§3 古典理想気体に対する Maxwell 分布の導出

古典理想気体に対する Maxwell 分布を以下で導出する。これにより,「力学法則に従う多粒子系に確率論を持ち込む」という統計力学の基本思想を理解することを目指す。

考える系は，有限体積の中に閉じ込められた質量 m を持つ N 個の単原子理想気体である。この系の力学的状態は，ある時刻 t_0 における各粒子の位置と運動量 $(\mathbf{r}_j, \mathbf{p}_j)$ $(j = 1, 2, \cdots, N)$ を指定することにより，$t \geq t_0$ において完全に記述される。この系を確率論的に扱うため，ある粒子が時刻 t に状態 $(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ を取る確率密度を $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ で表し，分布関数と呼ぶことにする。以下，時間依存性のない平衡状態の $f = f(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ を，いくつかの仮定に基づいて 力学法則とは無関係に 決定する。

[1] 平衡状態の分布関数に関する基本的仮定

(i) 熱平衡では系は空間的に一様

すなわち，分布関数は位置 $\mathbf{r}$ に依らず，$f = f(\mathbf{p})$ と書ける。

(ii) 分布関数は p の方向に依らず

$\mathbf{p}$ から構成される方向に依存しない物理量として運動エネルギー $\varepsilon_{\mathbf{p}} \equiv \frac{\mathbf{p}^2}{2m}$ がある。上記の仮定により，分布関数は $\varepsilon_{\mathbf{p}} \equiv \frac{\mathbf{p}^2}{2m}$ の関数として $f(\mathbf{p}) = F(\varepsilon_{\mathbf{p}})$ と書けることになる。

(iii) x, y, z 方向の運動は独立事象

この仮定と x, y, z 方向の等価性を用いると，$F(\varepsilon_{\mathbf{p}})$ は，ある一つの関数 ϕ を用いて，

$$F(\varepsilon_{\mathbf{p}}) = \phi(\varepsilon_{p_x})\phi(\varepsilon_{p_y})\phi(\varepsilon_{p_z}), \qquad \varepsilon_{p_x} \equiv \frac{p_x^2}{2m} \tag{1}$$

と書けることになる。

[2] 分布関数 $f(\mathbf{p})$ の決定

以下では上記 (i)-(iii) の仮定に基づいて $f(\mathbf{p})$ を決定する。まず (1) 式で $p_y = p_z = 0$ と置くと，

$$\phi(\varepsilon_{p_x}) = \frac{1}{a^2}F(\varepsilon_{p_x}), \qquad a \equiv \phi(0)$$

となる。これを (1) 式に代入して $\varepsilon_{\mathbf{p}} = \varepsilon_{p_x} + \varepsilon_{p_y} + \varepsilon_{p_z}$ に注意すると，

$$F(\varepsilon_{p_x} + \varepsilon_{p_y} + \varepsilon_{p_z}) = a^{-6}F(\varepsilon_{p_x})F(\varepsilon_{p_y})F(\varepsilon_{p_z}) \tag{2}$$

が得られる。さらに，この式を ε_{p_y} で微分して $\varepsilon_{p_y} = \varepsilon_{p_z} = 0$ と置くと，

$$F'(\varepsilon_{p_x}) = a^{-6}F(\varepsilon_{p_x})F'(0)F(0)$$

となる。ここで $\beta \equiv -a^{-6}F'(0)F(0)$ を導入し，F の独立変数を $\varepsilon_{p_x} \to \varepsilon$ と変更すると，

$$F'(\varepsilon) = -\beta F(\varepsilon) \tag{3}$$

と簡略化される。これは $F(\varepsilon)$ に関する一階の微分方程式であり，変数分離法により

$$F(\varepsilon) = C\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}$$

と容易に解くことができる。ここで C は積分定数である。さらに $\varepsilon_{\mathbf{p}} \equiv \frac{\mathbf{p}^2}{2m}$ を考慮すると，$f(\mathbf{p}) = F(\varepsilon_{\mathbf{p}})$ が

$$f(\mathbf{p}) = C\mathrm{e}^{-\beta p^2/2m} \tag{4}$$

と得られたことになる。$p \to \infty$ で $f(\mathbf{p})$ が有限であるためには，$\beta > 0$ でなければならない。この β を，正の数 $T > 0$ を用いて

$$\beta \equiv \frac{1}{kT}, \qquad k = 1.38 \times 10^{-23}\mathrm{J/K} \tag{5}$$

と表すことにする。このように定義された T は，Kelvin が定義した絶対温度に他ならないことがすぐに明らかになる。k は Boltamann 定数であり，それに Avogadro 数 $N_\mathrm{A} = 6.02 \times 10^{23}$ を掛けた数

$$R \equiv kN_\mathrm{A} = 8.31\ \mathrm{J/K{\cdot}mol} \tag{6}$$

は気体定数と呼ばれる。

(4) 式の定数 C は，以下の規格化条件から決まる。

$$\begin{aligned}
1 &= \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}p_x \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}p_y \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}p_z f(\mathbf{p}) \\
&= C \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}p_x \mathrm{e}^{-p_x^2/2mkT} \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}p_y \mathrm{e}^{-p_y^2/2mkT} \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}p_z \mathrm{e}^{-p_z^2/2mkT} \\
&\qquad\qquad \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-ax^2}\mathrm{d}x = \sqrt{\pi/a} \quad (a > 0) \qquad\qquad \text{：Gauss 積分} \\
&= C(2\pi mkT)^{3/2}
\end{aligned}$$

これより，$C = (2\pi mkT)^{-3/2}$ となる。以上を (4) に代入すると，最終的に分布関数が

$$f(\mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi mkT)^{3/2}}\mathrm{e}^{-p^2/2mkT} \tag{7}$$

と得られた。この分布を Maxwell 分布と呼ぶ。

上記の Maxwell が Newton 力学を全く用いずに導出されたことに注目されたい。その導出の核心は，x, y, z 方向の運動が確率論の独立事象として扱えるとする (1) 式にある。

Maxwell 分布は，希薄気体に関する実験や希薄剛体球系の力学的シミュレーションにより，その正しさが実験・理論両面から確認されている。

[3] 古典理想気体の内部エネルギーと比熱

分布関数 f が求まると，確率論の手続きに従って，色々な物理量の期待値と揺らぎを計算できる。まず内部エネルギー（＝エネルギーの期待値）U を求めよう。これは，分布関数 $f(\mathbf{p})$ に状態 $\mathbf{p}$ のエネルギー $\varepsilon_{\mathbf{p}} \equiv \frac{\mathbf{p}^2}{2m}$ と粒子数 N を掛けて $\mathbf{p}$ 積分を実行することにより，以下のように計

算できる。

$$
\begin{aligned}
U &= N\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}p_x\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}p_y\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}p_z\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2m}f(\mathbf{p})\\
&= \frac{N\beta^{3/2}}{(2\pi m)^{3/2}}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}p_x\frac{p_x^2}{2m}\mathrm{e}^{-\beta p_x^2/2m}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}p_y\mathrm{e}^{-\beta p_y^2/2m}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}p_z\mathrm{e}^{-\beta p_z^2/2m}+(y\,\text{成分})+(z\,\text{成分})\\
&= 3\frac{N\beta^{1/2}}{(2\pi m)^{1/2}}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}p_x\frac{p_x^2}{2m}\mathrm{e}^{-\beta p_x^2/2m}\\
&= 3\frac{N\beta^{1/2}}{(2\pi m)^{1/2}}\left(-\frac{\partial}{\partial\beta}\right)\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}p_x\mathrm{e}^{-\beta p_x^2/2m}\\
&= 3\frac{N\beta^{1/2}}{(2\pi m)^{1/2}}\left(-\frac{\partial}{\partial\beta}\right)\frac{(2\pi m)^{1/2}}{\beta^{1/2}}\\
&= \frac{3N}{2\beta}
\end{aligned}
$$

すなわち，単原子理想気体の内部エネルギーが以下のように求まった。

$$U = \frac{3}{2}NkT. \tag{8}$$

この内部エネルギーは体積に依存せず，本質的に温度のみの関数である。この式より，熱容量 $C_V \equiv (\partial U/\partial T)_V$ が以下のように得られる。

$$C_V = \frac{3}{2}Nk. \tag{9}$$

[4] 古典理想気体の状態方程式

最後に圧力 P の表式を求めよう。一辺 L の立方体中に N 個の単原子理想気体がある状況を考える。その一つの粒子が，運動量 $\mathbf{p}$ を持って運動しているものとすると，この粒子の x 方向の速度は $v_x = p_x/m$ で与えられる。この粒子は，x 軸に垂直な壁の一方に，毎秒 $v_x/2L = p_x/2mL$ 回衝突し，各衝突毎に $2p_x$ の運動量変化を被る。従って，この粒子が壁に及ぼす 1 秒あたり・単位面積あたりの力積は，$2p_x\cdot L^{-2}\cdot p_x/2mL = p_x^2/Vm$ と計算できる。ここで $V\equiv L^3$ は系の体積である。圧力 P は，前述の 1 秒あたり・単位体積当りの力積に粒子数 N と分布関数 $f(\mathbf{p})$ を掛けて $\mathbf{p}$ 積分を実行することにより，以下のように得られる。

$$
\begin{aligned}
P &= \int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}p_x\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}p_y\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}p_z\frac{Np_x^2}{Vm}f(\mathbf{p})\\
&= \frac{2N\beta^{3/2}}{V(2\pi m)^{3/2}}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}p_x\frac{p_x^2}{2m}\mathrm{e}^{-\beta p_x^2/2m}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}p_y\mathrm{e}^{-\beta p_y^2/2m}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}p_z\mathrm{e}^{-\beta p_z^2/2m}\\
&= \frac{2N\beta^{1/2}}{V(2\pi m)^{1/2}}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}p_x\frac{p_x^2}{2m}\mathrm{e}^{-\beta p_x^2/2m}\\
&= \frac{2N\beta^{1/2}}{V(2\pi m)^{1/2}}\left(-\frac{\partial}{\partial\beta}\right)\frac{(2\pi m)^{1/2}}{\beta^{1/2}}\\
&= \frac{N}{V\beta}.
\end{aligned}
$$

すなわち，状態方程式が以下のように得られた。

$$PV = NkT. \tag{10}$$

(10) 式は理想気体の状態方程式に他ならず，(5) 式で導入されたパラメータ T が絶対温度の意味を持つことが明らかになった。

(9) 式と (10) 式は熱力学では実験データから情報を得るしかなかった関係式である。それらが統計力学により微視的に求められた。ここに統計力学の大きな意義がある。しかし，ここでの考察は古典理想気体に対してのみ有効である。以下では統計力学の一般的枠組みを構築し，任意の熱平衡状態を記述できるようにすることを目指す。