

§ 2 マックスウェルの速度分布則

気体の分子運動論は統計力学の始まりでもある^{2 5)}. マックスウェルが提唱した気体分子の速度分布則は、後に、ボルツマンにより再度検討され、熱力学第2法則、エントロピーの原理を説明する形で展開される。ここでは、19世紀末に登場した気体分子運動論が受容されてゆく歴史的経緯^{1, 2 9)}も紹介しながら、マックスウェルの速度分布則について考える。

2-1) 二乗速度の重み付き平均値の重要性：統計力学のはじまり

前節では、ガス分子を質点として、これに Newton 力学と理想気体の条件をあてはめる“簡単な気体の分子運動論”を考え、圧力 (P)、体積 (V)、全運動エネルギー (E) の間の関係「Bernoulli(ベルヌーイ)の式」を得た。

$$PV = (2/3)E = (2/3)U \quad (1)$$

E はガスの全エネルギーで熱力学の内部エネルギー (U) に当る。この Bernoulli の式と実験的に知られている理想気体の状態方程式 ($PV = \nu RT$) とを比べれば、分子のモル数は ν 、ガス定数は R であるから、

$$E = U = (3/2)\nu RT = 3\nu \times (1/2)RT \quad (2)$$

となった。ボルツマン定数 k_B は、ガス定数 R をアボガドロ数 N_A で割ったもので、 $k_B = R/N_A$ で、“分子一個当たりのガス定数”である。従って、この気体の分子の総個数を N とすると、 $N = \nu \cdot N_A$ であり、(2)は

$$E = U = (3/2)\nu RT = (3/2) \cdot (N/N_A) \cdot RT = 3N \cdot (1/2)k_B T \quad (2')$$

となる。(2)は分子数をモル単位で表現し、(2')は分子数を個数で表現している違いはあるが、内容は同じである。一個の分子が 3 次元空間で並進運動を行う場

合，その速度 $\mathbf{v} = (v_x, v_y, v_z)$ は 3 成分で記述される。 (2') の $3N$ は分子の並進運動での自由度の総数であり， [全自由度 $\times (1/2)k_B T$] が全エネルギーである事を表す。3 次元空間での並進運動の各自由度には， $(1/2)k_B T$ のエネルギーが平等に割り当てられている（エネルギー等分配則）ことになる。

これらの結果を得る過程で，気体分子の平均二乗速度（mean square velocity, $\langle v^2 \rangle$ ）を用いている。ここに重要なポイントがある。速度が， $v_1, v_2, v_3, \dots, v_i, \dots$ である気体分子が、それぞれ、 $n_1, n_2, n_3, \dots, n_i, \dots$ 個存在するとして，気体分子の平均二乗速度を，

$$\langle v^2 \rangle = (n_1 v_1^2 + n_2 v_2^2 + n_3 v_3^2 + \dots + n_i v_i^2 + \dots) / N \quad (3)$$

と定義した。 $\sum_i \frac{n_i}{N} = (1/N) \sum_i n_i = 1$ であることに注意。存在割合に対応する (n_i/N) が各統計的重みで、これらの総和は 1 である。従って，(3)の平均二乗速度は、「存在度の重みを付けて求めた速度二乗の平均値」であると言える。

一方，全分子の運動エネルギーの総和(E)は、

$$\begin{aligned} E &= n_1 \left(\frac{1}{2} m v_1^2 \right) + n_2 \left(\frac{1}{2} m v_2^2 \right) + n_3 \left(\frac{1}{2} m v_3^2 \right) + \dots + n_i \left(\frac{1}{2} m v_i^2 \right) + \dots \\ &= \frac{1}{2} m \{ n_1(v_1^2) + n_2(v_2^2) + n_3(v_3^2) + \dots + n_i(v_i^2) + \dots \} = N \cdot \left(\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle \right) \end{aligned} \quad (4)$$

となるので， $PV = (2/3) \cdot N \cdot [(1/2) \cdot m \langle v^2 \rangle] = (2/3) \cdot E$ の Bernoulli の式が得られた。気体の熱力学的内部エネルギー($U=E$)は， $(1/2) \cdot m \langle v^2 \rangle$ のように「存在度の重みを付けて速度の二乗の平均値」に対応している。即ち，膨大な自由度 $3N$ の分子の並進運動は，たった一つの「速度の二乗の存在度の重み付き平均値」の問題に還元されている。

1 モル= 6.022×10^{23} 個オーダーの分子の集団運動を考える時，全ての分子につ

いて Newton の運動方程式を考え、これらを正確に解くことは事実上不可能である。 10^4 個程度ならばコンピューター計算も可能であろうが、 10^{24} 個となるともう絶望的である。しかし、微視的分子の運動（気体の分子運動）からアボガドロ数個オーダーの分子集合（巨視的物質量）に対する熱力学量を考える場合は、全てのミクロな個別分子の運動を求める必要はなく、速度の 2 乗で与えられる運動エネルギーの「統計的平均値」のみを考えれば良い。気体の内部エネルギーだけではなく他の熱力学量（例えば、エントロピー）も、気体の分子運動から説明しようとする場合、詳しくは後に述べるが、微視的分子の運動パラメータの「統計的平均値」だけが重要となる。個々の分子について Newton の運動方程式を考え、これらを正確に解く必要はない。前節で用いた「平均二乗速度」の議論から、このような状況が推察される。

しかし、「平均二乗速度」の統計的平均値が意味を持つなら、その速度自体の「統計的分布」がどのようなものかは十分に検討されねばならない。一般に、平均値は「統計的分布」を記述する為の一つのパラメーターである。しかし、これ以外にもバラツキを表す「分散」や「偏差」、更に高次の統計パラメーターもある。一般には、平均値だけ与えられても「統計的分布」は確定しない。ところが、巨視的物質に対する熱力学量にとって、実際は、平均値のみが重要であるとの結論になる。巨視的物質が 10^{20} 個オーダーの極めて多数の微視的粒子から成ることが関係しているが、だから何故そうなるかが説明されねばならない。「速度が, $v_1, v_2, v_3, \dots, v_i, \dots$ である気体分子が、それぞれ、 $n_1, n_2, n_3, \dots, n_i, \dots$ 個存在するとする」として、結果的には、平均二乗速度だけを用いた議論が、前節の“簡単な気体の分子運動論”であった。結果は誤りではないにしても、

「気体分子速度の統計的分布はどのようなものか？」については、前節の“簡単な気体の分子運動論”では考えていない。

この気体分子運動速度の統計的分布問題に対する答えを最初に提示したのは、英国人のマックスウェル (C. G. Maxwell, 1831~1879) であった。ところで、前節の議論では、分子と容器の壁との弹性衝突は考えているものの、分子同士の衝突については考えていない。また、熱平衡から、速度の統計分布が時間に依存しないとするのは良いとしても、もし熱平衡が完全には成立していなければ、速度分布関数は時間にも依存することになる。このような分子間衝突の問題や熱平衡が成立していない状態から熱平衡状態に至る過程の問題を明確にしたのは、オーストリア人のボルツマン (L. Boltzmann, 1844~1906) であった。この二人は気体分子運動論、即ち、今日の統計力学の創始者である。

2-2) 統計力学の創始者：マックスウェルとボルツマン

マックスウェルは、土星の環は岩片集合体の安定分布として理解できる事を論じ(1855)、その後、気体分子運動論の問題(1860) や電磁気学の問題(1865)を考察した。電磁気学分野における貢献は偉大で、今日でも「電磁気学のマックスウェル方程式」としてその名は語り継がれている。また、エントロピー増大についての熱力学第2法則を破る「マックスウェルの悪魔」の逆説(1870)を提起している。一方、オーストリアのウィーンに生まれたボルツマンは、マックスウェルより 13 才ほど若い。ボルツマンは、気体分子運動論での分子間衝突問題を考え、速度分布の時間発展 (ボルツマン方程式) から「H 定理」を導き(1872)、熱平衡に至る巨視的物質系のエントロピーとミクロな状態の関連を「ボルツマ

ンの原理」(1877)として明示した。マックスウェルは、量子論が確立する約50年前の1879年11月に47歳で死去している。アインシュタインが南ドイツに生誕したのが1879年の3月14日であるから、マックスウェルはアインシュタインに入れ替わるように死去していると言える。一方、ボルツマンは量子論が始まる直後の1906年9月、保養先のイタリヤで自殺している。62歳であった。体調不良・失明と神経衰弱が原因とされる。

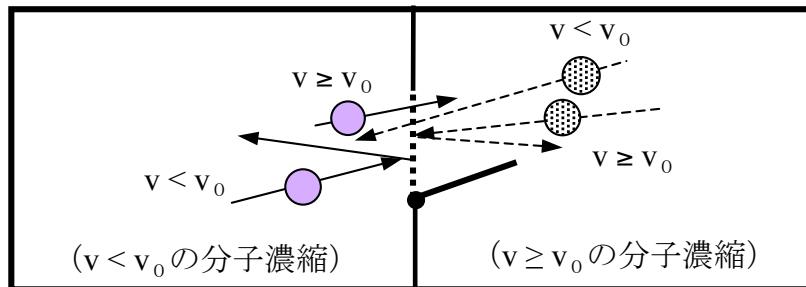
現在では微視的原子・分子が実在するのは当然のことであるが、当時は当然のことではなかった。ボルツマンの終生の論敵となったマッハ（Ernst Mach, 1838~1916）は、「科学の目的は、直接観測出来る現象や事実同士の論理的で、かつ、合理的な関係を提示することであり、実在するか否かが判然としない原子・分子を議論することは誤りである」との立場から、ボルツマンの議論を執拗に攻撃した。マッハの考え方は保守的ではあるが、科学に対する一つの考え方・立場であり、「原子・分子の実在に関する直接的実験事実（例えば、分光学データ、磁性、ブラウン運動など）」の意味が十分に理解されていない段階では、直ちに排除は出来ない。マッハの考え方賛成する人々は多かった。

2-3) 「マックスウェルの悪魔」の逆説とボルツマンへの批判

クラウジウスやケルビン卿（W. トムソン）が熱力学の第2法則を定式化するのは、1850年から1856年にかけてのことである。そして、クラウジウスがエントロピーを提唱するのは1865年のことである。同年にマックスウェルは電磁気学の基本方程式を提唱している。1865年は日本での明治維新の3年前に当る。現在は古典物理学と呼ぶ三分野（力学、電磁気学、熱力学）が出そろったのが

この頃である。しかし、これら三分野の基本原理がどのように相互に関連するかは依然として明確ではなかった。原子が実在するか否かの問題の他に、Newton 力学の「時間反転対称性」とエントロピー増大を意味する熱力学第2法則との関連性をどう理解するかも問題であった。「マックスウェルの悪魔」の逆説²⁾²⁾はこの点に関する議論であり、「Newton 力学が成立する範囲内で、熱力学第2法則とは矛盾する過程を考えることができるのではないか?」との問題提起である。このマックスウェルの問題提起を以下で考えよう。

気体分子で満たされた容器が一定温度 T の熱浴の下に置かれているとする。この容器内部に仕切板を設け、二つの部分に分割する。二つの部分では同一の分子速度分布が実現しているが、個々の分子の速度は様々な値を取っている。



一定温度 T の熱浴

図 2-1. 分子の速度（方向と大きさ）を察知できる「マックスウェルの悪魔」が仕切り板の開閉を操作すると仮定すれば、速度が大きい分子が右側、速度が小さい分子が左側に、それぞれ、濃縮することになる。

次に、その仕切板に開閉器を取り付ける。そして、分子の速度を鋭敏に察知できる「マックスウェルの悪魔」と呼ばれる存在を想定し、その悪魔が仕切板の開閉器を操作すると仮定する（図 2-1）。その悪魔は、特定の速度 v_0 以上で

左から右に運動している分子がその開閉器に接近してくることを察知すると、すばやくその開閉器を開け、その分子を右部分に通す。しかし、その特定速度より低速の分子が左側から来る場合は開閉器は閉じたままにする。また、分子が右側から接近してくる場合は、その特定速度以上であれば閉じたままにするが、接近速度がその速度より小さければ、開閉器を開け、その低速分子を左側に通すものと仮定する。

このような状況を前提にすると、元々は均質ガスが容器全体に分布していても、悪魔が仕切り版を操作し続けることで、仕切り版の左側には低速度分子が集まり、右側には高速分子が集まることになる。この不均質の故、全体のエントロピーは低下する。悪魔は開閉器を操作しているものの、分子に対しては何の仕事もしていない。何の仕事もしていないのに、温度分布の不均質が生じ、全体のエントロピーは低下している。だから、これは熱力学第2法則を破っていると言う訳である。「熱力学第2法則を破ることは許されない」と考える限り、これは逆説の一つである。

ボルツマンは、力学と確率論を結合することで熱力学第2法則は証明出来ると考えた（§4, §6）。しかし、Newton 力学自体からは熱力学第2法則の証明は出来ない。これを論拠とするボルツマンへの批判は、ボルツマンの友人である原子論者ロシュミット（J. Loschmidt, 1821~1895）から提出された（1876）。力学系に作用する力が保存力だけであれば、Newton 力学の「時間反転対称性」から、ある運動に対し常に時間も含めて全て逆の運動が存在しても良い。

$\mathbf{F} = m(d\mathbf{v}/dt)$ で $dt \rightarrow -dt$ と入れ替えれば、この右辺は $m[d(-\mathbf{v})/dt] = -m[d\mathbf{v}/dt]$ であるから、 $m[d(-\mathbf{v})/dt] = -\mathbf{F}$ である。また、 $-\mathbf{F} = m[d(-\mathbf{v})/dt]$ が成立すれば、

$m(d\mathbf{v}/dt) = \mathbf{F}$ も成立する。粒子は元の位置を通って反対の速度で運動し、はじめの状態に戻ることができる。力学 자체は、状態変化が一方向だけに起こるのではなく、その逆方向の変化も許容する。従って、はじめの変化でボルツマンの言うエントロピーが増加するのであれば、許容される逆の運動ではエントロピーは減少せねばならない。エントロピーは常に増大するとの熱力学第二法則に合致しない（ロシュミットの逆説）。

また、フランスの大数学者ポアンカレは1893年に「再帰性の定理」を証明した。即ち、粒子の位置も速度も無限大になることが無ければ、その粒子は、十分な時間の後には、との状態に限りなく接近した状態に戻ることを証明した。この定理を論拠に、ツェルメロ(Zermelo)はボルツマンの議論を批判した。ツェルメロは、後に量子論を提唱することになるベルリン大学のプランク(Max Planck, 1858~1947)の学生であった。ボルツマンは、そのよう変化は許容はされてはいるが、それが実現する確率は著しく小さく、実際は起こりえない。こう考えない限り力学と熱力学第2法則は矛盾すると反論した。しかし、熱力学第2法則を確率論に帰する考えには、大きな反発と抵抗があった。特に、ドイツでは、当時のプランクをはじめ、「熱力学の第一法則、第二法則は絶対的真理」と理解する人々が多数派であった。熱力学に「サイコロを振る」ような確率論を持ち込むボルツマンの主張は、容易に承認されなかった。

また、原子・分子の実在は認めるにしても、これらは「エーテル」が充満する「真空」中を運動しているのであるから、原子・分子は「エーテル」とエネルギーの交換しているはずで、「エーテル」を抜きにしたボルツマンの議論では、エントロピーに関する熱力学第2法則を説明出来ないとの反論も提出され

た。このような繰り返されるボルツマンへ批判との戦いが、ボルツマンを自殺に追いやる遠因であったに違いない。「エーテル」問題の解決は、アインシュタインの相対性論（1905）が公認された後である。また、ジラードが「マックスウェルの悪魔」の存在を否定するのも 1929 年のことである。これは後の「情報のエントロピー」⁴²⁾に関する議論の先駆となった。

今日の統計力学の議論では原子論と量子論を前提としているが、力学と確率論を結合することで、熱力学第 2 法則は証明出来るとしたボルツマンの考え方は結局は支持され、現在も生き残っている。量子力学は Newton 力学を内包し、力学と確率論の不可避な結合は、量子力学自体がそれを体現する。今日の統計力学では、古典論的粒子に対する「マックスウェル-ボルツマン分布」との用語を用い、この二人の統計力学創始者の功績たたえている。しかし、「マックスウェル-ボルツマン分布」は単なる儀礼ではなく、後に説明するように、量子論的実在系の場合に対しても十分良い近似分布則を与える（§ 14）。まず、統計力学の始まりとなった「マックスウェルの速度分布則」から考えよう。

2-4) マックスウェルの速度分布則

前節の“簡単な気体分子運動論”では、**a)**「速度が $v_1, v_2, v_3, \dots, v_i, \dots$ である気体分子が体積 V の中に、それぞれ、 $n_1, n_2, n_3, \dots, n_i, \dots$ 個存在する」とするとして平均二乗速度を定義し、さらに、**b)**「熱平衡にある気体の性質は等方的で 3 方向は区別できず、3 成分の平均二乗速度は相互に等しい」と仮定し、エネルギー等分配則を得た。マックスウェルは、速度分布則を導くために、この**a), b)**の仮定を前提にし、さらに**c)**「各速度成分 (v_x, v_y, v_z) の統計分布は、それ自身の値のみに依って決まり、他の成分の値には依存しない」との仮定を置いた。

(2-4-1) 速度分布関数は指數関数

体積 V の中に N 個の同一気体分子があるとする。そして、速度ベクトルの各成分がそれぞれ微小区間 $(v_x, v_x + dv_x), (v_y, v_y + dv_y), (v_z, v_z + dv_z)$ であるような“3 次元速度ベクトル空間”的微小体積を考え、これを $dv_x dv_y dv_z = d^3 \mathbf{v}$ と表記する。そして、この微小体積要素に入る分子数を $n(v_x, v_y, v_z) = n(\mathbf{v})$ とすると、そのような分子数は、微小体積要素を十分に小さくしてゆけば、その体積要素に比例するであろうから、

$$n(\mathbf{v}) = f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = f(\mathbf{v}) d^3 \mathbf{v} \quad (5)$$

と表現する。この比例係数にあたる $f(\mathbf{v})$ を速度分布関数と呼ぶ。

速度空間と速度分布関数 $f(\mathbf{v})$ の考え方とは、速度の 3 成分の値によって指定される箱の中に入る分子数を考えたものであり、分子の位置（座標の箱）についての頻度を考えている訳ではない。わざわざ「速度空間」というのは、このことに基づく。

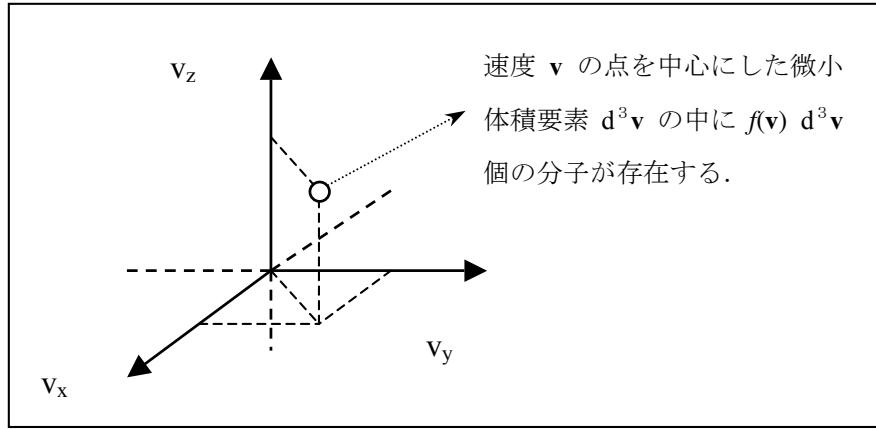


図 2-2. 速度空間と速度分布関数 $f(\mathbf{v})$

全分子数 N は、 $f(\mathbf{v}) = f(v_x, v_y, v_z)$ を $\mathbf{v} = (v_x, v_y, v_z)$ の全範囲にわたって積分したもの、即ち、速度の 3 成分で区分した箱の分子数を全部足す訳だから、全分子数に等しいはずで

$$N = \int f(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v} = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\mathbf{v}) dv_x dv_y dv_z \quad (6)$$

となる。各速度成分はどのような値でも取りうるを考え、積分の範囲は $-\infty$ から $+\infty$ となる。一方、b)の仮定より、微小区間 $(\mathbf{v}, \mathbf{v}+d\mathbf{v})$ に入る $f(\mathbf{v})d^3\mathbf{v}$ 個の分子数は、どの方向でも全て同じであるから、速度分布関数 $f(\mathbf{v})$ は速度ベクトル $\mathbf{v} = (v_x, v_y, v_z)$ の大きさ ($v = |\mathbf{v}|$) のみに依存する。これは v^2 の関数と見なすこともできるから、 $v^2 = (v_x)^2 + (v_y)^2 + (v_z)^2$ として、

$$f(\mathbf{v}) = f(v_x, v_y, v_z) = F(v^2) \quad (7)$$

と表現できる。さらに、c) の仮定より、 v_x の分布関数を $g(v_x)$ とすれば、その値が区間 $(v_x, v_x + dv_x)$ に入る分子数は $g(v_x)dv_x$ のみに比例し、 v_y, v_z には依存しないと考える。 v_y と v_z の分布についても同じことが言えるので、結局

$$f(\mathbf{v}) = F(v^2) = g(v_x) \cdot g(v_y) \cdot g(v_z) \quad (8)$$

となる。比例定数に当るものは、関数 g に組み込まれているとし、以下のように考える。**b)の仮定より**、分布関数 g は 3 成分で同じである。 $g(0) = a$ として、 $v_y = 0, v_z = 0$ の場合を考えると、(8)は

$$F(v_x^2) = a^2 \cdot g(v_x) \rightarrow g(v_x) = (1/a^2) \cdot F(v_x^2) \quad (9)$$

となる。同様にして、

$$g(v_y) = (1/a^2) \cdot F(v_y^2), \quad g(v_z) = (1/a^2) \cdot F(v_z^2) \quad (10)$$

である。(9),(10)を(8)に代入して、

$$F(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = (1/a^6) \cdot F(v_x^2) \cdot F(v_y^2) \cdot F(v_z^2) \quad (11)$$

となる。ここで、 $v_x^2 = \xi, v_y^2 = \eta, v_z^2 = \zeta$ と表記すると、(11)は

$$F(\xi + \eta + \zeta) = (1/a^6) \cdot F(\xi) \cdot F(\eta) \cdot F(\zeta) \quad (12)$$

となる。独立変数の和の関数値が個々の独立変数の関数値の積に等しい。これは F が指数関数であることを意味する。

具体的には、(12)の両辺を η で偏微分し、その後に $\eta = \zeta = 0$ と置くことで分布関数 F を決めることができる。

$$\frac{\partial F(\xi + \eta + \zeta)}{\partial \eta} = (1/a^6) \cdot \frac{\partial}{\partial \eta} [F(\xi) \cdot F(\eta) \cdot F(\zeta)]$$

$\xi + \eta + \zeta = c$ とすると、左辺の偏微分は $\frac{\partial F(c)}{\partial c} \cdot \frac{\partial c}{\partial \eta} = F'(c) \cdot 1$ となり、右辺は

$$\frac{\partial}{\partial \eta} [F(\xi) \cdot F(\eta) \cdot F(\zeta)] = F(\xi) \cdot F'(\eta) \cdot F(\zeta)$$

である。ここで $\eta = \zeta = 0$ とすると、

$$F'(\xi) = (1/a^6) \cdot F(\xi) \cdot F'(0) \cdot F(0)$$

である。はじめに $g(0) = a$ としたから、(9)を用いて、 $g(0) = a = (1/a^2) \cdot F(0)$ と

なり， $F(0) = a^3$ である。これを使えば，

$$F'(\xi) = (1/a^3) \cdot F'(0) \cdot F(\xi)$$

となる。この右辺で $(1/a^3) \cdot F'(0)$ は定数であるから，これを $(1/a^3) \cdot F'(0) = -\alpha$ とおけば， $F'(\xi) = -\alpha \cdot F(\xi)$ であり，この解は

$$F(\xi) = A e^{-\alpha \xi} \quad (13)$$

である。はじめの (7) に戻れば，

$$f(\mathbf{v}) = f(v_x, v_y, v_z) = F(v^2) = A e^{-\alpha v^2} = A e^{-\alpha(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} \quad (7')$$

となり指數関数である。(7') は $\mathbf{v} = (v_x, v_y, v_z)$ の関数でもあり，また $v^2 = (v_x)^2 + (v_y)^2 + (v_z)^2$ の関数でもある。 $A e^{-\alpha v^2}$ の形になっており，単なる指數関数ではなく，ガウス分布の式になっている。(ガウス分布については，付録 3-5 で議論しているので参考されたい。) これを(6)に代入すると

$$N = \int_{\mathbf{v}} f(\mathbf{v}) d^3 \mathbf{v} = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} F(v^2) dv_x dv_y dv_z = A \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z \quad (14)$$

となるので，第二の三重定積分で N を割れば，任意係数 A を決めることができる。

(2-4-2) ガウス積分を使い定数 A と α を決める

その為にはこの三重の定積分を求める必要がある。この積分は， (x, y, z) 直交座標系で表現した $\mathbf{v} = (v_x, v_y, v_z)$ を，極座標系の値 (v_r, θ, φ) に変換することで， v_r だけの定積分になる。両座標系の相互変換の関係は，

$$v_x = v_r \cdot \sin\theta \cdot \cos\varphi, \quad v_y = v_r \cdot \sin\theta \cdot \sin\varphi, \quad v_z = v_r \cdot \cos\theta$$

だから， $v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = v_r^2$ であり， $v_r = v$ の意味である。体積素片は

$$dv_x dv_y dv_z = v_r^2 \sin\theta dv_r d\theta d\varphi \quad (0 \leq v_r \leq +\infty, \quad 0 \leq \theta \leq \pi, \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi)$$

であり(付録2),

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z = \int_{v_r=0}^{\infty} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} e^{-\alpha v_r^2} \cdot v_r^2 \sin \theta d\theta dv_r d\theta d\varphi$$

と変換される. この右辺での角度 (θ, φ) に関する積分を先に済ますと,

$$\int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \sin \theta d\theta d\varphi = \int_{\theta=0}^{\pi} \sin \theta \left(\int_{\varphi=0}^{2\pi} d\varphi \right) d\theta = 2\pi \int_{\theta=0}^{\pi} \sin \theta d\theta = 4\pi$$

であるので, 左辺は結果的に, $4\pi \int_{v_r=0}^{\infty} e^{-\alpha v_r^2} \cdot v_r^2 dv_r$ となる. 故に, 速度ベクトルの大きさ ($v_r = v$) だけを用いて,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z = 4\pi \int_{v_r=0}^{\infty} e^{-\alpha v^2} \cdot v^2 dv \quad (15)$$

である. これはガウス積分として知られている次の結果(付録1),

$$I_2 = \int_0^{+\infty} x^2 \cdot e^{-\alpha x^2} dx = \frac{\pi^{1/2}}{4\alpha^{3/2}} \quad (16)$$

を用いて,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z = \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{3/2} \quad (17)$$

となる. 従ってAは,

$$A = N / \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{3/2} = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} \cdot N \quad (18)$$

であり, (7), (7') は, 結局,

$$f(\mathbf{v}) = F(v^2) = A e^{-\alpha v^2} = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} \cdot N \cdot e^{-\alpha(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} \quad (19)$$

となる.

次に α を決めよう. (19)の両辺に $(dv_x dv_y dv_z)$ を掛けた結果は, 速度成分が (v_x, v_y, v_z) である分子の個数である. また, それらの各分子は $(1/2) \cdot m \cdot (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$ の運動エネルギーを持つから, 全運動エネルギーEは, 次の三重の定積分である.

$$E = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} \cdot N \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\frac{1}{2} \cdot m \cdot (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \cdot e^{-\alpha(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} \right] dv_x dv_y dv_z \quad (20)$$

右辺の被積分関数である $(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \cdot e^{-\alpha(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}$ は, $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ を使えば,

$$(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \cdot e^{-\alpha(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} = v^2 \cdot e^{-\alpha \cdot v^2}$$

となる. (20)の三重定積分は, (15) でやったように速度空間の直交座標系を極座標系へ変換することで, (20)は $v_r = v$ だけの積分になる.

$$\begin{aligned} E &= \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} \cdot N \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\frac{1}{2} \cdot m \cdot (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \cdot e^{-\alpha(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} \right] dv_x dv_y dv_z \\ &= \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} \cdot N \cdot \left(\frac{1}{2}m\right) \cdot \int_0^{+\infty} v^2 \cdot e^{-\alpha \cdot v^2} \cdot 4\pi v^2 dv \end{aligned} \quad (21)$$

ガウス積分の次の結果(付録 1)

$$I_4 = \int_0^{+\infty} x^4 \cdot e^{-\alpha \cdot x^2} dx = \frac{3\pi^{1/2}}{8\alpha^{5/2}}$$

を使うと, (21)は次のようになる.

$$\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} \cdot N \cdot \left(\frac{1}{2}m\right) \cdot \int_0^{+\infty} v^2 \cdot e^{-\alpha \cdot v^2} \cdot 4\pi v^2 dv = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} \cdot N \cdot \left(\frac{1}{2}m\right) \cdot 4\pi \cdot \frac{3\pi^{1/2}}{8\alpha^{5/2}}$$

結局, 全運動エネルギーは,

$$E = \frac{3m}{4\alpha} \cdot N \quad (22)$$

であることが判る. 一方, 前節では, 速度分布は決めなかつたものの, 平均二乗速度と理想気体の状態方程式を比べることで, (2') $E = U = 3N \cdot (1/2)k_B T$ を得ている. これと(22)を比べると,

$$\alpha = \frac{1}{2}m \cdot \frac{1}{k_B T} \quad (23)$$

であることが判る. (19) の速度分布関数に(23)を代入すると,

$$f(v_x, v_y, v_z) = F(v^2) = \left(\frac{m}{2\pi \cdot k_B T}\right)^{3/2} \cdot N \cdot \exp\left[-\left(\frac{1}{k_B T}\right) \cdot \frac{m}{2}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)\right] \quad (24)$$

となる。これは、マックスウェルの速度分布関数であり、マックスウェルの速度分布則を表す。ボルツマンは後に、より一般的な立場から同一の結論を導いたので、マックスウェル-ボルツマンの速度分布則とも呼ばれる

(15)に注意して、速度ベクトルの大きさ（速さ、 $v_r = v$ ）の分布関数を $n(v)$ とすると、 $n(v)$ と dv の積、

$$n(v)dv = 4\pi \cdot v^2 \cdot \left(\frac{m}{2\pi \cdot k_B T}\right)^{3/2} \cdot N \cdot \exp\left[-\left(\frac{1}{k_B T}\right) \cdot \frac{m}{2}v^2\right]dv \quad (25)$$

は、速さが $(v, v+dv)$ の範囲に入る分子数を与える。(14)の総分子数 N は、

$$N = \int_0^\infty n(v)dv = \int_0^\infty 4\pi \cdot v^2 \cdot N \cdot \left(\frac{m}{2\pi \cdot k_B T}\right)^{3/2} \cdot \exp\left[-\left(\frac{1}{k_B T}\right) \cdot \frac{m}{2}v^2\right]dv \quad (26)$$

である。この $n(v)$ 、

$$n(v) = 4\pi \cdot v^2 \cdot \left(\frac{m}{2\pi \cdot k_B T}\right)^{3/2} \cdot N \cdot \exp\left[-\left(\frac{1}{k_B T}\right) \cdot \frac{m}{2}v^2\right], \quad (27)$$

もマックスウェル-ボルツマンの速度分布則と呼ばれる。ここでの確率変数は、(24)の場合の「速度ベクトル」ではなく、「速度ベクトルの絶対値=速さ」である。(27)は本来、「マックスウェル-ボルツマンの速さ分布則」と呼ぶべきものである。

一方、(26)の両辺を N で割れば、

$$1 = \int_0^\infty \frac{n(v)}{N} dv = \int_0^\infty 4\pi \cdot v^2 \cdot \left(\frac{m}{2\pi \cdot k_B T}\right)^{3/2} \cdot \exp\left[-\left(\frac{1}{k_B T}\right) \cdot \frac{m}{2}v^2\right]dv$$

である。従って、 $\frac{n(v)}{N} = p(v)$ は、 $1 = \int_{v=0}^\infty p(v)dv$ である。 $\frac{n(v)}{N} = p(v)$ 自体は、一つの分子が速さ $(v, v+dv)$ の範囲に見出される確率を意味する。

$$p(v) = \frac{n(v)}{N} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \cdot v^2 \cdot \exp\left[-\left(\frac{1}{k_B T}\right) \frac{m}{2} v^2\right] \quad (28)$$

の形となる。これもマックスウェルの速度分布則の表現法の一つになる。 $n(v)$ でも $\frac{n(v)}{N} = p(v)$ でも、確率変数は「速度の大きさ」であることに注意。初めに (5)で定義した速度分布関数 $f(v_x, v_y, v_z) = f(\mathbf{v})$ は(24)であり、そこでの確率変数は「速度ベクトルの 3 成分」である。

$$\begin{aligned} f(v_x, v_y, v_z) &= f(\mathbf{v}) \\ &= \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \cdot N \cdot \exp\left[-\left(\frac{1}{k_B T}\right) \cdot \frac{m}{2} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)\right] \end{aligned} \quad (24)$$

速度分布則の具体的表現は、(24), (27), (28)で違うので、それぞれの意味を再度確認してほしい。(14)より、 $N = \int_{\mathbf{v}} f(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v}$ であるから、(24)右辺を速度空間全体にわたって積分すれば全分子数 N となる。両辺を全分子数 N で割ると、

$$1 = \int_{\mathbf{v}} \frac{f(\mathbf{v})}{N} d^3\mathbf{v} \quad (29)$$

である。ここで、 $\frac{f(\mathbf{v})}{N} = p(\mathbf{v})$ と定義すると、 $1 = \int_{\mathbf{v}} p(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v}$ であるから、

$$p(\mathbf{v}) = \frac{f(\mathbf{v})}{N} = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \cdot \exp\left[-\left(\frac{1}{k_B T}\right) \cdot \frac{m}{2} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)\right] \quad (30)$$

は、3 次元速度空間の点 \mathbf{v} を中心にした微小な速度空間の体積要素 $d^3\mathbf{v} = dv_x dv_y dv_z$ の中に、一つの分子が見出される確率を意味する。(28)の $p(v) = \frac{n(v)}{N}$ との違いを再度確認してほしい。