§3 分子衝突と速度分布

§1では、分子間の相互作用(分子衝突)は事実上無視出来ると仮定し、分子間の衝突を露に考えないで、器壁での衝突のみから気体分子運動を考えた. しかし、もし、分子衝突が起こらず、器壁との弾性衝突だけが起こっているなら、各分子は運動方向は変化するものの、初期速度の大きさは時間が経過しても変化しない.これでは、分子間のエネルギー交換は生じないので、ガスは均質化されないはずである.だから、分子衝突をどうしても考えねばならない.

3-1) 器壁と分子の衝突と分子同士の衝突

容器の体積が十分に大きくなるに従い、分子と容器の壁との衝突は次第に重 要ではなくなるに違いない. 十分に大きな容器では、§1で考えた分子と容器 の壁との衝突は何の意味があるのだろうか?「容器の壁」は、圧力を計測する 際の「圧力センサーの壁」に置き換えて考えれば良い. 容器自体が大きくなる と、確かに、その容器自体の壁と分子の衝突確率は小さくなる. しかし、巨大 容器中の気体であっても、その圧力を知ろうとすれば、その容器に圧力測定用 のゲージ(圧力センサー)を接続して、その圧力値を読み取らねばならない. その場合、「圧力センサー)を接続して、その圧力値を読み取らねばならない. その場合、「圧力センサーの壁」と気体分子の衝突が、§1で考えた分子と容器 の壁との衝突に当る. 圧力センサーで圧力測定をしない限り、容器の壁との衝 突は重要ではないので、気体分子同士の衝突を、分子と容器壁との衝突とは切 り離して考えることができる. 以下ではこのような立場から分子衝突だけを考 える.

35

3-2) 気体分子の数密度, 衝突回数,平均自由行程

単位体積当りの気体分子数が n_{ρ} であるような大きな容器中の均質な低密度気体を考える. n_{ρ} は粒子数密度,又は、数密度 (number density)と呼ばれる.この数密度に各分子の質量を掛ければ通常の密度,**質量密度**になる.このような気体中で、vの速度を持ち、ある方向に運動する分子一個を考える.図 3-1 に示すように、速度の大きさv、半径 d_0 の球状分子が、時間 Δ tの間に滞在する円筒状領域体積は、 $\sigma \cdot v \cdot \Delta t$ である.もし、この領域に他の分子が存在すれば、必ず分子間衝突が起こる.他の分子が1個あれは1回の衝突、2個あれば2回の衝突、・・・と考える. 円筒状体積 $\sigma \cdot v \cdot \Delta t$ の中に存在する分子数は、



図 3-1. 速度 v, 半径 d₀の球状分子が Δt の時間内に滞在する円筒状領域.

粒子密度 n_{ρ} とその体積 σ ・v・ Δt の積で与えられる.これを Δt で割れば、単位時間内の分子の衝突回数(ω_{c})となる、

$$\omega_c = n_\rho \cdot \sigma \cdot v \approx n_\rho \cdot \pi d_0^2 \cdot v \,. \tag{1}$$

この単位時間内の衝突回数 ω_c を推定するために、 n_ρ, d_0, v に代表的な値を代入してみよう. 数密度は 1 気圧、273.15K の理想気体を考えて、

$$n_{\rho} = \frac{1 \,(\text{mol})}{22.4 \,\text{x1000} \,(\text{ml})} = \frac{6.02 \,\text{x10}^{23}}{2.24 \,\text{x10}^4 \,(\text{ml})} = 2.69 \,\text{x10}^{19} (cm)^{-3}.$$
 (2)

 d_0 としては、Ar で知られている値、 $2^{A}=0.2 \text{ nm}=2x10^{-8} \text{ cm}$ を用いてみる.

$$\sigma \approx \pi d_0^2 \approx 1.2 \times 10^{-15} \text{ cm}^2.$$
(3)

となる. 分子の速度 v については, エネルギー等分配則 [§1の(20)]

$$\overline{\varepsilon} = \frac{1}{2}m < v^2 >= \frac{1}{2}m\{\langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle\} = \frac{3}{2}k_BT$$

を用いて、 $v_{(th)} = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$ として推定する.エネルギー等分配則を用いて推定したこの分子速度は**熱平均速度**と呼ばれる.

$$v_{(th)} \equiv \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \left(\frac{2}{m} \cdot \frac{3}{2} k_B T\right)^{1/2}.$$
 (4)

T=273.15K,mはArの原子量 39.95を用いて,m=39.95 g/N_A である.

$$v_{(th)} \approx 272(m/s) = 2.72 \times 10^4 (cm/s)$$
 (5)

となる.従って、毎秒の衝突回数は

$$\omega_{c} = n_{\rho} \cdot \sigma \cdot v \approx 2.69 \times 10^{9} (cm)^{-3} \cdot 1.2 \times 10^{-5} (cm)^{2} \cdot 2.72 \times 10^{4} (cm/s)$$
$$\approx 8.78 \times 10^{8} (s^{-1}) \approx 10^{9} (s^{-1}) \tag{6}$$

となる.毎秒の衝突回数は10°となり、常識的な数字よりも遥かに大きな値であり、確かに、分子は何回も衝突していることになる.分子間衝突を無視するのは適切ではないことが判る.

ところで、単位時間内の分子の衝突回数(ω_c)の逆数($\lambda_c = 1/\omega_c$)を考える と、これは衝突から次の衝突までの平均的な時間を与え、

$$\lambda_{c} = 1/\omega_{c} = \frac{1}{n_{\rho} \cdot \sigma \cdot v_{(th)}} \approx 10^{-9} (s).$$
⁽⁷⁾

となる.「衝突間の平均時間」と呼ばれる.

一方,分子が別の分子と距離 doにある時間は,

$$\lambda_d = \frac{d_0}{v_{(th)}} \approx 10^{-12} (s) \tag{8}$$

となる.これは「衝突の継続時間」と見なすことができる.

「衝突間の平均時間 $(\lambda_c = 1/\omega_c)$ 」と「衝突の継続時間 $(\lambda_d = d_0/v_{(th)})$ を比べると、

$$\lambda_c \approx 10^{-9}(s) \implies \lambda_d \approx 10^{-12}(s) \tag{9}$$

であり、「衝突間の平均時間」は「衝突の継続時間」より 1000 倍長いことが判 る.即ち、分子にとっては、「衝突状態にある時間」に比べ、衝突なしに「自由 に運動する時間」が圧倒的に長い.

このことより、熱平均速度 $v_{(th)} = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$ に「衝突間の平均時間 $(\lambda_c = 1/\omega_c)$ 」を掛けて得られる「自由に運動する距離」は、平均自由行程 $(l_m: \text{ mean free pass})$ と呼ばれる.

$$l_m = v_{(th)} \cdot \lambda_C = \frac{1}{n_\rho \cdot \sigma} \tag{10}$$

この平均自由行程は、粒子の数密度と分子の幾何学的大きさのみに依存し、速度や温度には依存しない.上記の(2)-(5)の数値を使うと、

$$l_m \approx 3 \times 10^{-5} (cm) \approx 1.5 \times 10^3 \cdot d_0$$

となる.分子は、それ自身のサイズの1000倍程度の距離を、衝突無しに運動すると言える.

3-3) 分子の二体衝突

大きな容器中の低密度の均質な気体を考えると,分子同士の衝突は二体衝突が

主体で、三体衝突や四体以上の衝突が起こる確率は小さいはずである.従って ここでは、気体分子の二体衝突だけを考える.更に問題を簡単にする為に、衝 突は弾性衝突として取り扱い、各分子の質量が m である同一種類の分子からな る気体を考える. そして、番号1、2を付けた 2 個の分子が弾性衝突すると する.衝突前のそれぞれの速度を(v₁, v₂)、衝突後の速度を (v₁', v₂')、とする. 弾性衝突であるから、衝突前と衝突後でエネルギーは保存されるから、

$$\frac{1}{2}m[(\mathbf{v}_1)^2 + (\mathbf{v}_2)^2] = \frac{1}{2}m[(\mathbf{v}_1')^2 + (\mathbf{v}_2')^2]$$

であり、弾性衝突のエネルギー保存則から

$$(\mathbf{v}_1)^2 + (\mathbf{v}_2)^2 = (\mathbf{v}_1')^2 + (\mathbf{v}_2')^2$$
(11)

となる.また,運動量保存則も成立するので,

$$m(\mathbf{v}_1 + \mathbf{v}_2) = m(\mathbf{v}_1' + \mathbf{v}_2')$$

であり,

$$\mathbf{v}_1 + \mathbf{v}_2 = \mathbf{v}_1' + \mathbf{v}_2' \tag{12}$$

も成立する. 速度が(\mathbf{v}_1 , \mathbf{v}_2)である二つの分子が単位時間内に衝突する頻度は, 各速度を有する分子数 $f(\mathbf{v}_1)d^3\mathbf{v}_1 \geq f(\mathbf{v}_2)d^3\mathbf{v}_2$ の積に比例しなければならない. た だし, $f(\mathbf{v})$ は§2で議論した速度分布関数である. 気体全体は熱平衡状態にあ るとすると,各分子の運動速度は衝突により刻々変化しても良いが,速度分布 関数自体は時間と共に変化せず,常に一定でなければならない. その為には, $(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2) \rightarrow (\mathbf{v}_1', \mathbf{v}_2')$ の衝突頻度は,この逆の衝突 $(\mathbf{v}_1', \mathbf{v}_2') \rightarrow (\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2)$ の衝突頻 度と釣り合っている必要がある.これは,

$$f(\mathbf{v}_1)d^3\mathbf{v}_1 \cdot f(\mathbf{v}_2)d^3\mathbf{v}_2 = f(\mathbf{v}_1')d^3\mathbf{v}_1' \cdot f(\mathbf{v}_2')d^3\mathbf{v}_2'$$
(13)

が成立することである.詳しくは \S 4で再論するが,衝突頻度を決める比例係数(衝突断面積)は両衝突で等しく,また,速度空間の体積要素の積も等しく, $d^3\mathbf{v}_1 \cdot d^3\mathbf{v}_2 = d^3\mathbf{v}_1' \cdot d^3\mathbf{v}_2$, であるので,(13)は

$$f(\mathbf{v}_1) \cdot f(\mathbf{v}_2) = f(\mathbf{v}_1') \cdot f(\mathbf{v}_2') \tag{14}$$

であることである.これは**個別衝突の釣り合い条件**と呼ばれる.個々の分子速 度の方向は衝突により,様々に変化するが,(11)と(14)が同時に成立することに より,速度分布関数は,Aとαを定数として,

$$f(\mathbf{v}) = A \exp(\pm \alpha \mathbf{v}^2) \tag{15}$$

の関数に限られ、時間変化することはなく常に一定である.

速度空間での $f(\mathbf{v})$ については図 1-1 で述べたが、図 1-1 のままでは $f(\mathbf{v})$ の値を 図示出来ない.しかし、例えば v_z 軸に垂直な面を指定して、"3次元分布関数" の一つの断面を考えると、 $f(\mathbf{v})$ の値も図示できる(図 3-2).



図 3-2. v_x-v_y 面で見た速度分布関数 f(v)

等方的で定常的な速度分布を考えているので,各軸上での速度成分の値は左 右対称で,図 3-2の f(v)は,v_z軸に関する任意角度の回転に対しても対称でなけ ればならない.また, $f(\mathbf{v})d\mathbf{v}$ は速度 \mathbf{v} の分子数を与えるので,明らかに $f(\mathbf{v})\geq 0$ である.しかし,もし速度成分が±∞とすると,エネルギーが∞となる分子を認めることになる.だから,そのような分子は存在しないはずであり, $f(\mathbf{v} \rightarrow \pm \infty) \rightarrow 0$ である.従って,(5)は, $\alpha > 0$ であり,

$$f(\mathbf{v}) = A \exp(-\alpha \mathbf{v}^2) \tag{6}$$

でなければならない.これは、§2で得たマックスウェルの速度分布則 §2-(24) のことである.

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

§2での議論では、分子の二体衝突を考えていない、しかし、二体弾性衝突を考えても同じ結果となる。

このように、等方的でかつ定常的な速度分布を仮定することは、§2-(24)を仮 定することと同じである.元々、マックスウェルは速度分布則を"証明"した 訳ではない.マックスウェルは速度分布則を提案したのである.しかし、二体 衝突を考えることでも同じ結果が得られる.ただし、ここでの分子の二体衝突 は、"弾性衝突"を仮定している.また、3体衝突以上の高次衝突は無視してい るので、§2-(24)は、近似による理論式である.この理論式が本当に現実分布を 表現しているかどうかは、速度分布の直接的測定データ又は間接的な実験デー タと比べることで判断すべきである.間接的な実験データとしては、理想気体 の状態方程式を§1、§2 で既に使っている.またボルツマンによる衝突の議論 も熱力学第2法則につながるもので、間接的証明と言える.ボルツマンによる

41

分子速度分布の直接的測定結果との対比を考える.

3-4) マックスウェルの速度分布則の実験的検証

マックスウェルやボルツマンが生存していた19世紀末から20世紀初めの段 階では、気体速度分布の理論式 §2-(24)を分子速度の直接的測定値と比べること はできなかった.しかし、1920-1940年代になると、「小孔から真空中への分子 噴出流」(Knudsen 流とも呼ばれる)を利用した実験的研究(図 3-3)が行われる ようになり、速度分布の直接比較ができるようになった.

高温容器中のガス分子はあらゆる方向を向いて運動しているので、小孔から 外部に噴出する分子の方向も2πの立体角の範囲内で様々に異なる.そこで、



図 3-3. 分子噴出流 (Knudsen 流)

噴出口の外部にスリットを置き,特定の方向に絞り込んだガス流を取り出す. しかし,噴出小孔やスリットの面積は有限であるから,絞り込んだ分子噴出流 は平行流でなく,微小立体角(dΩ)で噴出するガス流である.そのような場合, 分子流はマックスウェルの速度分布則を用いてどのように表現できるだろう か?

図 3-4 には、微小立体角 dΩ内を通り、単位時間内に微小断面積ΔS を通過する 分子数を考える為の微小円筒が描いてある. 微小断面積ΔS の外向き法線を速 度空間の極座標系の z 軸方向に取り、速度ベクトルを (v, θ, φ) で表す. そし て、微小立体角 dΩ内を通り、単位時間内に微小断面積ΔS を通過する分子数を 考える. 図 3-4 の微小円筒は、底面積ΔS, 長さ vΔt で、その中心軸の方向は (θ, φ) である. 時間 t において、この微小円筒内に存在する分子は、時間Δt の後に 必ず微小断面積ΔS を通過するかこの面に到達するはずである. この微小円筒の 体積ΔV は、

$$\Delta V = (\Delta S) \cdot (v \Delta t) \cdot \cos \theta \tag{17}$$

である.



図 3-4. 微小立体角 dΩ内を通り,単位時間内に微小断面積 ΔS を通過する分子数を考える為の微小円筒体積.

一方,微小円筒での分子の数密度を n_{ρ} とする時,速度空間での極座標系体積素 片, $d^{3}\mathbf{v} = (dv)(vd\theta)(v \cdot sin\theta \cdot d\varphi) = v^{2}sin\theta \cdot dv \cdot d\theta \cdot d\varphi = v^{2}dv \cdot d\Omega$,の中に存在する 速度 $\mathbf{v} = (v, \theta, \varphi)$ の分子の数密度 $\Delta n_{\rho v}$ は,

$$\Delta n_{\rho,\nu} = n_{\rho} \cdot p(\mathbf{v}) d^3 \mathbf{v} = n_{\rho} \cdot p(\mathbf{v}) \cdot v^2 dv \cdot d\Omega$$
(18)

である. p(v)は § 2-(30)で定義したように, § 2-(24)の速度分布式 f(v)とは,

$$p(\mathbf{v}) = f(\mathbf{v})/N = \left(\frac{m}{2\pi \cdot k_B T}\right)^{3/2} \cdot \exp\left[-\left(\frac{1}{k_B T}\right) \cdot \frac{m}{2} \left(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2\right)\right]$$
(19)

の関係にある. $p(\mathbf{v})d^3\mathbf{v}$ は既に述べたように $d^3\mathbf{v} = v^2dv \cdot d\Omega$ の微小体積要素に速度 v の分子一個を見出す(速度空間での)確率であるから,これに実空間とし ての微小円筒での分子の数密度 n_ρ を掛けたものが,微小体積要素の場所で,速度が v である分子の数密度(18)である.この数密度と(17)の $\Delta V = (\Delta S) \cdot (v\Delta t) \cdot \cos\theta$ の積が, ΔV に含まれる速度が v の分子数となる.

 $\Delta n_{\rho,v} \cdot (\Delta S) \cdot (v\Delta t) \cdot \cos\theta = n_{\rho} \cdot p(\mathbf{v}) \cdot v^{2} dv \cdot d\Omega \cdot (\Delta S) \cdot (v\Delta t) \cdot \cos\theta$ (20) この分子数を(ΔS) · (Δt)で割った値は、単位時間内に微小円筒の断面積 ΔS を通っ て速度 v で流出する分子流束を与える.

 $F_{n,v} = n_{\rho} \cdot p(\mathbf{v}) \cdot v^3 dv \cdot d\Omega \cdot \cos\theta$

$$= n_{\rho} \cdot \left(\frac{m}{2\pi \cdot k_{B}T}\right)^{3/2} \cdot \exp\left[-\left(\frac{1}{k_{B}T}\right) \cdot \frac{m}{2}(v^{2})\right] \cdot v^{3} dv \cdot d\Omega \cdot \cos\theta$$
(21)

この流束の次元は、もちろん、[粒子数] / [面積・時間] である. しかし、(21) の $p(\mathbf{v}) \cdot v^2 dv \cdot d\Omega$ は速さ \mathbf{v} の分子一個を体積要素 $\mathbf{d}^3 \mathbf{v}$ 中に見出す確率であるから、この項は無次元であり、流束の次元は $n_o \cdot v$ の次元に等しい.

[粒子数] / [面積・時間] = $[n_{\rho} \cdot v]$ = [粒子数密度]・[長さ/時間]. この分子流束の値は $p(\mathbf{v}) \cdot v^3$ に比例する. (21)に基づき, Stern, O. (1920), Zartman, I. F. (1931), Ko, C. C. (1934), Esterman, I., Simpson, O. C., and Stern, O. (1947) などにより速度分布の測定値が報告された. 実験誤差はあるが, いずれ もマックスウェルの理論式を支持している. 次節では, Zartman, I. F. (1931)の実 験方法をやや詳しく紹介し、その後の検証実験結果についても述べる.

3-5) Zartman の分子速度測定方法とその後の検証

Zartman (1931)²⁷⁾が用いた測定方法の概略を図 3-5 に示す.一方向に噴出す るビスマス蒸気ガスのビームを作る.この蒸気ガスのビームを,スリット付き の回転するドラム (直径 10 cm) に導く.回転ドラムには,スリットがあり, その反対側には,入射するビスマス蒸気ガスが凝縮するようにガラス・プレー トが置かれている.このガラス・プレートは,顕微鏡試料を作る際に使用する カバー・ガラスを利用したもので,回転ドラムの内壁に固定できるように湾曲 させている.また,入射したガス・ビームを確実にガラス・プレート上に捕捉 するために,ガラス・プレートを含む回転ドラムを収納した部分は液体空気に より冷却されている.



図 3-5. ビスマス蒸気の速度分布測定

さらに,図 3-5 に示した装置全体は真空容器(<10⁻⁵ mmHg)中に設置されている.

ドラムの回転速度は毎分 10,000 回転程度まで可能である.従って,より大きな 速度を持つビスマス蒸気分子は,プレートのAの位置付近に凝縮し,これより 小さな速度の分子は,Bの位置に,更に小さな速度の分子はCの位置に凝縮す る.これらA,B,Cの位置は弧の長さsで決まり,このsが分子の速さに対応 する.R₀がドラムの毎秒の回転数,Dがドラムの直径とするとき,sとvの関係 は,

$$s = 2\pi (D/2) \cdot R_0 \cdot (D/v) = \pi D^2 R_0 / v.$$
(22)

である.

凝縮物はガラス・プレートをコーティングするので、その光透過度(又は反対の遮光度)を測定することで、凝縮量の線密度、即ち、分子数の線密度 $I = \Delta n / \Delta s$ を s の関数として決めることができる. これが速度分布関数に関する測定値となる. 分子数の線密度は常に0又は正で、 $I = \Delta n / \Delta s \ge 0$ であるが、分子速度が(v, v+dv)の範囲にあれば、その分子は(s, s-ds)にあり、 $\Delta s / \Delta v = ds / dv \le 0$ の関係にある. $I = \Delta n / \Delta s = dn / ds \ge t$

$$I = \frac{dn}{ds} = \frac{dn}{dv} \cdot \left(-\frac{dv}{ds}\right) = -\frac{dn}{dv} \cdot \frac{1}{ds/dv} \quad .$$
(23)

と考えねばならない. マックスウェルの速度分布則からの結果(21)を用いると, A を定数として, $dn/dv = A \cdot p(\mathbf{v}) \cdot v^3$ であるから,

$$I = \frac{dn}{ds} = \frac{dn}{dv} \cdot \frac{-1}{ds/dv} = [A \cdot p(\mathbf{v}) \cdot v^3] \cdot (-1)/[-\pi D^2 R_0/v^2]$$
$$= A' \cdot p(\mathbf{v}) \cdot v^5$$
(24)

となる. A'は定数である. 分子数の線密度 I は p(v)・v⁵に比例する. スリットの 幅や形状など考慮すべき点は他にもあるが, 基本的には, (22), (24)とマックス ウェルの速度分布則を用いて、分子数の線密度 I を計算することができ、測定値 との対比ができる.

T=851℃,回転速度=120.7(回/秒),242.4(回/秒)で得られたこのような速度 分布に関する測定値Iは、気体が Bi=40%,Bi₂=60% の混合ガスであるとすると、 確かに、高速の一部データを除き、マックスウェルの速度分布式§2-(24)からの 計算値とほぼ一致する. Zartman (1931)のデータは、マックスウェルの速度分 布則が信頼できることを示す定量的実験結果となった.

1950年代に入ると速度分布則の実験的検証は更に進展する. Miller and Kusch, (1955)²⁸⁾ は,精巧な分子速度選別装置をつくり,カリウム(K)とタリウム(Tl) の単原子ガス・ビーム線の速度分布を,最大頻度の速度値の0.3 倍から2.5 倍の 速度範囲にわたって測定した.マックスウェルの速度分布式からの計算値との 一致は極めて良い. さらに,最大頻度の速度値は,電気炉の温度から計算され る値と0.5%以内で一致した. このようにして,1860年に提唱されたマックスウ ェルの速度分布則は,約 100年後に実証されたと言える.

47