動かしてみると、興味深い現象が観察できます。

例えば、python randomtrade.py 200 50 1 10000 100 21 というコマンドを実行すると、200人が最初に50ドルずつ持ち、1ドルずつ交換を10000回繰り返すシミュレーションが行われます。



**実行例: python randomtrade.py 2000 50 1 100000 100 21**

　4400回の交換サイクル終了時の結果

上段: それぞれの保有金額、中段: 保有金額順に並べ替えた結果、下段: 青線　金額に関する分布関数。

赤線　総数がnpersons、平均所有額 *m* が value(average)になる

　　　　　　　　　指数関数分布曲線 *f*(*m*) = *A*exp(-*bm*) (*b* = 1 / <*m*>, *A* = *Nb*)

結果として、時間の経過とともに**貧富の差が拡大していく**ことが分かります。一部の人はほとんどお金を持たなくなり（0ドルに近い）、一方で少数の人が多額のお金を集める（初期値の数倍）結果となります。そして、この保有金額の確率分布は、まさに**指数関数的な形**（ボルツマン分布と同じ形）を示すのです。

ここで は個人の持つ金額、 は平均保有金額です。

この現象は、社会における機会の平等性に関する議論にもつながります。たとえ「完全な機会平等」の下でランダムな相互作用が繰り返されても、富の分布は平等にはならず、むしろ不平等が拡大するという示唆を与えます。

これを物理系の問題に対応させてみましょう。

 \* **お金**を**エネルギー**に、 人を 個の**粒子**に、**総財産**を**全エネルギー**  に、 ドル交換を**小さなエネルギー の交換（衝突）**に対応させます。

\* そうすると、「 個の粒子が全エネルギー を分け合います。粒子が衝突するたびに小さなエネルギー を交換していくと、最後にはどのようなエネルギー分布になるでしょうか？」という問題になります。

\* このとき、温度 はエネルギー平均 と等価であると考えられます（厳密には ）。

\* 結果として、「温度 において、エネルギー を持つ粒子はどれくらいの割合でいるのだろうか？」という問いに対する答えが、以下の**ボルツマン分布（または正準分布）**の形になるのです。



このように、個々の粒子の詳細な運動を追わなくても、ランダムな相互作用とエネルギーのやり取りが繰り返される系では、最終的に粒子のエネルギー分布が指数関数的な形に落ち着くという、非常に普遍的な性質があることがわかります。

参考：無記憶性をもつ確率分布は指数関数になる という統計学の定理を説明

### 3.5 統計分布関数の導出アプローチ

ボルツマン分布がこのように普遍的な形であることは直観的に理解できたかもしれませんが、この講義では、この統計分布関数がどのようにして数学的に導出されるのかを3段階に分けて説明していきます。

1. **自由理想気体における空間対称性の利用 (本章):** 最も単純なケースとして、粒子間に相互作用がなく、外部ポテンシャルが一様な自由理想気体を考えます。このとき、空間が等方的であるという対称性のみを利用して、マクスウェル・ボルツマン分布の形を導出します。このアプローチは、非常にエレガントで、特定の物理法則に深く依存しない、一般的な結果を導き出すものです。
2. **確率論的アプローチ：配置数の最大化 (次章):** 次に、確率論の考え方を導入し、異なる微視的状態を数え上げます。マクロ的に同じ状態を与える微視的状態の数（配置数）が最大となる状態が、実際に観測される最も確からしい状態であるという仮定のもと、ボルツマン分布を導出します。この方法では、外部ポテンシャルが存在する場合にも適用できますが、粒子間の相互作用は考慮しません。
3. **正準理論 (今後):** 最後に、粒子間にどのような相互作用があっても、外部ポテンシャルがどうであっても成立する、より一般性の高い「正準理論」を用いてボルツマン分布を導出します。これは、特定の物理モデル（古典力学、量子力学など）に依存しない、非常に普遍的な理論です。

この3つの異なるアプローチから最終的に同じボルツマン分布の形が導かれることを通して、その普遍性と頑健性を実感してもらいたいと思います。

**コラム：正準理論 (Canonical Theory) とは？** 「正準」という言葉は、英語の “canonical” に由来し、「根本原理に則った」「標準的な」「一般性の高い」といった意味合いを持ちます。正準理論とは、特定の物理モデル（ニュートンの運動方程式、シュレディンガー方程式、素粒子論など）に強く依存せず、広範な物理系に適用できる一般性の高い理論体系を指します。例えば、ニュートンの運動方程式は特定の仮定（古典力学）に基づいていますが、正準理論はそうした個別の仮定を超えた、より普遍的な原理に基づいています。

## 第4章 気体分子運動論とマクスウェル速度分布則

ここからは、今回の講義の主要なテーマである、理想気体の速度分布関数、すなわち**マクスウェル速度分布則**を導出していきます。これは気体分子運動論の最も基本的な成果の一つです。

### 4.1 マクスウェル速度分布則の概要と仮定

まず、これから導出するマクスウェル速度分布則の全体像と、その導出に用いる仮定を確認しておきましょう。

**[目的]** 理想気体中の分子がどのような速度分布を持つかを明らかにする。

**[仮定]**

1. **理想気体:** 分子間に相互作用（引力や斥力）は働かないと仮定します。分子同士の衝突も考慮しません。

2. **単原子分子:** 内部構造を持たない単原子分子を考えます。これにより、分子のエネルギーは並進運動エネルギーのみであると単純化できます。

3. **N個の粒子:** 種類は1種類で、合計N個の分子が存在するとします。

4. **古典力学に従う:** 分子の運動は古典力学（ニュートンの運動方程式）で記述できるとします。

5. **外部ポテンシャルが一様（ゼロ）:** 分子には外部からの力が働かず、ポテンシャルエネルギーは一定（便宜上ゼロ）であると仮定します。したがって、各粒子のエネルギー は運動エネルギーのみで与えられます。

6. **空間の等方性:** 空間のあらゆる方向（ 方向）が等価であると仮定します。これにより、速度分布関数は位置座標 に依存せず、 のみで決まります。

 7. **速度成分の独立性:** 速度の各成分 は互いに独立であると仮定します。

**[結果の形]** これらの仮定から、速度分布関数 は以下の形をとることが導かれます。

これは、速度の絶対値 を用いて、

とも書けます。ここで、 は分子の質量、 はボルツマン定数、 は絶対温度です。

### 4.2 マクスウェルの仮定と関数形の導出

それでは、上記の仮定に基づいて、速度分布関数が指数関数の形になることを数学的に導出していきましょう。

1. **速度成分の独立性:** 仮定7より、各速度成分 が互いに独立であるため、これらを持つ確率はそれぞれの確率の積で表せます。
2. **空間の等方性:** 仮定6より、空間は等方的であるため、どの方向の速度成分も区別されません。したがって、 は同じ関数形 をとるべきです。
* さらに、空間の等方性により、座標系を回転させても物理的な結果は変わらないはずです。これは、確率分布関数 が、速度ベクトルの絶対値 の関数、あるいはその2乗 の関数であるべきことを意味します。つまり、
* と書けます。
1. **関数形の決定（微分方程式の利用）:** 上記の2つの条件を組み合わせると、以下の関係式が得られます。
* ここで、話を簡単にするために、変数変換を行います。 , , とおくと、 です。 また、 を と書き換えましょう（関数形は異なるが、対応関係は明確）。 すると、上の式は次のように書けます。
* ここで と の間に のような関係（定数項の扱い）があることを考慮し、 と の関数形を同一視して議論を進めます。 実際には、 とした場合、 となり、 と は定数倍の関係で対応します。
* この関数方程式を解くために、両辺の対数をとります。
* ここで、 とおくと、
* この式の両辺を で偏微分し、次に で偏微分します。
* これは、 を意味します。この微分方程式の一般解は線形関数です。
* ここで は定数です。 この解を に代入すると、
* この式が恒等的に成り立つためには、 である必要があり、結果として となります。 したがって、 が解となります。
* これを元の関数 に戻すと、
* 確率分布関数 は負の値をとらないこと、また全空間で積分したときに発散しないことが物理的に要請されます。 もし であれば、 のときに となり、確率が発散してしまいます。これは物理的に不適切です。 したがって、 でなければなりません。ここで () とおくと、
* よって、速度分布関数 の形は、
* と決定されます。ここで は規格化のための定数です。 これは、各速度成分の関数形が となることから、その積が となり、 となることに対応します。

### 4.3 定数 と の決定

関数形が と求まりました。残る課題は、未知定数 と を決定することです。これらは、物理的な条件（全粒子数と圧力）と熱力学の知識（理想気体の状態方程式）を用いて決定できます。

1. **規格化条件（全粒子数 ）:** 速度分布関数は、全空間で積分したときに全粒子数 になるように規格化されていなければなりません。
* を代入すると、速度成分ごとに積分を分離できます。
* ここで、**ガウス積分**の公式を用います。
* この公式を適用すると、
* これより、定数 は と を用いて次のように表せます。
* もし、単位体積あたりの粒子数（数密度） で表すならば、 となります。しかし、通常は分布関数そのものが数密度に比例する形で記述されるため、 を数密度を乗じたものとみなし、 を定数とすることが多いです。以下では、全粒子数 と体積 を考慮して、単位体積あたりの分布関数を導出する流れで進めます。
1. **圧力 の計算と理想気体の状態方程式との比較:** 気体分子運動論の基本的な考え方を用いて、気体の圧力 を計算し、それを理想気体の状態方程式と比較することで、 を決定します。
* 気体の圧力は、容器の壁に分子が衝突し、運動量を与えることによって生じます。体積 の容器に入った 個の分子を考え、その容器の 平面（つまり 軸に垂直な壁）にかかる圧力を計算しましょう。
	+ **分子1個の運動量変化:** 速度 で壁に衝突した分子が弾性衝突する場合、壁に垂直な成分 は に反転し、他の成分は変化しません。このときの運動量変化は です。壁に与えられる運動量はその反作用で となります。
	+ **単位時間あたりの衝突数:** 単位時間 の間に壁に衝突する分子は、壁から距離 以内にあり、かつ 軸正の方向に速度成分 を持つ分子です。壁の面積を とすると、衝突する分子の体積は となります。
	+ **圧力の計算:** 単位面積にかかる圧力 は、単位時間あたりの運動量変化を単位面積で割ったものに相当します。 全粒子数 が体積 の中に一様に分布していると仮定します。

 ****

 速度 を持つ分子の数は に比例します。 単位面積あたりに働く力は、単位時間あたりに壁に衝突する分子が与える運動量の総和を面積で割ったものです。

* + これを連続体として積分で表現すると、
	+ ここで は規格化された速度分布関数で を満たすものとします。 我々の は粒子数密度を考慮していないため、圧力 の計算は以下のようになります。 単位体積あたりの分子数密度を とすると、単位時間 に壁に衝突する分子の総運動量変化の絶対値は、
	+ この計算はかなり複雑になるので、結論だけを追っていきましょう。 適切な計算を行うと、圧力 は以下の式で与えられます。
	+ この結果を、理想気体の状態方程式と比較します。 モルの理想気体の場合、状態方程式は です。 ここで、 個の分子を考えた場合、 （ はアボガドロ定数）なので、
	+ ここで、ボルツマン定数 は気体定数 をアボガドロ定数 で割ったものとして定義されます。
	+ したがって、理想気体の状態方程式は、
	+ この式と、圧力の計算結果 を比較すると、
	+ これより、定数 が決定されます。
1. **定数 の最終決定:** が決まったので、規格化条件から得られた に代入します。
* 通常、速度分布関数は単位体積あたりの粒子数密度 で記述されるため、 を乗じて表現します。

### 4.4 マクスウェルの速度分布則の最終形

* 以上の結果をまとめると、マクスウェルの速度分布則は以下のようになります。
* 単位体積あたりの速度空間における分布関数 は、
* ここで、 は1個の分子の運動エネルギー です。 したがって、この式は本質的に
* というボルツマン分布の形になっていることがわかります。

### 4.5 ボルツマン因子と

* このように、統計分布関数はエネルギー に対して指数関数 の形で表されます。この指数関数部分を**ボルツマン因子 (Boltzmann factor)** と呼びます。これは統計力学において極めて重要な要素です。 また、頻繁に登場する係数 は、**逆温度**  と定義されます。
* これを用いると、ボルツマン因子は と簡潔に書くことができます。

### 4.6 速度分布と速さの分布

* マクスウェルの速度分布則 は、速度成分が である分子の割合を示します。この関数は、速度の各成分がゼロ（つまり ）のときに最大値をとります。しかし、これは「静止している分子が最も多い」という意味ではありません。
* 
* ここで重要なのは、速度空間における「体積要素」を考慮することです。 は、速度が から の範囲にある分子の数に比例します。 速度がゼロの点 における体積要素は限りなく小さいため、その範囲に存在する分子の数もゼロに近づきます。
* 「速さの分布」を考えるときは、速度の絶対値 にのみ着目します。 速度空間における体積要素 を、速さ と方向を表す角度変数（極座標の ）で置き換えると、
* 速さが から の範囲にある分子の数を求めるには、すべての角度方向について積分する必要があります。角度積分を行うと、 という因子が出てきます。



* したがって、速さ を持つ分子の分布関数 は、元の速度分布関数にこの を乗じた形になります（定数項を適切に調整）。
* この は、速さ の増加とともに の項で増大し、指数関数 の項で減衰します。このため、 は でゼロであり、ある有限の速度で最大値をとります。
* 
* 最も確からしい速さ（分布関数が最大となる速度）は、 を で微分してゼロと置くことで求められます。
* この は、しばしば**熱速度 (thermal velocity)** と呼ばれます。これは、系を構成する分子が平均的に持っている速さの目安となります。 したがって、実際の気体中で「最も多い速さ」を持つ分子は静止している分子ではなく、この熱速度に近い速さを持つ分子である、という理解が重要です。

### 4.7 べき乗を含む指数関数の積分とガンマ関数

**べき乗と指数関数含む積分のやり方: 微分可能なパラメータ *a* を利用する**

統計力学では、速度やエネルギーの平均値を計算するために、 のような形の積分を頻繁に行います。これらの積分は、**ガンマ関数**という特殊関数を用いると効率的に計算できます。

例として、ガウス積分の公式 を利用することを考えます。

* : この積分は、上記のガウス積分を で微分することで得られます。
* 同様に、より高次のべき乗を含む積分も、繰り返し で微分することで求めることができます。

**ガンマ関数 (Gamma Function)**  この種の積分を一般化したものがガンマ関数です。

ガンマ関数は階乗の概念を実数に拡張したものであり、整数 に対しては が成り立ちます。 また、 という重要な関係もあります。 ガンマ関数の性質として、 という漸化式があり、これを用いることで、半整数や実数の引数に対する値を計算することができます。

例えば、 といった計算が可能です。

統計力学における様々な平均値（平均速度、平均運動エネルギーなど）の計算において、これらの積分公式やガンマ関数は不可欠なツールとなります。

## 第5章 まとめ

本章では、まずルジャンドル変換の数学的意義とその熱力学関数への応用を復習しました。これにより、熱力学関数が独立変数の選択によって異なる形をとるものの、本質的に同じ系の情報を提供していることを理解しました。

そして、統計力学の基本的な考え方として、個々の粒子の運動を追うのではなく、アンサンブル平均を用いるアプローチを導入しました。その中で、「お金のランダムトレード」シミュレーションを通じて、ランダムな相互作用が指数関数的な分布を生み出すという直感的な理解を得ました。 さらに、最も基本的な統計分布関数である**マクスウェル速度分布則**を、自由理想気体の空間対称性と速度成分の独立性という仮定のみから導出しました。その結果、分布関数がエネルギーに対して指数関数の形、すなわち**ボルツマン因子** の形をとることが確認できました。 また、速度分布と速さの分布の違いを理解し、**熱速度**の概念を導入しました。

次回は、今回導出したマクスウェル・ボルツマン分布を、より一般的なアプローチである「確率論的アプローチ」を用いて再導出します。具体的には、外部ポテンシャルが存在する系においても、微視的状態の配置数を最大化するという考え方に基づいて、同じ指数関数形の分布が得られることを示します。