

補足2 Maxwell-Boltzmann 分布

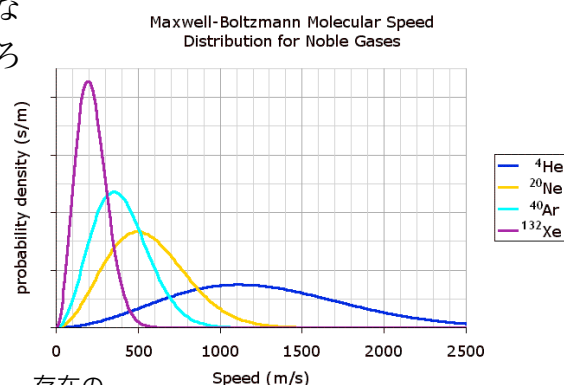
ボルツマン分布を用いた計算は、難しく感じるならば、やらなくてもいいとは思いますが、マテリアル工学科のプログラムでは、いわゆる統計熱力学の基本が勉強できていないように感じているので、皆さんには、是非そのニュアンスだけでも咀嚼してもらって、自分なりに大まかに理解しておいて頂きたい。

熱力学でも、他の分野でも多くの場合、数えきれない多くの粒子を一体として取り扱います。この熱力学基礎でも1つ1つの粒子（分子や原子）を追跡するようなことはせず、全体で圧力、温度、体積という状態量を求めるだけです。

しかし、もう一步踏み込んで、「そのすべての粒子がすべて同じ速度をもって動いているのかといえば、ある程度の分布を持っているのでしょうか」という考え方が妥当でしょう。どうですか？

そして、ある圧力、温度、体積の気体があったとして、熱伝導度とか粘性係数とか粒子の相互作用に起因する性質を知りたい、となれば上述の速度分布はどのようにそれらの物性値に反映されるのでしょうか？ 例えば、エネルギーの高い中間生成物を介するような化学反応を考えた時に、エネルギー分布を考えて、どれくらいの割合の粒子が、中間生成物を生成することができるのか？というようなことを考えてゆくならば、1つ1つの粒子は計算しなくても、エネルギー分布（速度分布）を考慮することで、いろいろなことが、わかってくるのではないのでしょうか。

それで、その一番基本となるエネルギー分布が右図のようなマックスウェル-ボルツマン分布なのです。



では導いてみましょう。

まず、ボルツマン分布は右図のようになっていて、基底状態からエネルギーの高い粒子の割合が指数関数的に減少するという分布で、運動エネルギーを速度で表せばマックスウェル-ボルツマン分布となる。

$$\text{エネルギー } E = \frac{1}{2}mv^2 \text{ を代入} \rightarrow A \left(\frac{1}{2}mv^2 \right) \left(\exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) \right) dv$$

これは、ある速度 v と $v+dv$ の間にあるの粒子の速度エネルギーの合計を表している。そして、ゼロから無限大までの積分値で正規化することで、速度が v と $v+dv$ の間にあるの粒子のエネルギーの全体に対する割合となる。

$$\int_0^\infty A v^2 \left(\exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) \right) dv = 1 \quad \text{より } A \text{ を求める。}$$

ここで、 A の定義が変わっているがそのまま A とする

$$A \left(\frac{m}{2k_B T} \right)^{-3/2} \int_0^\infty v'^2 e^{-v'^2} dv' \text{ となる。 以下は部分積分を1回適用して、積分値}$$

$$A \frac{\sqrt{\pi}}{4} \left(\frac{m}{2k_B T} \right)^{-3/2} \text{ を得る。 よって } A = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2k_B T} \right)^{3/2}$$

$$\text{式を整理する。 } p(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) v^2$$

これがMaxwell-Boltzmann分布で、ある温度の粒子集団の構成粒子のエネルギーの分布を示す