マクスウェル—ボルツマン分布

気体は多数の分子を含み、各分子がそれぞれ異なる速度で運動している。三次元空間の気体分子の運動エネルギーは3つの速度成分 v_x, v_y, v_z で決まる。

$$\varepsilon = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{m}{2}\left(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2\right) \qquad \text{（運動エネルギー）}$$

熱平衡状態にある分子が1つのエネルギー状態をとる確率はボルツマン因子

$$e^{-\frac{\varepsilon}{k_\mathrm{B}T}} \qquad \text{（ボルツマン因子）}$$

に比例する。その確率を p_εとすると、分子が取り得る状態の確率をすべて足し合わせた値は1でなければならない。

$$\sum_{\varepsilon} p_\varepsilon = \sum_{\varepsilon} N e^{-\frac{\varepsilon}{k_\mathrm{B}T}} = 1 \qquad \text{（規格化）}$$

ここで、N は規格化定数であり、確率 p_εの総和が1になるように定められる。

$$\begin{aligned} 1 &= \sum_{\varepsilon} N e^{-\frac{m}{2k_\mathrm{B}T}\left(v_x^2+v_y^2+v_z^2\right)} = N\sum_{v_x}\sum_{v_y}\sum_{v_z} e^{-\frac{m}{2k_\mathrm{B}T}\left(v_x^2+v_y^2+v_z^2\right)} \\ &= N\int_0^\infty\int_0^\infty\int_0^\infty e^{-\frac{m}{2k_\mathrm{B}T}\left(v_x^2+v_y^2+v_z^2\right)} dv_x dv_y dv_z \\ &= N\int_0^\infty e^{-\frac{mv_x^2}{2k_\mathrm{B}T}} dv_x \int_0^\infty e^{-\frac{mv_y^2}{2k_\mathrm{B}T}} dv_y \int_0^\infty e^{-\frac{mv_z^2}{2k_\mathrm{B}T}} dv_z \end{aligned}$$

ここで、速さは連続的に分布するとして和を積分に置き換えた。3つに分離された定積分の各々はガウス積分であり、次の値となる。

$$\int_0^\infty e^{-\frac{mv_x^2}{2k_\mathrm{B}T}} dv_x = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{2\pi k_\mathrm{B}T}{m}}$$

これより、規格化定数が求められる。

$$N = 8\left(\frac{m}{2\pi k_\mathrm{B}T}\right)^{3/2}$$

したがって、気体分子がある速度状態(v_x, v_y, v_z)をとる確率が得られる。

$$p_\varepsilon(v_x, v_y, v_z) = 8\left(\frac{m}{2\pi k_\mathrm{B}T}\right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2k_\mathrm{B}T}\left(v_x^2+v_y^2+v_z^2\right)}$$

熱平衡にある気体においてvから$v + dv$のあいだの速さをもつ気体分子の割合$F(v)dv$を求めるには、二乗和$v_x^2+v_y^2+v_z^2$の値が等しくなる状態の数を数えて確率$p_\varepsilon(v_x, v_y, v_z)$に乗じればよい。それらは、三次元速度空間$(v_x, v_y, v_z)$において原点から等距離にある球殻上において、全方位の 8 分の 1 を占める範囲に存在する。$v^2 = v_x^2+v_y^2+v_z^2$として、立体角の 1/8 に相当する球殻の面積$\pi v^2/2$をかけることによって次の分布関数を得る。

$$F(v)dv = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}(4\pi v^2)dv$$

これを、マクスウェル―ボルツマン分布という。

＜別解＞　球座標による規格化積分の計算。

$$\begin{aligned}
1 &= \sum_{\varepsilon} N e^{-\frac{m}{2k_B T}\left(v_x^2+v_y^2+v_z^2\right)} = N\sum_{n_x}\sum_{n_y}\sum_{n_z} e^{-\frac{m}{2k_B T}\left(v_x^2+v_y^2+v_z^2\right)} \\
&= N\int_0^\infty\int_0^\infty\int_0^\infty e^{-\frac{m}{2k_B T}\left(v_x^2+v_y^2+v_z^2\right)} dv_x dv_y dv_z = N\int_0^{\pi/2}\int_0^{\pi/2}\int_0^\infty e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} v^2 \sin\theta dv d\theta d\varphi \\
&= N\int_0^{\pi/2} d\varphi \int_0^{\pi/2}\sin\theta d\theta \int_0^\infty e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} v^2 dv = N[\varphi]_0^{\pi/2}[-\cos\theta]_0^{\pi/2}\int_0^\infty v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv \\
&= N\frac{\pi}{2}\int_0^\infty v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv = N\frac{\pi}{2}\frac{\sqrt{\pi}}{4}\left(\frac{2k_B T}{m}\right)^{3/2} = \frac{N}{8}\left(\frac{2\pi k_B T}{m}\right)^{3/2}
\end{aligned}$$