ミクロカノニカル分布の幾何学的確率で Maxwell 分布を求める　2003/8/30

── どこかに書かれていたのであるが思い出せない。忘れないうちに確かめておこう。

$3N$ 次元運動量空間の**等エネルギー球面**，$\sum_{i=1}^{3N} {p_i}^2 = 2mE$，あるいは速度 $v_i = p_i/m$ で表して

$$\sum_{i=1}^{3N} {v_i}^2 = \frac{2E}{m} \tag{1}$$

の上に確率が一様に分布[1]したミクロカノニカル分布の，一つの成分（$\boldsymbol{v}$ **軸**とする）への**射影**を考える。簡略化のため当面の間「$n = 3N$, $a^2 = 2E/m$」としておく。半径 a の n 次元球面上の任意の点 V と v 軸を含む 2 次元断面内の円で，$\overline{\mathrm{OV}}$ と v 軸のなす角を θ, $v = a\cos\theta$, $\mathrm{d}v = -a\sin\theta\,\mathrm{d}\theta$ とする。v 成分の値が $v \sim v + \mathrm{d}v$ の間に入る確率は，対する円弧の長さを $a\,|\mathrm{d}\theta|$ として，射影される面積の比

$$P(v)\,\mathrm{d}v = \frac{S_{n-1}(\sqrt{a^2 - v^2}\,)\ a\,|\mathrm{d}\theta|}{S_n(a)} = \frac{S_{n-1}(1)}{S_n(1)} \left(1 - \frac{v^2}{a^2}\right)^{(n-3)/2} \frac{\mathrm{d}v}{a} \tag{2}$$

で与えられる。$S_n(a)$ は半径 a の n 次元球の表面積であり，ガンマ関数 $\mathit{\Gamma}(z)$ を用いて表されるが，$S_n(a) = S_n(1)\,a^{n-1}$，また $n \gg 1$ のとき，ガンマ関数に対する Stirling の公式を用いれば，係数は

$$\frac{S_{n-1}(1)}{S_n(1)} = \left(\int_{-1}^{1} (1 - x^2)^{(n-3)/2}\,\mathrm{d}x\right)^{-1} = \mathit{\Gamma}\left(\frac{n}{2}\right) \Big/ \sqrt{\pi}\,\mathit{\Gamma}\left(\frac{n-1}{2}\right) \simeq \sqrt{\frac{n}{2\pi}} \tag{3}$$

と評価される。(2) を $v = -a$ から a まで積分すれば，確率はちゃんと 1 に規格化されている。

粒子数 N（または $n = 3N$）は十分大きいとするから，(2) は $v = 0$ にピークをもつ，幅が $v^2/a^2 \sim 1/n$ 程度の急激に減少する関数である。公式

$$\lim_{\epsilon \to 0} (1 - \epsilon)^{1/\epsilon} = \mathrm{e}^{-1} \qquad (\mathrm{e}\ \textbf{は Napier 数}) \tag{4}$$

を用いると，$n \gg 1$ のとき

$$P(v)\,\mathrm{d}v \simeq \sqrt{\frac{n}{2\pi}}\ \exp\left(-\frac{nv^2}{2a^2}\right) \frac{\mathrm{d}v}{a} \tag{5}$$

あるいは元の変数で書いて

$$P(v)\,\mathrm{d}v \simeq \sqrt{\frac{3Nm}{4\pi E}}\ \exp\left(-\frac{3Nmv^2}{4E}\right) \mathrm{d}v \tag{6}$$

となる。これを用いて 1 粒子の運動エネルギーの平均値を計算すれば　（**注．** v は速度の 1 成分）

$$3 \times \frac{m\overline{v^2}}{2} = \frac{E}{N} \tag{7}$$

であり，気体分子運動論による圧力の表現とボイル-シャルルの法則

$$\textbf{圧力}\quad P = \frac{N}{V}\,\overline{p_x v_x} = \frac{Nm}{V}\,\overline{{v_x}^2}, \quad PV = NkT \tag{8}$$

により $E/N = 3kT/2$ と決まる。以上より，1 粒子の速度に関する **Maxwell 分布**が得られる：

$$f(v_x, v_y, v_z)\,\mathrm{d}v_x \mathrm{d}v_y \mathrm{d}v_z = \frac{N}{V}\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m\,({v_x}^2 + {v_y}^2 + {v_z}^2)}{2kT}\right) \mathrm{d}v_x \mathrm{d}v_y \mathrm{d}v_z \tag{9}$$

---

[1] $N \gg 1$ のときは球の**内部**で一様分布としても (5) 以降の結論は同じで，(2) の計算はもっと簡単。(2) は，n 次元球の体積 $V_n(r) = 2\pi^{n/2} r^n / n\mathit{\Gamma}(n/2)$，表面積 $S_n(r) = \mathrm{d}V_n/\mathrm{d}r = 2\pi^{n/2} r^{n-1} / \mathit{\Gamma}(n/2)$ として，$n = 2, 3$ の場合を考えてみればよい。