### **第3章 マクスウェル分布（続き）**

#### **3.1 前回の講義の振り返り**

前回は、気体分子の速度がどのように分布しているかを示す**マクスウェル分布**を導出したところで時間となりました。まずは、その要点を振り返っておきましょう。

マクスウェル分布を導出する際に用いた仮定は、主に以下の2点でした。

1. **気体分子の運動の独立性と等方性**: 分子の速度は、x, y, z の3方向の成分に分解でき、それぞれの成分は互いに独立かつ等価（区別がない）である。
2. **系の回転対称性**: 分布関数は、速度ベクトルの向きには依存せず、その大きさ（速さ）の2乗 *v*2 のみの関数である。

これらの非常にシンプルで物理的に妥当な仮定から、速度 *v* を持つ分子を見出す確率分布関数 --- 統計分布関数 --- *f*(*v*) が、指数関数の形、具体的には exp(-α*v*2) という形になることを見出しました。

そして、この分布関数が理想気体の状態方程式を満たすという条件から、係数 α が *m* / (2*k*B*T*) と決定され、最終的にマクスウェルの速度分布関数が導かれました。ここで *m* は分子の質量、*k*B はボルツマン定数、*T* は絶対温度です。

#### **3.2 ボルツマン因子とエネルギー表記**

前回の講義で導出した分布関数の指数部分 exp(-*mv*2 / 2*k*B*T*) は、統計力学において非常に重要な意味を持ちます。ここで、いくつかの重要な記号と概念を導入します。

まず、1/2 *mv*2 は、ポテンシャルエネルギーを0とみなせる理想気体中の一つの粒子が持つ運動エネルギーであり、この粒子の全エネルギーです。これを1粒子のエネルギーとして、今後は記号 ***e***で表すことにします。

これに対し、多数の粒子から構成される系全体のエネルギーは、***E***と書いて区別します。この講義では、*e* と *E* を明確に使い分けますので、注意してください。

次に、式の指数部分に出てくる 1 / (*k*B*T*) という項は、統計力学の様々な場面で繰り返し現れる基本的な量です。そのため、これをまとめて新しい記号 **β**（ベータ）で定義します。

この β を用いると、マクスウェル分布の核心部分は、次のように非常にすっきりと表現できます。

この exp(-β*e*) という因子を**ボルツマン因子**（または、より一般的にはギブス因子）と呼びます。これは、**「温度 *T* の熱平衡状態にある系において、ある粒子がエネルギー *e* を持つ確率は、exp(-β*e*) に比例する」**という、統計力学における最も一般的な法則を表しています。この考え方は、気体分子運動論に留まらず、固体中の電子のエネルギー分布や化学反応の速度論など、材料科学のあらゆる分野で登場する非常に重要な概念です。

**【歴史コラム】ルートヴィッヒ・ボルツマンと原子の世界** ボルツマン因子に名を残すオーストリアの物理学者ルートヴィッヒ・ボルツマン（1844-1906）は、物質が原子という離散的な粒子から構成されるという「原子論」の立場から、熱やエントロピーといった熱力学の法則を統計的な確率を用いて説明しようと試みました。彼の有名な公式 *S* = *k*B log *W* は、エントロピー *S* が、系が取りうる微視的な状態の数 *W* の対数に比例することを示し、熱力学と統計力学を繋ぐ橋渡しとなりました。しかし、当時はまだ原子の存在が証明されておらず、彼の理論は多くの科学者から厳しい批判に晒されました。その心労も一因となり、彼は自ら命を絶ってしまいます。皮肉にも、彼の死後、アインシュタインによるブラウン運動の理論的解明などによって原子の存在が確固たるものとなり、ボルツマンの統計力学は物理学の根幹をなす理論として広く受け入れられることになりました。

#### **3.3 マクスウェルの速度分布関数：静止した分子が最も多いのか？**

さて、マクスウェルの速度分布関数 *f*(*v*) の形を改めて見てみましょう。 規格化定数を *A* とすると、と書けます。この関数をグラフに描くと、速度 v=0 のときに最大値を取るガウス関数のような形になります。



このグラフだけを見ると、「気体中では、速度が0、つまり静止している分子の数が最も多い」と誤解してしまいがちです。しかし、これは**完全な間違い**です。

なぜ間違いなのでしょうか？その理由は、私たちが考えているのが3次元の**速度空間**だからです。 分布関数 *f*(*v*) は、特定の速度ベクトル *v* = (*v*x, *v*y, *v*z) を持つ粒子の「位相空間の体積密度」を表しています。速度が厳密に *v* = 0 というのは、速度空間の原点 (0, 0, 0) ただ一点のみを指します。一点の体積はゼロですから、そこに存在する粒子の数もゼロになります。

私たちが実際に知りたいのは、「特定の**速さ**を持つ分子がどれくらいいるか」です。速さ v は速度ベクトル v の大きさ |v| のことです。速さが v から v+dv の微小な範囲にある分子を探すということは、速度空間において、原点を中心とする半径 v の球殻で、厚さが dv の領域に含まれる分子を探すことに相当します。



この球殻の体積 *dV*v は、球の表面積 4π*v*2 に厚さ *dv* を掛けることで近似的に求められます。

したがって、速さが *v* から *v*+*dv* の範囲にある分子の数（あるいはその全確率）は、その速さに対応する分布関数の値 *f*(*v*) に、この球殻の体積 *dVv* を掛け合わせることで得られます。この新しい速さの分布関数を *F*(*v*) とすると、

となります。つまり、速さの分布 *F*(*v*) は、

という形をしています。この関数をグラフに描くと、先ほどの f(v) とは全く異なる形状になります。



* v=0 のとき、*v*2 の項が0になるため、*F*(0)=0 となります。つまり、厳密に静止している分子の割合は0です。
* *v* が小さい領域では、*v*2 の効果が支配的で、確率は *v* とともに増加します。
* *v* が大きい領域では、指数関数 exp(-β*e*) の急激な減少が支配的になり、確率は0に漸近していきます。

結果として、*F*(*v*) は *v*=0 から増加し、ある速度で最大値をとった後、減少していく山形の分布となります。これにより、**気体分子には最も確率の高い「速さ」が存在する**ことがわかります。

#### **3.4 最確速度**

では、最も多くの分子が持つ速さ、すなわち**最確速度 (most probable velocity)** *v*mp はいくつになるのでしょうか。これは、速さの分布関数 *F*(*v*) が最大値をとる *v* を求めればよいので、*F*(*v*) を *v* で微分して0とおくことで計算できます。

ここで C は規格化定数です。計算を実行すると（詳細は演習問題としましょう）、

これを *v* について解くことで、最確速度 *v*mp が得られます。

この式が示す重要なことは、**最確速度は温度 T と分子の質量 m だけで決まる**ということです。温度が高いほど、また分子が軽いほど、分子はより高速で運動します。また、この式をエネルギーの形に変形してみましょう。

これは、最確速度を持つ分子1個の運動エネルギーが、熱エネルギーの指標である *k*B*T* に等しいことを示しています。

**【学習のヒント】3つの代表的な速度** 気体分子の速さには、最確速度 *v*mp の他に、全分子の速さの算術平均である**平均速度 <v>** と、速度の二乗の平均の平方根である**二乗平均平方根速度 *v*rms** があります。これらは積分計算によって求めることができ、一般に *v*mp < <v> < *v*rms という大小関係になります。興味のある学生はぜひ計算に挑戦してみてください。

#### **3.5 マクスウェル分布導出のまとめ**

最後に、マクスウェル分布の導出で用いた仮定とその意味を整理しておきましょう。

1. **対象**: 1種類の単原子分子からなる理想気体を考えました。分子間の相互作用は無視できると仮定しています。
2. **状態変数**: 分子の微視的な状態は、その位置 r = (x, y, z) と速度 v = (*v*x, *v*y, *v*z) だけで一意に決まるとしました。これは古典力学的な描像に基づいています。
3. **ポテンシャル**: 外力が働かない、一様なポテンシャル空間を仮定しました。これにより、分布関数は位置 *r* には依存せず、速度 *v* のみの関数となります。
4. **等方性と独立性**: 空間は等方的であり、分布関数は速度ベクトルの向きに依存しません。また、速度の各成分 *v*x, *v*y, *v*z は互いに独立な確率事象であるとしました。この仮定から、「和の関数（*v*2 = *v*x2 + *vy*2 + *v*z2）が、積の関数（g(*v*x)g(*v*y)g(*v*z)）で表される」という数学的な条件が生まれ、その解が**指数関数** exp(-α*v*2) となることが導かれました。
5. **理想気体の状態方程式との整合性**: 導出した分布関数を用いて計算される圧力などが、マクロな観測事実である理想気体の状態方程式 PV=nRT と一致するように係数 α を決定しました。

#### **補遺：統計力学で用いる数学的道具**

講義の最後に、統計力学の計算で頻繁に用いられる便利な数学的テクニックを2つ紹介しておきます。

##### **A.1 ガウス積分とパラメータによる微分**

統計力学では、exp(-α*x*2) のようなガウス関数を含む積分が頻繁に現れます。基本的な**ガウス積分**の公式は以下の通りです。

この公式を直接使うだけでなく、*x*2, *x*4 などが掛かった形の積分を計算したい場合があります。その際に便利なのが、**積分記号下の微分**というテクニックです。積分の中にパラメータ（この場合は α）が含まれている場合、そのパラメータで両辺を微分することで、新たな積分公式を導出できます。

例えば、上記のガウス積分の両辺を α で微分してみましょう。

左辺は、微分と積分の順序を交換して、

右辺は、

よって、以下の新しい積分公式が得られます。

このように、パラメータで微分する操作は、複雑な積分を直接計算することなく、既知の積分から機械的に導出できる強力なツールです。

**Gauss積分 の導出:**

2次元極座標へ変換: , , 積分範囲 r = [0, ∞]

 ※

##### **A.2 ガンマ関数**

指数関数の積分でも同じテクニックが使えます。

もう一つは**ガンマ関数 Γ(s)** です。これは階乗 n! の概念を、整数 n だけでなく、正の実数（さらには複素数）s に拡張したものです。定義は以下の積分で与えられます。

ガンマ関数には、次のような重要な性質があります。

*s*が整数*n*の場合は であり、Γ関数が階乗の拡張であることがわかります。

この性質を使うと、例えば Γ(3/2) は Γ(1/2 + 1) = (1/2)Γ(1/2) = (√π)/2 のように計算できます。統計力学における様々な期待値の計算で、このガンマ関数が登場します。

**Γ関数**