

14. 衝突頻度と平均自由行程

衝突頻度と平均自由行程

§0 はじめに

平均自由行程は分子運動論において重要な物理量であり、物理化学の教科書に必ず登場するキーワードの1つである。初学者向けの解説では、ある速さ¹をもつ注目分子が、静止している標的分子群の中を運動するモデルを用いて説明されることが多い。しかし、現実の気体中で、注目分子以外のすべての分子が静止しているということはありえないので、標的分子が運動していることを考慮する必要がある。さらに、厳密に扱うには、気体中の分子がすべて同じ速さで運動しているわけではなく、注目分子も標的分子もその速さに分布があることを考慮しなければならない。ところが、多くの教科書は紙面の都合もあって平均自由行程を厳密に解説することを避けており、分子の平均相対速さや衝突頻度がきちんと解説されていないことが多い²。たとえば、1分子の平均速さが $(8kT/\pi m)^{1/2}$ であることが示されたあと³、いきなり「2分子間の相対速さの平均値を考える場合は、質量 m の代わりに2分子の換算質量 $\mu = m/2$ を用いればよい」とか「平均速さ v で運動する分子同士が衝突する場合、最大の相対速さは正面衝突のときであり、最小の相対速さは後追いで衝突する場合であるから、平均すると90°で衝突することになるから、相対速さの平均値は $\sqrt{2}v$ となる」という説明にもとづいて平均相対速さの式

$$\sqrt{2}\left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2} \quad (1)$$

が示される展開が多い。しかし、このような、あまりにも定性的な解説では、正しい理解に到達することは難しい。平均自由行程は衝突頻度に直接関係し、衝突頻度は平均相対速さによって決まるから、「平均自由行程」を正しく理解(し計算)するためには、平均相対速さが式(1)で表される根拠を正確に理解する必要がある。本書は、これらのキーワード「衝突頻度」「平均相対速さ」「平均自由行程」を徹底的に理解するために書かれた **monograph** である⁴。

¹ 大きさと向き(=ベクトル)を表現するのが「速度」(velocity)であり、大きさだけ(=スカラー)を表現したものが「速さ」(speed)である。両者を明確に区別せず記述している教科書もあるが、厳密な議論を行う場合は区別した方がよい。

² (筆者だけかもしれないが)日本語で読める物理化学の教科書で、厳密に平均自由行程を解説したものを見たことがない。

³ k は Boltzmann 定数、 m は分子の質量であるが、気体定数 R とモル質量 M を用いて $(8RT/\mu M)^{1/2}$ と表しても同じである。ただし、気体定数 R の単位を $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ とするときは、モル質量の単位として kg mol^{-1} を用いる。(要するに、単位が統一できていればどんな単位を用いても構わない。)

⁴ 本書は E. H. Kennard, *Kinetic Theory of Gases*, McGraw-Hill, New York, 1938 (文献1) pp 101–113 および L. B. Loeb, *The Kinetic Theory of Gases*, 3rd ed., Dover, New York, 1961 (文献2) pp 43–44, 95–103 を参考にして書かれたものである。

§1 平均自由行程の定義

1個の分子が衝突を繰り返しながら気体中を飛びまわっているとき、時間 t の間に p 回の衝突を起こして、距離 L 移動したとする。 i 回目の衝突から $i+1$ 回目の衝突の間の飛行距離、飛行速さ、飛行時間を、それぞれ l_i , v_i , t_i と書くと次式が成り立つ。

$$L = \sum_{i=1}^p l_i = \sum_{i=1}^p v_i t_i \quad (2)$$

l_i は自由行程とよばれる量であるが、衝突の平均的な状態を記述するために、 l_i の平均値として平均自由行程 λ を導入すると、 L は次式のように表すことができる。

$$L = \sum_{i=1}^p \lambda = p\lambda \quad (3)$$

式(3)の両辺を総飛行時間 t で割ると、

$$\frac{L}{t} = \frac{p}{t} \lambda \quad (4)$$

となる。ここで、左辺は注目分子の平均速さ \bar{v} であり、右辺の p/t は単位時間あたりの衝突回数、つまり衝突頻度(以後 z と書く)であるから、平均自由行程は、

$$\lambda = \frac{\bar{v}}{z} \quad (5)$$

で与えられる。したがって、平均自由行程を知るには、注目する分子の平均速さと衝突頻度を評価する必要がある。

§2 注目した分子1個だけが速さ v で運動するモデル

§0で述べたように、最も単純なモデルは、注目している分子(入射粒子)1個が静止している標的分子群の中を速さ v で運動するモデルである。標的分子の数密度を n 、注目分子と標的分子の間の衝突断面積を σ とすると、単位時間あたりの衝突回数(衝突頻度) z は、

$$z = \sigma v n \quad (6)$$

となる。本モデルでは $\bar{v} = v$ であるから、式(5)より平均自由行程

$$\lambda = \frac{1}{\sigma n} \quad (7)$$

が得られる。

§3 すべての分子が同じ速さ v で運動するモデル

前節で扱ったモデルは理解しやすいものであるが、現実には、標的分子がすべて静止しているという状況はありえない。したがって、より現実的な記述を行うためには、標的分子も運動しているモデルを考える必要がある。厳密に取り扱うには、分子の速さに分布があることを考慮しなければならないが、いきなり速さの分布を考えるのは飛躍しすぎなので、ここでは、すべての分子が同じ速さ v で運動しているモデルを考える。このモデルにおいても式(5)の分子の \bar{v} は v に等しい。一方、式(5)分母の衝突頻度を計算するためには、注目分子自身の速さ v ではなく相対速さ v_r が必要となる。すべての分子が同じ速さで運動していても、相対速度は衝突する2個の分子の速度ベクトル間の角度に依存するので、その角度で平均をとった相対速度を計算しなければならない¹。速度ベクトルのなす角度が図1に示すように θ であるときには、 v_r と v の間には次の関係が成り立つ(第2余弦定理)²。

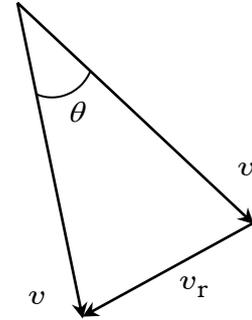


図1. 同じ大きさの速度ベクトル間の角度が θ の場合の相対速度 v_r

$$v_r = (2v^2 - 2v^2 \cos \theta)^{1/2} = 2v \sin \frac{\theta}{2} \quad (8)$$

同じ θ をもつ衝突について紙面の内外での確率(重み)に差がないとすれば、 v_r の平均値は次式

$$\bar{v}_r = \frac{\int_0^\pi 2v \sin \frac{\theta}{2} 2\pi \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi 2\pi \sin \theta d\theta} \quad (9)$$

で与えられる³。これを変形すると

$$\bar{v}_r = v \int_0^\pi \sin \frac{\theta}{2} \sin \theta d\theta = 2v \int_0^\pi \sin^2 \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2} d\theta \quad (10)$$

となり、 $\phi = \theta/2$ の置換により ($d\theta = 2d\phi$),

$$\bar{v}_r = 4v \int_0^{\pi/2} \sin^2 \phi \cos \phi d\phi = \frac{4}{3} v \quad (11)$$

を得る。なお、ここで、積分公式

¹ 「平均をとる」とは「分布関数を用いて期待値を計算する」ことである。

² ベクトルの内積を知っていれば、第2余弦定理を暗記する必要はない。2つのベクトル \mathbf{a} , \mathbf{b} の差 $\mathbf{c} = \mathbf{a} - \mathbf{b}$ の大きさの2乗は $c^2 = |\mathbf{a} - \mathbf{b}|^2 = |\mathbf{a}|^2 + |\mathbf{b}|^2 - 2(\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}) = a^2 + b^2 - 2ab \cos \theta$ である (θ はベクトル \mathbf{a} , \mathbf{b} のなす角)。

³ $2\pi \sin \theta d\theta$ は立体角要素 $\sin \theta d\theta d\phi$ の ϕ について $0 \sim 2\pi$ で積分を行った結果である。角度 ϕ は1つの v を軸にして図1を回転させるときの角度である。また、 θ の範囲は $0 \sim \pi$ であることに注意する。

$$\int_0^{\pi/2} \sin^m \phi \cos^n \phi d\phi = \frac{(m-1)!!(n-1)!!}{(m+n)!!} \quad (12)$$

$$\text{ただし, } x!! = \begin{cases} x(x-2)\cdots 3\cdot 1 & (x: \text{odd}) \\ x(x-2)\cdots 2\cdot 1 & (x: \text{even}) \end{cases}$$

を利用した¹。式(11)で得た平均相対速さ $\bar{v}_r = (4/3)v$ より，衝突頻度が

$$z = \frac{4}{3} v \sigma n \quad (13)$$

となり， $\bar{v} = v$ であるから，式(5)より

$$\lambda = \frac{3}{4} \frac{1}{\sigma n} \quad (14)$$

が得られる。この平均自由行程は，標的が止まっているとしたモデルで得られた平均自由行程(式(7))に比べて25 %短くなっている。なお，式(14)は，1858年に Clausius が導出した式である²。

§4 すべての分子が Maxwell-Boltzmann 分布している場合(1)

前述したように，現実の気体分子はすべて同じ速さで運動しているわけではなく，遅いものもあれば速いものもあり，分布をもって運動している。したがって，衝突の頻度を正確に評価するためには，標的分子にいろいろな速さのものがあることを考慮する必要がある。当然ながら，注目する分子自身にもいろいろな速さのものがあるが，両方の速さ分布を同時に考慮するのは(これまた)大変なので，まず，速さ v で運動している注目分子1個の平均自由行程 $\lambda(v)$ を考えることにする³。標的分子の速さ v' と衝突する方向に関して平均した相対速さを $v_r(v: \overline{v'}, \theta)$ と書くと， $\lambda(v)$ は次式で表される。

$$\lambda(v) = \frac{v}{z(v)} = \frac{v}{\sigma v_r(v: \overline{v'}, \theta) n} \quad (15)$$

ここで， $z(v)$ は速さ v で運動している注目分子の衝突頻度である。まず $v_r(v: \overline{v'}, \theta)$ を計算しよう。図2より，

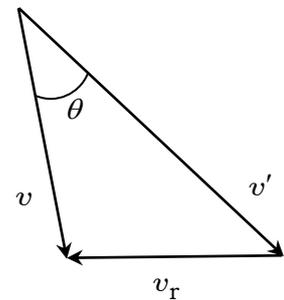


図2. 異なる大きさの速度ベクトル間の角度が θ の場合の相対速度 v_r

¹ 積分公式を利用しなくても， $x = \sin \theta$ と置き換えて置換積分してもよい。

² Clausius は気体分子の速さに分布があることは認識していたが，平均自由行程の計算では速さの分布を考慮しなかった。

³ 気体中の全分子の平均自由行程ではなく，速さ v をもつ分子の平均自由行程である。

$$v_r(v : v', \theta) = (v^2 + v'^2 - 2vv' \cos \theta)^{1/2} \quad (16)$$

が成立する。 θ と v' は互いに独立であるから θ と v' で順次平均してよい。 θ での平均は,

$$v_r(v : v', \bar{\theta}) = \frac{\int_0^\pi 2\pi v_r(v : v', \theta) \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi 2\pi \sin \theta d\theta} \quad (17)$$

$$= \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi 2\pi (v^2 + v'^2 - 2vv' \cos \theta)^{1/2} \sin \theta d\theta \quad (18)$$

である。次に、 $t = \cos \theta$ と置換すると ($d\theta = -dt/\sin \theta$)

$$v_r(v : v', \bar{\theta}) = -\frac{1}{2} \int_1^{-1} (v^2 + v'^2 - 2vv't)^{1/2} dt \quad (19)$$

となり、さらに $a = -2vv'$ および $b = v^2 + v'^2$ と書き換えると、

$$v_r(v : v', \bar{\theta}) = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 (at + b)^{1/2} dt \quad (20)$$

となるから、積分公式

$$\int (ax + b)^{n/2} dx = \frac{2(ax + b)^{(n+2)/2}}{(n+2)a} \quad (21)$$

を適用すると、

$$v_r(v : v', \bar{\theta}) = \frac{2}{6a} \left[(at + b)^{3/2} \right]_{-1}^1 \quad (22)$$

$$= \frac{1}{3a} [(a + b)^{3/2} - (-a + b)^{3/2}] \quad (23)$$

$$= \frac{1}{6vv'} [-(v^2 + v'^2 - 2vv')^{3/2} + (v^2 + v'^2 + 2vv')^{3/2}] \quad (24)$$

$$= \frac{1}{6vv'} (-|v - v'|^3 + |v + v'|^3) \quad (25)$$

が得られる。これより、 $v_r(v : v', \bar{\theta})$ は、 v と v' の大小関係に依存して異なる形になることがわかる。つまり、

$$v > v' \text{ のとき, } v_r(v : v', \bar{\theta}) = \frac{3v^2 + v'^2}{3v} \quad (26)$$

$$v < v' \text{ のとき, } v_r(v : v', \bar{\theta}) = \frac{3v'^2 + v^2}{3v'} \quad (27)$$

特に、 $v = v'$ の場合は、 $v_r(v : v', \bar{\theta}) = (4/3)v$ となり、§3で議論した、すべての分子が同じ

速さというモデルの結果に一致する。

次に、 $v_r(v:\overline{v'},\theta)$ を計算するために、 $v_r(v:v',\bar{\theta})$ を v' に関する速さ分布 $f(v')$ により平均する。速さ分布として、Maxwell-Boltzmann分布

$$f(v')dv' = \left(\frac{m}{2kT}\right)^{3/2} \frac{4}{\sqrt{\pi}} v'^2 \exp\left(-\frac{m}{2kT} v'^2\right) dv' \quad (28)-1$$

$$= \frac{4}{\alpha^3 \sqrt{\pi}} v'^2 \exp\left(-\frac{v'^2}{\alpha^2}\right) dv' \quad \text{ただし, } \alpha \equiv \left(\frac{2kT}{m}\right)^{1/2} \quad (28)-2$$

を採用すると、

$$v_r(v:\overline{v'},\theta) = \frac{4}{\alpha^3 \sqrt{\pi}} \left[\int_0^v \frac{3v^2 + v'^2}{3v} v'^2 e^{-v'^2/\alpha^2} dv' + \int_v^\infty \frac{3v'^2 + v^2}{3v'} v'^2 e^{-v'^2/\alpha^2} dv' \right] \quad (29)$$

となる。ここで、 $x \equiv v'$ 、 $a \equiv -1/\alpha^2 < 0$ とおくと¹、式(29)の[]内の4つの項は²、それぞれ次のように変形することができる。

$$\text{(第1項)} \quad \int_0^v \frac{3v^2}{3v} v'^2 e^{-v'^2/\alpha^2} dv' = v \int_0^v x^2 e^{ax^2} dx \quad (30)$$

$$= v \left[\frac{x}{2a} e^{ax^2} \right]_0^v - \frac{v}{2a} \int_0^v e^{ax^2} dx \quad (31)$$

$$= -\frac{\alpha^2 v^2}{2} e^{-v^2/\alpha^2} + \frac{\alpha^2 v}{2} \int_0^v e^{-v'^2/\alpha^2} dv' \quad (32)$$

$$\text{(第2項)} \quad \int_0^v \frac{v'^2}{3v} v'^2 e^{-v'^2/\alpha^2} dv' = \frac{1}{3v} \int_0^v x^4 e^{ax^2} dx \quad (33)$$

$$= \frac{1}{3v} \left[\frac{x^3}{2a} e^{ax^2} \right]_0^v - \frac{3}{6av} \int_0^v x^2 e^{ax^2} dx \quad (34)$$

$$= \frac{v^3}{6av} e^{av^2} - \frac{1}{2av} \left[\frac{x}{2a} e^{ax^2} \right]_0^v + \frac{1}{4a^2 v} \int_0^v e^{ax^2} dx \quad (35)$$

$$= \frac{v^3}{6av} e^{av^2} - \frac{v}{4a^2 v} e^{av^2} + \frac{1}{4a^2 v} \int_0^v e^{ax^2} dx \quad (36)$$

¹ $x \equiv v'$ と置き直したのは積分計算上の置換ではなく、単に v と v' を見間違えないようにするためである。

² []内の分数部分の分子をすべて分けると項が4つできる。

$$= -\frac{\alpha^2 v^2}{6} e^{-v^2/\alpha^2} - \frac{\alpha^4}{4} e^{-v^2/\alpha^2} + \frac{\alpha^4}{4v} \int_0^v e^{-v'^2/\alpha^2} dv' \quad (37)$$

$$(第3項) \quad \int_v^\infty \frac{3v'^2}{3v'} v'^2 e^{-v'^2/\alpha^2} dv' = \int_v^\infty x^3 e^{ax^2} dx \quad (38)$$

$$= \left[\frac{x^2}{2a} e^{ax^2} \right]_v^\infty - \frac{2}{2a} \int_v^\infty x e^{ax^2} dx \quad (39)$$

$$= -\frac{v^2}{2a} e^{av^2} - \frac{1}{2a} \int_{v^2}^\infty e^{at} dt \quad (t \equiv x^2) \quad (40)$$

$$= -\frac{v^2}{2a} e^{av^2} - \frac{1}{2a} \left[\frac{1}{a} e^{at} \right]_{v^2}^\infty \quad (41)$$

$$= -\frac{v^2}{2a} e^{av^2} + \frac{1}{2a^2} e^{av^2} \quad (42)$$

$$= \frac{\alpha^2 v^2}{2} e^{-v^2/\alpha^2} + \frac{\alpha^4}{2} e^{-v^2/\alpha^2} \quad (43)$$

$$(第4項) \quad \int_v^\infty \frac{v^2}{3v'} v'^2 e^{-v'^2/\alpha^2} dv' = \frac{v^2}{3} \int_v^\infty x e^{ax^2} dx \quad (44)$$

$$= \frac{v^2}{6} \int_{v^2}^\infty e^{at} dt = \frac{v^2}{6} \left[\frac{1}{a} e^{at} \right]_{v^2}^\infty \quad (t \equiv x^2) \quad (45)$$

$$= -\frac{v^2}{6a} e^{av^2} = \frac{\alpha^2}{6} v^2 e^{-v^2/\alpha^2} \quad (46)$$

なお、式(30) → (31), 式(33) → (34) → (35), 式(38) → (39)の変形において、次の公式を利用した。

$$\int x^n e^{ax^2} dx = \frac{x^{n-1} e^{ax^2}}{2a} - \frac{n-1}{2a} \int x^{n-2} e^{ax^2} dx \quad (47)$$

式(32), (37), (43), (46)をまとめると、

$$v_r(v; \overline{v'}, \theta) = \frac{4}{\alpha^3 \sqrt{\pi}} \left[\left(-\frac{\alpha^2 v^2}{2} - \frac{\alpha^2 v^2}{6} - \frac{\alpha^4}{4} + \frac{\alpha^2 v^2}{2} + \frac{\alpha^4}{2} + \frac{\alpha^2 v^2}{6} \right) e^{-v^2/\alpha^2} \right] \quad (48)\text{-a}$$

$$+ \left(\frac{\alpha^2 v}{2} + \frac{\alpha^4}{4v} \right) \int_0^v e^{-v'^2/\alpha^2} dv' \quad (48)\text{-b}$$

$$= \frac{4}{\alpha^3 \sqrt{\pi}} \left[\frac{\alpha^4}{4} e^{-v^2/\alpha^2} + \left(\frac{\alpha^2 v}{2} + \frac{\alpha^4}{4v} \right) \int_0^v e^{-v'^2/\alpha^2} dv' \right] \quad (49)$$

$$= \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \left[e^{-v^2/\alpha^2} + \left(\frac{2v}{\alpha^2} + \frac{1}{v} \right) \int_0^v e^{-v'^2/\alpha^2} dv' \right] \quad (50)$$

となる。式(50)に現れた積分は Gauss 関数(誤差関数)の定積分であり、有限の積分区間では解析的に積分値を得ることができないので、これ以上、変形を進めることができない。よって、 $v_r(v: \overline{v'}, \theta)$ として次式を得る。

$$v_r(v: \overline{v'}, \theta) = \left(\frac{2kT}{\pi m} \right)^{1/2} \left[\exp\left(-\frac{m}{2kT} v^2\right) + \left(\frac{mv}{kT} + \frac{1}{v} \right) \int_0^v \exp\left(-\frac{m}{2kT} v'^2\right) dv' \right] \quad (51)$$

これより、衝突頻度 $z(v)$ は

$$z(v) = \sigma v_r(v: \overline{v'}, \theta) n \quad (52)\text{-1}$$

$$= \sigma \left(\frac{2kT}{\pi m} \right)^{1/2} \left[\exp\left(-\frac{m}{2kT} v^2\right) + \left(\frac{mv}{kT} + \frac{1}{v} \right) \int_0^v \exp\left(-\frac{m}{2kT} v'^2\right) dv' \right] n \quad (52)\text{-2}$$

となる。ここで、 $v \rightarrow \infty$ とすると、積分部分は(積分公式により)

$$\int_0^v \exp\left(-\frac{m}{2kT} v'^2\right) dv' \xrightarrow{v \rightarrow \infty} \left(\frac{\pi kT}{2m} \right)^{1/2} \quad (53)$$

となるから、式(52)は

$$z(v) \rightarrow \sigma \left(\frac{2kT}{\pi m} \right)^{1/2} \left\{ 0 + \left[\left(\frac{mv}{kT} \right) + 0 \right] \left(\frac{\pi kT}{2m} \right)^{1/2} \right\} n = \sigma v n \quad (54)$$

に収束する。この結果は、§2で解説した、標的分子がすべて静止しているモデルで得られた式(6)と同じである。 $v \rightarrow \infty$ は、注目分子の速さが標的分子の速さに比べて非常に大きく ($v \gg v'$)、実質的に標的分子が静止している場合に相当するので、当然の結果である。

衝突頻度 $z(v)$ の具体的な値を得るために、

$$x \equiv \left(\frac{m}{2kT} \right)^{1/2} v, \quad y \equiv \left(\frac{m}{2kT} \right)^{1/2} v' \quad (55)$$

とにおいて式(52)を変形する。

$$z(v) = \sigma \left(\frac{2kT}{\pi m} \right)^{1/2} \left[e^{-x^2} + \left(2x + \frac{1}{x} \right) \int_0^x e^{-y^2} dy \right] n \quad (56)$$

$$= \sigma \left(\frac{2kT}{\pi m} \right)^{1/2} \frac{1}{x} \left[x e^{-x^2} + (2x^2 + 1) \int_0^x e^{-y^2} dy \right] n \quad (57)$$

$$\equiv \sigma \left(\frac{2kT}{\pi m} \right)^{1/2} n \frac{\Psi(x)}{x} \quad (58)$$

ここで、 $\Psi(x)$ は次式で定義される関数である。

$$\Psi(x) \equiv x e^{-x^2} + (2x^2 + 1) \int_0^x e^{-y^2} dy \quad (59)$$

以上より、

$$\lambda(v) = \frac{v}{z(v)} = v \frac{1}{\sigma} \left(\frac{\pi m}{2kT} \right)^{1/2} \frac{1}{n} \frac{x}{\Psi(x)} \quad (60)$$

$$= \frac{1}{\sigma n} \frac{\sqrt{\pi} x^2}{\Psi(x)} \quad (61)$$

が得られる。 $\Psi(x)$ の積分部分は、近似的に次式で計算することができる。

$$\int_0^x e^{-y^2} dy = x \left[1 - \frac{(\sqrt{2}x)^2}{3 \cdot 2 \cdot 1!} + \frac{(\sqrt{2}x)^4}{5 \cdot 2^2 \cdot 2!} - \frac{(\sqrt{2}x)^6}{7 \cdot 2^3 \cdot 3!} + \frac{(\sqrt{2}x)^8}{9 \cdot 2^4 \cdot 4!} \dots \right] \quad (62)$$

式(61)中の $1/(\sigma n)$ は、§2で示した、標的分子が静止しているモデルでの平均自由行程であるから、式(61)にある $\sqrt{\pi} x^2 / \Psi(x)$ という因子は、標的分子の速度分布として Maxwell-Boltzmann 分布を考慮したことによる補正因子と考えることもできる。 $\sqrt{\pi} x^2 / \Psi(x)$ のいくつかの x での値を表1に示す。 x の定義式(式(55))に含まれている因子 $(m/2kT)^{1/2}$ は、温度 T における Maxwell-Boltzmann 分布の最確速さ(分布のピークに対応する速さ $v_{\max} = (2kT/m)^{1/2}$)の逆数であるから、パラメータ x は注目分子の速さ v と標的分子の最確速さ v_{\max} の比を表している。したがって、注目分子の速さが標的分子の最確速さに等しい場合($x=1$)の平均自由行程は、標的がすべて静止しているとするモデルに比べて約68%の大きさになる。注目分子の速が大きくなるにつれて、静止モデルの平均自由行程に漸近し、 $x=3$ のときにはほぼ95%の大きさとなる。また、注目分子も標的分子もすべて同じ速さであるとした場合の平均自由行程(Clausius の式(14))は、標的分子が静止している場合に比べて $3/4 = 75\%$ という結果であったが、この Clausius のモデルは、注目分子が、Maxwell-Boltzmann 分布している標的分子の最確速さの約1.2倍の速さで運動している場合とほぼ等価であることがわかる。平均速さ

$$\left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} \quad (63)$$

表1. $\Psi(x)$ および $\sqrt{\pi}x^2/\Psi(x)$ の数値

x	$\Psi(x)$	$\sqrt{\pi}x^2/\Psi(x)$
0.1	0.20066	0.08833
0.2	0.40531	0.17492
0.3	0.61784	0.25819
0.4	0.84200	0.33681
0.5	1.08132	0.40979
0.6	1.33907	0.47651
0.7	1.61819	0.53671
0.8	1.92132	0.59041
0.9	2.25072	0.63788
1.0	2.60835	0.67953
1.1	2.99582	0.71589
1.2	3.41448	0.74750
1.3	3.86538	0.77494
1.4	4.34939	0.79874
1.5	4.86713	0.81938
1.6	5.41911	0.83731
1.7	6.00570	0.85292
1.8	6.62715	0.86655
1.9	7.28366	0.87848
2.0	7.97536	0.88897
2.1	8.70234	0.89821
2.2	9.46467	0.90639
2.3	10.26236	0.91366
2.4	11.09547	0.92014
2.5	11.96402	0.92593
2.6	12.86798	0.93113
2.7	13.80734	0.93582
2.8	14.78225	0.94005
2.9	15.79255	0.94388
3.0	16.83830	0.94737

は最確速さの $\sqrt{8/(2\pi)} = 1.13$ 倍, 2乗平均速さ

$$\left(\frac{3kT}{m}\right)^{1/2} \quad (64)$$

は最確速さの $\sqrt{3/2} = 1.22$ 倍であるから, Clausius のモデルは(すべての分子が同じ速さという)大胆な近似の割には, 速さ分布を考えた場合にかなり近い平均自由行程を与えている。

以上で v_r を衝突の方向と標的分子の速さ分布で平均する作業が完了したので, 次に, 注目分子の速さ v の分布で $v_r(v: \overline{v', \theta})$ を平均しなければならない。注目分子と標的分子の分子種が異なる一般的な場合を想定し, 注目分子の質量を m_1 , 標的分子の質量を m_2 とする。したがって, 式(28)で定義した α に含まれる質量は m_2 となる。また, 注目分子について α と同形の式を β と書き,

$$\alpha = \left(\frac{2kT}{m_2} \right)^{1/2} \quad \text{および} \quad \beta = \left(\frac{2kT}{m_1} \right)^{1/2} \quad (65)$$

として計算を進める。注目分子も Maxwell-Boltzmann 分布していると考えから、

$$f(v)dv = \left(\frac{m_1}{2kT} \right)^{3/2} \frac{4}{\sqrt{\pi}} v^2 \exp\left(-\frac{m_1}{2kT} v^2\right) dv \quad (66)-1$$

$$= \frac{4}{\beta^3 \sqrt{\pi}} v^2 \exp\left(-\frac{v^2}{\beta^2}\right) dv \quad (66)-2$$

である。式(50)と(66)より、

$$v_r(\overline{v:v'}, \theta) = \int_0^\infty v_r(v: \overline{v'}, \theta) f(v) dv \quad (67)$$

$$= \frac{4\alpha}{\pi\beta^3} \int_0^\infty v^2 e^{-v^2/\beta^2} \left[e^{-v^2/\alpha^2} + \left(\frac{2v}{\alpha^2} + \frac{1}{v} \right) \int_0^v e^{-v'^2/\alpha^2} dv' \right] dv \quad (68)$$

$$= \frac{4\alpha}{\pi\beta^3} \left[\int_0^\infty v^2 e^{-v^2/\beta^2} e^{-v^2/\alpha^2} dv \right. \quad (69)-a$$

$$\left. + \int_0^\infty v^2 e^{-v^2/\beta^2} \left(\frac{2v}{\alpha^2} + \frac{1}{v} \right) \int_0^v e^{-v'^2/\alpha^2} dv' dv \right] \quad (69)-b$$

でとなる。式(69)-a の積分部分は

$$\int_0^\infty v^2 e^{-v^2/\beta^2} e^{-v^2/\alpha^2} dv = \int_0^\infty v^2 e^{-v^2(1/\alpha^2 + 1/\beta^2)} dv \quad (70)$$

$$= \int_0^\infty v^2 e^{-v^2/\gamma^2} dv = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \gamma^3 \quad (71)$$

である。ここで、

$$\frac{1}{\gamma^2} \equiv \frac{1}{\alpha^2} + \frac{1}{\beta^2} = \frac{\alpha^2 + \beta^2}{\alpha^2 \beta^2} \quad (72)$$

とした。また、式(69)-b の積分は、

$$\int_0^\infty v^2 e^{-v^2/\beta^2} \left(\frac{2v}{\alpha^2} + \frac{1}{v} \right) \int_0^v e^{-v'^2/\alpha^2} dv' dv \quad (73)$$

$$= \int_0^\infty dv \int_0^v \left(\frac{2v^3}{\alpha^2} + v \right) e^{-v^2/\alpha^2} e^{-v^2/\beta^2} dv' \quad (74)$$

$$= \int_0^\infty dv' \int_{v'}^\infty \left(\frac{2v^3}{\alpha^2} + v \right) e^{-v'^2/\alpha^2} e^{-v^2/\beta^2} dv \quad (75)$$

$$= \int_0^\infty dv' e^{-v'^2/\alpha^2} \int_{v'}^\infty \left(\frac{2v^3}{\alpha^2} + v \right) e^{-v^2/\beta^2} dv \quad (76)$$

となるが、さらに計算を進めるために、まず、式(76)の後半部分の v に関する積分を行う。
 v に関する積分の第1項は、 $a \equiv -1/\beta^2 < 0$ および $x \equiv v$ と書き換えて、

$$\int_{v'}^\infty \frac{2v^3}{\alpha^2} e^{-v^2/\beta^2} dv = \frac{2}{\alpha^2} \int_{v'}^\infty x^3 e^{ax^2} dx \quad (77)$$

$$= \frac{2}{\alpha^2} \left(\left[\frac{x^2}{2a} e^{ax^2} \right]_{v'}^\infty - \frac{1}{a} \int_{v'}^\infty x e^{ax^2} dx \right) \quad (78)$$

$$= \frac{2}{\alpha^2} \left(-\frac{1}{2a} v'^2 e^{av'^2} - \frac{1}{2a} \int_{v'^2}^\infty e^{at} dt \right) \quad (t \equiv x^2) \quad (79)$$

$$= \frac{2}{\alpha^2} \left(-\frac{1}{2a} v'^2 e^{av'^2} - \frac{1}{2a} \left[\frac{e^{at}}{a} \right]_{v'^2}^\infty \right) \quad (80)$$

$$= \frac{2}{\alpha^2} \left(-\frac{1}{2a} v'^2 e^{av'^2} + \frac{1}{2a^2} e^{av'^2} \right) \quad (81)$$

$$= \frac{2}{\alpha^2} \left(\frac{\beta^2}{2} v'^2 e^{-v'^2/\beta^2} + \frac{\beta^4}{2} e^{-v'^2/\beta^2} \right) \quad (82)$$

$$= \frac{1}{\alpha^2} (\beta^2 v'^2 e^{-v'^2/\beta^2} + \beta^4 e^{-v'^2/\beta^2}) \quad (83)$$

となる。式(76)の v に関する積分の第2項は

$$\int_{v'}^\infty v e^{-v^2/\beta^2} dv = \int_{v'}^\infty x e^{ax^2} dx \quad (84)$$

$$= \frac{1}{2} \int_{v'^2}^\infty e^{at} dt = \frac{1}{2} \left[\frac{e^{at}}{a} \right]_{v'^2}^\infty \quad (t \equiv x^2) \quad (85)$$

$$= -\frac{1}{2a} e^{av'^2} = \frac{\beta^2}{2} e^{-v'^2/\beta^2} \quad (86)$$

である。式(83)と(86)を式(76)に代入して、式(76)全体を書き下すと、

$$\frac{\beta^2}{\alpha^2} \int_0^\infty \left(v'^2 e^{-v'^2/\beta^2} + \beta^2 e^{-v'^2/\beta^2} + \frac{\alpha^2}{2} e^{-v'^2/\beta^2} \right) e^{-v'^2/\alpha^2} dv' \quad (87)$$

$$= \frac{\beta^2}{\alpha^2} \int_0^\infty \left[v'^2 e^{-v'^2/\gamma^2} + \left(\beta^2 + \frac{\alpha^2}{2} \right) e^{-v'^2/\gamma^2} \right] dv' \quad (88)$$

となり、式(88)の積分第1項は、

$$\int_0^\infty v'^2 e^{-v'^2/\gamma^2} dv' = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \gamma^3 \quad (89)$$

また、式(88)の第2項は、

$$\int_0^\infty \left(\beta^2 + \frac{\alpha^2}{2} \right) e^{-v'^2/\gamma^2} dv' = \left(\beta^2 + \frac{\alpha^2}{2} \right) \frac{\sqrt{\pi}}{2} \gamma \quad (90)$$

であるから、式(88)は、

$$\frac{\beta^2}{\alpha^2} \left[\frac{\sqrt{\pi}}{4} \gamma^3 + \left(\beta^2 + \frac{\alpha^2}{2} \right) \frac{\sqrt{\pi}}{2} \gamma \right] \quad (91)$$

となる。式(71)と(91)の和が式(69)-a と(69)-b の[]内に対応するから、 $v_r(\overline{v:v'}, \theta)$ が次式で与えられる。

$$v_r(\overline{v:v'}, \theta) = \frac{4\alpha}{\pi\beta^3} \left(\frac{\sqrt{\pi}}{4} \gamma^3 + \frac{\beta^2}{\alpha^2} \frac{\sqrt{\pi}}{4} \gamma^3 + \frac{\beta^4}{\alpha^2} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \gamma + \frac{\beta^2}{2} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \gamma \right) \quad (92)$$

$$= \frac{\alpha\gamma}{\sqrt{\pi}\beta^3} \left(\gamma^2 + \frac{\beta^2}{\alpha^2} \gamma^2 + \frac{2}{\alpha^2} \beta^4 + \beta^2 \right) \quad (93)$$

ここで、 γ の定義式(72)を代入して、

$$v_r(\overline{v:v'}, \theta) = \frac{\alpha\gamma}{\sqrt{\pi}\beta^3} \left(\frac{\alpha^2\beta^2}{\alpha^2 + \beta^2} + \frac{\beta^4}{\alpha^2 + \beta^2} + 2\frac{\beta^4}{\alpha^2} + \beta^2 \right) \quad (94)$$

$$= \frac{\alpha\gamma}{\sqrt{\pi}\beta} \left(\frac{\alpha^2}{\alpha^2 + \beta^2} + \frac{\beta^2}{\alpha^2 + \beta^2} + 2\frac{\beta^2}{\alpha^2} + 1 \right) \quad (95)$$

$$= \frac{2\alpha\gamma}{\sqrt{\pi}\beta} \left(\frac{\beta^2}{\alpha^2} + 1 \right) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\alpha^2}{\sqrt{\alpha^2 + \beta^2}} \left(\frac{\beta^2}{\alpha^2} + 1 \right) \quad (96)$$

$$= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\alpha^2 + \beta^2} \quad (97)$$

が得られる。 α と β は式(65)で定義した

$$\alpha = \left(\frac{2kT}{m_2} \right)^{1/2} \quad \text{および} \quad \beta = \left(\frac{2kT}{m_1} \right)^{1/2} \quad (98)$$

であるから、

$$\alpha^2 + \beta^2 = 2kT \left(\frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \right) \quad (99)$$

となり、これを式(97)に代入して得られる

$$v_r(\overline{v : v'}, \theta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{2kT} \left(\frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \right)^{1/2} \quad (100)$$

$$= \sqrt{\frac{8kT}{\pi}} \left(\frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \right)^{1/2} \quad (101)$$

を衝突する2分子の換算質量(μ)

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (102)$$

を用いて表し、最終的に

$$\boxed{v_r(\overline{v : v'}, \theta) = \left(\frac{8kT}{\pi \mu} \right)^{1/2}} \quad (103)$$

を得る。したがって、気体分子がすべて Maxwell-Boltzmann 分布をしている場合の平均相対速さは、分子1個の平均速さの式 $(8kT/\pi m)^{1/2}$ の質量を換算質量に置き換えればよいことがわかる。(式(67)から式(103)までの式変形とはまったく異なる式(103)の導出方法を付録に示す。)注目分子と標的分子が同じ質量 $m_1 = m_2 \equiv m$ の場合は、式(1)で示したように

$$\sqrt{2} \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} \quad (104)$$

となる¹。式(103)は、

$$v_r(\overline{v : v'}, \theta) = \left(\frac{8kT}{\pi \mu} \right)^{1/2} \quad (105)-1$$

¹ 「正面衝突と後追い衝突の平均」という導出がいかに厳密でないか理解できたであろう。

$$= \left[\frac{8kT}{\pi} \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \right]^{1/2} \quad (105)-2$$

$$= \left(\frac{8kT}{\pi m_1} + \frac{8kT}{\pi m_2} \right)^{1/2} \quad (105)-3$$

$$= \sqrt{\bar{v}^2 + \bar{v}'^2} \quad (105)-4$$

あるいは,

$$v_r(\overline{v: v', \theta}) = \left[\frac{8kT}{\pi} \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \right]^{1/2} \quad (106)-1$$

$$= \left(\frac{8kT}{\pi m_1} \right)^{1/2} \left(1 + \frac{m_1}{m_2} \right)^{1/2} \quad (106)-2$$

$$= \bar{v} \left(1 + \frac{m_1}{m_2} \right)^{1/2} \quad (106)-3$$

と書くこともできる。式(15)で与えた速さ v で運動している注目分子1個の平均自由行程

$$\lambda(v) = \frac{v}{z(v)} = \frac{v}{\sigma v_r(v: v', \theta) n} \quad (107)$$

の分母分子の v に関する平均を行った平均自由行程として,

$$\lambda(\bar{v}) = \frac{\bar{v}}{z(\bar{v})} = \frac{\bar{v}}{\sigma v_r(\bar{v}: v', \theta) n} \quad \text{ただし, } \bar{v} = \left(\frac{8kT}{\pi m_1} \right)^{1/2} \quad (108)$$

を定義し, 式(103)を代入すると, 数密度が n の標的分子(質量 m_2) に対する注目分子(質量 m_1) の平均自由行程として

$$\lambda(\bar{v}) = \frac{1}{\sigma n} \left(\frac{\mu}{m_1} \right)^{1/2} = \frac{1}{\sigma n} \left(\frac{m_2}{m_1 + m_2} \right)^{1/2} \quad (109)$$

が得られる。これこそが(念願の), 全分子が Maxwell-Boltzmann 分布していることを考慮した平均自由行程である。なお, 注目分子と標的分子が同じ分子である場合は, $m_1 = m_2$ となるから,

$$\lambda(\bar{v}) = \frac{1}{\sqrt{2} \sigma n} \quad (110)$$

と書ける。これが、多くの教科書に示されている平均自由行程の式である。また、 $m_1 \ll m_2$ の場合、式(109)は

$$\lambda(\bar{v}) = \frac{1}{\sigma n} \quad (111)$$

つまり、式(6)と同じになる。 $m_1 \ll m_2$ という条件は実質的に標的分子が静止している状態に相当するので、当然の一致といえる。

さらに一般的に、 q 種類の分子($q \geq 2$)からなる混合気体の場合を考えてみよう。分子種 i に注目するとき、分子 i と分子 j の平均相対速さ $v_r(\overline{v_i : v_j}, \phi)$ は、式(103)より

$$v_r(\overline{v_i : v_j}, \phi) = \left(\frac{8kT}{\pi\mu_{ij}} \right)^{1/2} \quad (112)$$

となる(μ_{ij} は分子 i と j の換算質量)。分子 i と分子 j の衝突断面積を σ_{ij} とし、分子 j の数密度を n_j と書くと、1個の分子 i が分子 j と単位時間あたりに衝突する頻度は

$$\sigma_{ij} n_j \left(\frac{8kT}{\pi\mu_{ij}} \right)^{1/2} \quad (113)$$

となる。これを式(106)を用いて書き換えれば、

$$\sigma_{ij} n_j \left(\frac{8kT}{\pi\mu_{ij}} \right)^{1/2} = \sigma_{ij} n_j \bar{v}_i \left(1 + \frac{m_i}{m_j} \right)^{1/2} \quad (114)$$

と表される。分子種 i も含めて q 種類($j=1, 2, \dots, q$)すべてに関して和をとれば、1個の分子 i の衝突頻度として次式が得られる。

$$z_i(\bar{v}_i) = \sum_{j=1}^q \sigma_{ij} n_j \bar{v}_i \left(1 + \frac{m_i}{m_j} \right)^{1/2} = \bar{v}_i \sum_{j=1}^q \sigma_{ij} n_j \left(1 + \frac{m_i}{m_j} \right)^{1/2} \quad (115)$$

平均自由行程は

$$\lambda(\bar{v}_i) = \frac{\bar{v}_i}{z(\bar{v}_i)} \quad (116)$$

で与えられるから(式(108))、混合気体中の分子種 i の平均自由行程は

$$\lambda(\bar{v}_i) = \left[\sum_{j=1}^q \sigma_{ij} n_j \left(1 + \frac{m_i}{m_j} \right)^{1/2} \right]^{-1} \quad (117)$$

となる。

§5 すべての分子が Maxwell-Boltzmann 分布している場合(2)

前節において、式(15)の v に関する平均を行った最終結果として式(110)で表される平均自由行程を得た。その際、式(15)の分母分子をそれぞれ別々に平均を計算したが、次式のように、 $\lambda(v)$ 自体を v の分布で平均するという方法もある¹。

$$\overline{\lambda(v)} = \int_0^{\infty} \lambda(v) f(v) dv = \int_0^{\infty} \frac{v}{z(v)} f(v) dv = \int_0^{\infty} \frac{v}{\sigma v_T(v; v', \theta) n} f(v) dv \quad (118)$$

この平均自由行程は Tait によって初めて計算されたもので、Tait's free path と呼ばれる。 $\lambda(v)$ は式(61)により

$$\lambda(v) = \frac{1}{\sigma n} \frac{\sqrt{\pi} x^2}{\Psi(x)} \quad (119)$$

で与えられるから、これを式(118)に代入して、

$$\overline{\lambda(v)} = \int_0^{\infty} \frac{1}{\sigma n} \frac{\sqrt{\pi} x^2}{\Psi(x)} \frac{4}{\sqrt{\pi}} x^2 e^{-x^2} dx \quad \text{ただし, } x \equiv \left(\frac{m}{2kT} \right)^{1/2} v \quad (120)$$

$$= \frac{4}{\sigma n} \int_0^{\infty} \frac{x^4 e^{-x^2}}{\Psi(x)} dx \quad (121)$$

が得られる。Tait はこの積分値を評価して、

$$\overline{\lambda(v)} = \frac{0.677}{\sigma n} \quad (122)$$

を与えた。

以上の各モデルにより得られた、同じ分子種同士の衝突の場合について、平均自由行程の大きさを表2にまとめる。

¹ 平均自由行程の平均値という意味ではこちらの方がより厳密な平均といえるかもしれない。

表2. 各モデルによる平均自由行程と相対的な大きさ

モデル	式	比
静止標的	$\lambda = \frac{1}{\sigma n}$	1
Clausius ^a	$\lambda = \frac{3}{4} \frac{1}{\sigma n}$	0.750
Maxwellian ^b	$\lambda(\bar{v}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sigma n}$	0.707
Tait	$\overline{\lambda(v)} = \frac{0.677}{\sigma n}$	0.677

^a すべての分子が同じ速度とする。

^b すべての分子が Maxwell-Boltzmann 分布しているとする。

付録. 式(103)の導出(別法)

2個の分子の相対速さの平均値を与える式(103)を本文とは異なる(少しエレガントな)方法で導出する。注目分子(質量 m_1)の3次元速度空間($v_{x_1}, v_{y_1}, v_{z_1}$)の体積要素は,

$$dv_{x_1} dv_{y_1} dv_{z_1} = v_1^2 \sin\theta dv_1 d\theta d\phi \quad (123)$$

と表すことができる。速度分布の空間的な偏りは考えず, θ と ϕ について積分して得られる

$$v_1^2 dv_1 \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = v_1^2 dv_1 (2\pi)(2) = 4\pi v_1^2 dv_1 \quad (124)$$

を $d\mathbf{v}_1$ で表す¹。 $d\mathbf{v}_1$ を用いると, 注目分子の Maxwell-Boltzmann 分布式(式(66))を,

$$f(v_1)dv_1 = \left(\frac{m_1}{2kT}\right)^{3/2} \frac{4}{\sqrt{\pi}} v_1^2 \exp\left(-\frac{m_1 v_1^2}{2kT}\right) dv_1 \quad (125)-1$$

$$= \left(\frac{m_1}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_1 \mathbf{v}_1^2}{2kT}\right) d\mathbf{v}_1 \equiv f(\mathbf{v}_1) d\mathbf{v}_1 \quad (125)-2$$

と表すことができる²(なお, $\mathbf{v}_1^2 \equiv |\mathbf{v}_1|^2 = v_1^2$ である)。標的分子(質量 m_2)についても同様の表記ができるから(添字1を2に置き換えればよい)³, 注目分子と標的分子全体の速さ分布関数は,

$$f(\mathbf{v}_1)f(\mathbf{v}_2)d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 = \left(\frac{m_1}{2\pi kT}\right)^{3/2} \left(\frac{m_2}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_1 \mathbf{v}_1^2 + m_2 \mathbf{v}_2^2}{2kT}\right) d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 \quad (126)$$

となる。注目分子と標的分子の重心速度 \mathbf{V} と相対速度 \mathbf{v}_r は,

$$\mathbf{V} = \frac{m_1 \mathbf{v}_1 + m_2 \mathbf{v}_2}{m_1 + m_2} \quad (127)$$

$$\mathbf{v}_r = \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2 \quad (128)$$

と書けるから, これら2式より

$$\mathbf{v}_1 = \mathbf{V} + \frac{m_2 \mathbf{v}_r}{m_1 + m_2} \quad (129)$$

$$\mathbf{v}_2 = \mathbf{V} - \frac{m_1 \mathbf{v}_r}{m_1 + m_2} \quad (130)$$

が得られる。式(126)の中にある $m_1 \mathbf{v}_1^2 + m_2 \mathbf{v}_2^2$ を式(129), (130)を用いて変形すると,

¹ $d\mathbf{v}_1$ は半径が v_1 で厚みが dv_1 の球殻の体積に相当する(言い換えると, 半径 $v_1 + dv_1$ の球の体積と半径 v_1 の球の体積の差)。なお, $|d\mathbf{v}_1| \neq dv_1$ であることに注意する。

² $f(\mathbf{v}_1) \neq f(v_1)$ であることに注意する。

³ この付録と本文の速さの記号の対応は $v \leftrightarrow v_1$ (注目分子), $v' \leftrightarrow v_2$ (標的分子)である。

$$m_1 \mathbf{v}_1^2 + m_2 \mathbf{v}_2^2 = m_1 \mathbf{V}^2 + \frac{2m_1 m_2}{m_1 + m_2} (\mathbf{V} \cdot \mathbf{v}_r) + \frac{m_1 m_2^2 \mathbf{v}_r^2}{(m_1 + m_2)^2} \quad (131)\text{-a}$$

$$+ m_2 \mathbf{V}^2 - \frac{2m_1 m_2}{m_1 + m_2} (\mathbf{V} \cdot \mathbf{v}_r) + \frac{m_1^2 m_2 \mathbf{v}_r^2}{(m_1 + m_2)^2} \quad (131)\text{-b}$$

$$= (m_1 + m_2) \mathbf{V}^2 + \frac{m_1 m_2 (m_1 + m_2) \mathbf{v}_r^2}{(m_1 + m_2)^2} \quad (132)$$

$$= (m_1 + m_2) \mathbf{V}^2 + \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \mathbf{v}_r^2 \quad (133)$$

$$= (m_1 + m_2) \mathbf{V}^2 + \mu \mathbf{v}_r^2 \quad (134)$$

が得られる。また、式(129), (130)から

$$\frac{\partial \mathbf{v}_1}{\partial \mathbf{V}} = 1, \quad \frac{\partial \mathbf{v}_1}{\partial \mathbf{v}_r} = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \quad (135)$$

$$\frac{\partial \mathbf{v}_2}{\partial \mathbf{V}} = 1, \quad \frac{\partial \mathbf{v}_2}{\partial \mathbf{v}_r} = -\frac{m_1}{m_1 + m_2} \quad (136)$$

となり, $(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2)$ と $(\mathbf{V}, \mathbf{v}_r)$ のあいだの Jacobian が,

$$J = \begin{vmatrix} 1 & \frac{m_2}{m_1 + m_2} \\ 1 & -\frac{m_1}{m_1 + m_2} \end{vmatrix} = -\frac{m_1}{m_1 + m_2} - \frac{m_2}{m_1 + m_2} = -1 \quad (137)$$

であるから,

$$d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 = |J| d\mathbf{V} d\mathbf{v}_r = d\mathbf{V} d\mathbf{v}_r \quad (138)$$

である。式(134), (138)を式(126)に代入して,

$$f(\mathbf{v}_1) f(\mathbf{v}_2) d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 = \left(\frac{m_1}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left(\frac{m_2}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{(m_1 + m_2) \mathbf{V}^2 + \mu \mathbf{v}_r^2}{2kT} \right] d\mathbf{V} d\mathbf{v}_r \quad (139)$$

$$= f(\mathbf{V}) f(\mathbf{v}_r) d\mathbf{V} d\mathbf{v}_r \quad (139)$$

が得られる。重心速度 (V_x, V_y, V_z) 空間の体積要素 $V^2 \sin \theta dV d\theta d\phi$ および相対速度 (v_{rx}, v_{ry}, v_{rz}) 空間の体積要素 $v_r^2 \sin \theta dv_r d\theta d\phi$ それぞれを θ, ϕ について積分したものを,

$$d\mathbf{V} = 4\pi V^2 dV \quad (140)$$

$$d\mathbf{v}_r = 4\pi v_r^2 dv_r \quad (141)$$

と書くと¹, 式(139)は,

$$f(\mathbf{V})f(\mathbf{v}_r)d\mathbf{V}d\mathbf{v}_r \quad (142)-1$$

$$= \left(\frac{m_1}{2\pi kT}\right)^{3/2} \left(\frac{m_2}{2\pi kT}\right)^{3/2} (4\pi)^2 V^2 v_r^2 \exp\left[-\frac{(m_1+m_2)V^2 + \mu v_r^2}{2kT}\right] dV d\mathbf{v}_r \quad (142)-2$$

$$= f(V)f(v_r)dVd\mathbf{v}_r \quad (142)-3$$

となる²。式(142)の中辺を見ただけでは、重心速さ分布関数 $f(V)$ と相対速さ分布関数 $f(v_r)$ を分離することはできないが、それぞれ分布関数は1に規格化されているから、重心速さ分布関数についての規格化

$$\int_0^\infty f(V)dV = 1 \quad (143)$$

を利用して,

$$\int_0^\infty f(V)f(v_r)dVd\mathbf{v}_r = f(v_r)d\mathbf{v}_r \int_0^\infty f(V)dV = f(v_r)d\mathbf{v}_r \quad (144)$$

から相対速さ分布関数を得ることができる。そこで、式(142)を V について積分し,

$$f(v_r)d\mathbf{v}_r = \int_0^\infty dV \left(\frac{m_1}{2\pi kT}\right)^{3/2} \left(\frac{m_2}{2\pi kT}\right)^{3/2} (4\pi)^2 V^2 v_r^2 \exp\left[-\frac{(m_1+m_2)V^2 + \mu v_r^2}{2kT}\right] d\mathbf{v}_r \quad (145)$$

$$= (4\pi)^2 \left(\frac{m_1}{2\pi kT}\right)^{3/2} \left(\frac{m_2}{2\pi kT}\right)^{3/2} v_r^2 \exp\left[-\frac{\mu v_r^2}{2kT}\right] d\mathbf{v}_r \int_0^\infty V^2 \exp\left[-\frac{(m_1+m_2)V^2}{2kT}\right] dV \quad (146)$$

積分公式

$$\int_0^\infty x^n \exp(-ax^2)dx = \frac{\Gamma[(n+1)/2]}{2a^{(n+1)/2}} \xrightarrow{n=2} \frac{\sqrt{\pi}}{4a^{3/2}} \quad (147)$$

を適用して得られる³($a = (m_1 + m_2)/(2kT)$),

$$\int_0^\infty V^2 \exp\left[-\frac{(m_1+m_2)V^2}{2kT}\right] dV = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \left[\frac{2kT}{m_1+m_2}\right]^{3/2} \quad (148)$$

を式(146)に代入して,

$$f(v_r)d\mathbf{v}_r = (4\pi)^2 \left(\frac{m_1}{2\pi kT}\right)^{3/2} \left(\frac{m_2}{2\pi kT}\right)^{3/2} v_r^2 \exp\left[-\frac{\mu v_r^2}{2kT}\right] d\mathbf{v}_r \frac{\sqrt{\pi}}{4} \left[\frac{2kT}{m_1+m_2}\right]^{3/2} \quad (149)$$

¹ $|\mathbf{dV}| \neq dV$ および $|\mathbf{dv}_r| \neq dv_r$ であることに注意する。

² $f(\mathbf{V}) \neq f(V)$ および $f(\mathbf{v}_r) \neq f(v_r)$ であることに注意する。

³ $\Gamma(n) = (n-1)\Gamma(n-1)$ であり (n は半整数も可), $\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$ である。

$$= 4\pi \left(\frac{m_1 m_2}{2\pi kT} \right)^{3/2} v_r^2 \exp\left(-\frac{\mu v_r^2}{2kT}\right) dv_r \left(\frac{1}{m_1 + m_2} \right)^{3/2} \quad (150)$$

$$= \left(\frac{\mu}{2kT} \right)^{3/2} \frac{4}{\sqrt{\pi}} v_r^2 \exp\left(-\frac{\mu v_r^2}{2kT}\right) dv_r \quad (151)$$

が得られる。この式は式(125)の Maxwell-Boltzmann 分布式とまったく同形である。したがって、注目分子および標的分子それぞれの速さ分布(Maxwell-Boltzmann 分布)と同様に、相対速さも Maxwell-Boltzmann 分布であることがわかる(ただし、質量は換算質量 μ である)。式(151)の分布関数で相対速さの期待値(平均値)を計算すると、

$$\int_0^{\infty} v_r f(v_r) dv_r = \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \quad (152)$$

となり(積分公式(式(147))を適用した), 式(103)が得られる。

文献

1. E. H. Kennard, *Kinetic Theory of Gases*, McGraw-Hill, New York, 1938. pp 101–113.
2. L. B. Loeb, *The Kinetic Theory of Gases*, 3rd ed., Dover, New York, 1961. pp 43–44, 95–103.
3. S. W. Benson, *The Foundation of Chemical Kinetics*, R. E. Krieger, Malabar, 1982. pp 142–153.

衝突頻度と平均自由行程

1987年 1月 20日 初版第1刷
2004年 7月 2日 第2版第6刷
2021年 7月 25日 第3版第9刷

著者 山崎 勝義
発行 漁火書店

検印 

印刷 ブルーコピー
製本 ホッチキス
